
In-situ Analyse und Wachstum photovoltaischer Absorber mit Bandlückengradienten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

von

Roland Mainz

eingereicht im
Fachbereich Physik der
Freien Universität Berlin

Berlin, Februar 2008

Arbeit eingereicht am: 15.2.2008
Tag der mündlichen Prüfung: 17.7.2008

1. Gutachterin: Prof. Dr. M.-Ch. Lux-Steiner
2. Gutachter: Prof. Dr. W. D. Brewer

Diese Arbeit wurde durchgeführt am Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH (jetzt Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie).

Kurzreferat

Gegenstand dieser Arbeit ist die Verbesserung des Photostroms von Dünnschichtsolarzellen durch Bandlückengradienten im Absorbermaterial. Dies wurde durch ein partielles Ersetzen von Indium in CuInS_2 -Absorbern durch Gallium in der Nähe des Rückkontaktes der Solarzelle erreicht. Das Gallium bewirkt eine Vergrößerung der Bandlücke im Absorber. Rekombinationsverluste am Rückkontakt konnten dadurch verringert und der Wirkungsgrad von ZnO/CdS/CuInS_2 -Solarzellen durch den Einbau von Gallium gesteigert werden.

$\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ -Absorberschichten mit $0 \leq \xi \leq 0,9$ wurden durch Erhitzen von metallischen Vorläuferschichten aus Kupfer, Indium und Gallium in Schwefelatmosphäre präpariert. Die Metalle der Vorläuferschichten wurden durch Kathodenzerstäubung auf dem Substrat abgeschieden. Der Syntheseprozess, bei dem die metallischen Phasen der Vorläuferschicht in die Chalkopyrit-Phase $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ umgewandelt werden, wurde erstmalig in-situ durch energiedispersive Röntgenbeugung (EDXRD) sowie mit in-situ Röntgenfluoreszenz-Messungen (XRF) mit polychromatischer Synchrotronstrahlung untersucht.

Durch die energiedispersive Röntgenbeugung wurde die Phasenbildung während der Syntheseprozesse untersucht. Es wird gezeigt, dass die $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ -Schicht aus einer homogenen $\text{Cu}_9(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ -Schicht wächst, die sich ab einer Temperatur von 400 K aus der Cu-Ga-In-Vorläuferschicht bildet. Diese Phase wurde erstmals in dieser Arbeit beobachtet und temperaturabhängig analysiert. Die Phase $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ wächst in Form einer inhomogenen Schicht, in der der Ga-Anteil ξ innerhalb der Schicht von $\xi = 0$ bis $\xi \approx 0,9$ variiert. Die Bildung der Ga-freien Phase mit $\xi = 0$ wird bei Temperaturen unterhalb von 600 K gegenüber der Bildung von Ga-reichen Phasen bevorzugt. Dadurch wird während des Aufheizens des Substrates eine Verringerung des In-Gehaltes in der $\text{Cu}_9(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ -Schicht verursacht. Dies hat eine kontinuierliche Verringerung des Gitterparameters der $\text{Cu}_9(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ -Struktur zur Folge. Es wird dargestellt, dass dieser Effekt zu Ablösungen der $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ -Schicht von der $\text{Cu}_9(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ -Schicht führt. Weiterhin wird gezeigt, dass dieser Effekt durch Anpassung des Schwefelpartialdrucks während der Aufheizphase des Substrates vermieden werden kann.

Um Galliumgradienten in einer $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ -Schicht während des Wachstums beobachten zu können, wurde in dieser Arbeit die Methode der Analyse der Phasenbildung durch EDXRD-Messungen durch die Kombination mit gleichzeitig gemessenen XRF-Signalen erweitert. Es wurde ein Modell zur Bestimmung von Tiefenverteilungen der Elemente, die während des Syntheseprozesses in der Schicht vorliegen, anhand gemessener XRF-Signale entwickelt. Dazu wurde ein numerischer Algorithmus zur Berechnung von Fluoreszenz-Signalen inhomogener Proben bei polychromatischer Anregung bis zur zweiten Ordnung entwickelt. Um für die Modellierungen die Freiheitsgrade der Tiefenverteilungen einzuschränken, wurden die Informationen aus den EDXRD-Messungen über die in der Probe vorliegenden Phasen für eine Parametrisierung des Verlaufs der Tiefenverteilungen verwendet.

Die Modellierung von Tiefenverteilungen durch die Kombination von Messdaten von in-situ EDXRD- und XRF-Messungen ist eine neue Methode Analyse von Syntheseprozessen. Sie ist eine gute Ausgangsbasis für weitere Verbesserungen von $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ - und $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen und anderer Materialsysteme durch die Kontrolle der Ausbildung von Konzentrationsgradienten während des Wachstumsprozesses von Absorberschichten.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Solarzellen aus CuInS_2 und $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$	5
1.1 Funktionsweise einer CuInS_2 -Solarzelle	5
1.2 Reduktion von Rekombination durch Gallium	8
2 Experimentelle Grundlagen der in-situ EDXRD	13
2.1 Experimenteller Aufbau	14
2.1.1 Sulfurierungs-Kammer	14
2.1.2 Synchrotronstrahlung	15
2.2 Bestimmung der Kristallstruktur durch Röntgenbeugung	16
2.3 Linienform der Bragg-Reflexe	18
2.3.1 Ursachen für asymmetrische Linienform von $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ -Reflexen	20
2.3.2 Geometriebedingte Fehler beim Bestimmen der Gitterebenenabstände	20
3 In-situ EDXRD-Analyse der Synthese von $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$-Schichten	23
3.1 Wachstumsmodelle	23
3.1.1 CuInS_2 -Synthese	24
3.1.2 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ -Synthese	24
3.2 Verbindungen im Cu-In-Ga-S-System	25
3.3 Vorläuferschichten für die Syntheseprozesse	27
3.4 Substrat- und Schwefelquellentemperatur während der Syntheseprozesse	28
3.5 Phasenbildung bei der Synthese von CuInS_2 -Schichten	28
3.5.1 Sulfurisierung mit verzögertem Schwefelangebot	30
3.5.2 Sulfurisierung mit konstantem Schwefelangebot	33
3.5.3 Zusammenfassung	36
3.6 Phasenbildung bei der Synthese von CuGaS_2 -Schichten	37
3.6.1 Sulfurisierung mit verzögertem Schwefelangebot	37
3.6.2 Sulfurisierung mit konstantem Schwefelangebot	43
3.6.3 Zusammenfassung	44
3.7 Phasenbildung bei der Synthese von $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ -Schichten	45
3.7.1 Erhitzen einer Cu-Ga/In-Schicht ohne Schwefel	45
3.7.2 Sulfurisierung mit konstantem Schwefelangebot	52
3.7.3 Sulfurisierung mit verzögertem Schwefelangebot	61
3.7.4 Zusammenfassung	69
4 In-situ Analyse von Tiefenverteilungen	71
4.1 Physikalische Grundlagen der Röntgenfluoreszenz	71
4.2 Spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung	75
4.3 Berechnung der Fluoreszenz-Intensität	77

4.3.1	Einfache Fluoreszenz	78
4.3.2	Zweifache Fluoreszenz	81
4.3.2.1	Relativer Beitrag durch zweifache Fluoreszenz	85
4.4	Parametrisierung der Tiefenverteilungen	87
4.4.1	Einschränkung der Freiheitsgrade	88
4.4.2	Schichten mit Kompositionsgradienten	93
4.4.2.1	Zwei-Phasen-Mischungsmodell	93
4.4.2.2	Einfluss eines Galliumgradienten in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ auf die Fluoreszenz-Signale	97
4.4.2.3	Festlegung des Gradienten durch die Messung	99
4.4.2.4	Zuverlässigkeit der Ergebnisse	100
4.4.2.5	Drei-Phasen-Mischungsmodell	101
4.4.3	Einfluss von unebenen Grenzflächen auf die Fluoreszenz-Signale	107
5	Modellierung von Tiefenverteilungen während der $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$-Synthese	113
5.1	Tiefenverteilungen während der CuInS_2 -Synthese	113
5.1.1	Einfluss der Mischung der Phasen auf die Fluoreszenz-Signale	117
5.1.2	Diskussion der Ergebnisse	117
5.2	Tiefenverteilungen während der $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ -Synthese	120
5.2.1	Einfluss der Mischung der Phasen auf die Fluoreszenz-Signale	124
5.2.2	Diskussion der Ergebnisse	127
6	Photovoltaische Ergebnisse für $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$-Solarzellen	129
	Zusammenfassung und Ausblick	133
A	Experimentelle Details der Synchrotron-Experimente	137
A.1	Strahlungs-Quelle	137
A.2	Messung der Signale	137
A.2.1	Zeitliche Auflösung und Rauschen	137
A.2.2	Linienform der Fluoreszenz-Signale	138
A.2.3	Bestimmung der Intensität der Fluoreszenz-Signale	138
A.3	Detektor	140
A.3.1	Energie-Kalibrierung des Detektors	140
A.3.2	Winkel-Kalibrierung	141
A.3.3	Detektor-Effizienz	141
B	Ergänzungen zur Röntgenfluoreszenz	143
B.1	Herleitung der einfachen Fluoreszenz einer homogenen Schicht	143
B.2	Herleitung der zweifachen Fluoreszenz einer homogenen Schicht	145
B.2.1	Fehler durch Begrenzung des aktiven Volumens	147
B.3	Ergänzungen zur Parametrisierung der Tiefenverteilungen	148
C	Literaturdaten der beobachteten Phasen	151
D	Ergänzungen	157
D.1	Tiefenaufgelöste REM-EDX-Messung an einer $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ -Zelle	157
D.2	Eingangsdaten für Simulation der Quantenausbeuten	158
	Literaturverzeichnis	159

Einleitung

Für Dünnschichtsolarzellen werden Halbleiter verwendet, die einen hohen Absorptionskoeffizienten aufweisen. Dies ist für Chalkopyrite (I-III-VI₂-Verbindungshalbleiter) der Fall, die als Absorbermaterial in Solarzellen zum Einsatz kommen. Aufgrund des hohen Absorptionsgrades von Sonnenlicht im Absorbermaterial der Solarzelle, reichen im Vergleich zu Solarzellen aus kristallinem Silizium (mit einer Schichtdicke von 200 μm) schon sehr kleine Schichtdicken von unter 2 μm aus, um das eindringende Licht fast vollständig zu absorbieren. Wegen der geringen Schichtdicke legen die Ladungsträger nur kurze Strecken in der Absorberschicht zurück, so dass die Lebensdauer von Minoritätsladungsträgern einen weniger kritischen Einfluss auf den Wirkungsgrad von Dünnschichtsolarzellen hat, als dies bei Solarzellen aus kristallinem Silizium der Fall ist. (Aus diesem Grund müssen effiziente Dünnschichtsolarzellen, im Gegensatz zu Solarzellen aus kristallinem Silizium, nicht unter hochreinen Bedingungen gefertigt werden.)

Die Synthese von CuInS₂-Dünnschichten kann in einem, im Vergleich zu anderen Herstellungsverfahren, schnellen und kostengünstigen thermischen Prozess realisiert werden. Hierbei werden die Elemente Kupfer und Indium durch Kathodenzerstäubung (auch *Sputtern*) auf ein mit Molybdän beschichtetes Glassubstrat aufgetragen. Diese metallische Vorläuferschicht wird anschließend zusammen mit elementarem Schwefel erhitzt. Der geringere Kostenfaktor dieses Verfahrens macht Solarzellen auf Basis von CuInS₂ interessant für die industrielle Fertigung [Meyer et al., 2006], obwohl der bis jetzt maximal erreichte Wirkungsgrad von ca. 11,4% [Siemer et al., 2001] weit von dem theoretisch möglichen Wirkungsgrad von ca. 30% [Henry, 1980, Werner et al., 2005] entfernt ist.

Ziel dieser Arbeit ist die Verbesserung des Wirkungsgrades von Solarzellen auf der Basis von Absorberschichten, die nach dem genannten Verfahren präpariert werden und in denen Indium der CuInS₂-Schicht teilweise durch Gallium ersetzt wird. CuInS₂ ist ein p-leitender Verbindungshalbleiter mit einer direkten Bandlücke von 1,5 eV. Anders als bei Solarzellen aus kristallinem Silizium wird der p-n-Übergang von CuInS₂-Solarzellen durch Schichten mit unterschiedlichen Bandlücken gebildet. Eine Fensterschicht aus ZnO mit einer Bandlücke von 3,3 eV dient in CuInS₂-Solarzellen als der n-leitende Teil des p-n-Übergangs. (Zwischen CuInS₂ und ZnO wird zur Bandanpassung zwischen den Halbleitern noch eine Pufferschicht aus CdS mit einer Bandlücke von 2,4 eV abgeschieden.) Die Besetzung der Zustände im Valenz- und Leitungsband eines Halbleiters unter Beleuchtung können näherungsweise durch zwei verschiedene Quasi-Fermiverteilungen beschrieben werden. Die effektive treibende Kraft, die die Ladungsträger in Halbleitern antreibt, ist proportional zum Gradienten des Quasi-Ferminiveaus der Elektronen im Leitungsband und der Löcher im Valenzband. In einer Solarzelle entsteht eine Spannung dadurch, dass Elektronen und Löcher durch die unterschiedlichen Gradienten in entgegengesetzte Richtung beschleunigt werden. In der Nähe des metallischen Rückkontaktes werden Elektronen und Löcher dagegen beide in Richtung Rückkontakt beschleunigt, wo sie dann rekombinieren. Diese Ladungsträger tragen daher nicht zur Effizienz der Solarzelle bei. Der Verlust kann dadurch reduziert werden, dass die Dichte der Minoritätsladungsträger - im p-Leiter CuInS₂ die Elektronen - in der Nähe des Rückkontaktes verringert wird. Dies kann durch eine Vergrößerung der Bandlücke erreicht werden. Die Bandlücke von CuInS₂ erhöht sich,

wenn das Indium dieser Phase durch Gallium ersetzt wird. Die resultierende Phase wird mit $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ bezeichnet. Ein Gradient im Galliumgehalt in einer $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ -Schicht führt demnach zu einem Gradienten der Bandlücke und eine Reduzierung der Elektronendichte am Rückkontakt kann durch eine erhöhte Galliumkonzentration im $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ -Absorber in der Nähe des Rückkontaktes erreicht werden. Andere Autoren haben bereits gezeigt, dass der Wirkungsgrad von Solarzellen auf der Basis von CuInS_2 durch den Einbau von Gallium auf über 12% verbessert werden kann [Kaigawa et al., 2002]. Sie haben jedoch für die Präparation von $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ Verfahren verwendet, die für eine kosteneffiziente Fertigung nicht geeignet sind. In dieser Arbeit werden daher Wachstumsprozesse von $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ während der Sulfurisierung von metallischen Vorläuferschichten untersucht.

Die Syntheseprozesse, bei denen die metallischen Phasen von Cu-In-Ga-Vorläuferschichten in die Chalkopyrit-Phase $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ umgewandelt werden, wird in dieser Arbeit in-situ durch energiedispersive Röntgenbeugung (EDXRD) sowie mit in-situ Röntgenfluoreszenz-Messungen (XRF) untersucht. Die Methode der in-situ EDXRD wurde gewählt, da diese Methode durch die Nutzung von polychromatischer Synchrotronstrahlung eine hohe zeitliche Auflösung der Phaseninformation ermöglicht. Erstmals wurden in dieser Arbeit auch Tiefenverteilungen der Elemente in der Probe während der Sulfurisierung von Cu-In und Cu-In-Ga-Vorläuferschichten in-situ bestimmt. Die Tiefenverteilungen der Elemente Kupfer, Indium, Gallium und Schwefel werden durch die Kombination von Messdaten von EDXRD- und XRF-Messungen und durch die Berechnung von Fluoreszenz-Signalen durch eine in dieser Arbeit entwickelten Methode modelliert.

In **Kapitel 1** wird der prinzipielle Effekt einer Erhöhung der Bandlücke einer $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ -Absorberschicht am Rückkontakt auf den Photostrom einer Solarzelle dargestellt. Daraus ergibt sich die Motivation für die Untersuchungen von Syntheseprozessen von $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ -Schichten mit Galliumgradienten.

In **Kapitel 2** wird der experimentelle Aufbau beschrieben, mit dem die EDXRD- und XRF-Messungen am Hamburger Synchrotron Labor (Hasylab) durchgeführt wurden. Es wird das Prinzip der Methode der energiedispersiven Röntgenbeugung erläutert und die Genauigkeit der Messmethode betrachtet.

In **Kapitel 3** werden Ergebnisse von EDXRD-Messungen gezeigt, durch die die Phasenbildungen bei verschiedenen Syntheseprozessen untersucht wurden. Zunächst werden Syntheseprozesse von CuInS_2 und CuGaS_2 gezeigt. Anschließend wird die Phasenbildung beim Erhitzen von Vorläuferschichten aus Kupfer, Indium und Gallium ohne Schwefel betrachtet und schließlich die Synthese von $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ -Schichten dargestellt und diskutiert. Bei allen Sulfurisierungsprozessen wird der Einfluss des Schwefelangebotes während des Aufheizens der Substrate untersucht.

In **Kapitel 4** wird die Berechnung der Intensität von Fluoreszenz-Signalen inhomogener Proben bei polychromatischer Anregung bis zur zweiten Ordnung entwickelt. Es wird erläutert, wie die Rechnungen numerisch umgesetzt wurden. Es wird anschließend eine Methode zur Modellierung von Tiefenverteilungen von einzelnen Elementen anhand gemessener XRF-Signale entwickelt.

In **Kapitel 5** werden Ergebnisse aus den Modellierungen der Tiefenverteilungen von Kupfer, Indium und Schwefel während der Synthese einer CuInS_2 -Schicht und von Kupfer, Indium, Gallium und Schwefel während der Synthese einer $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ -Schicht dargestellt

und diskutiert. Es wird die Ausbildung eines Galliumgradienten während des Wachstums einer $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{S}_2$ -Schicht beobachtet.

In **Kapitel 6** wird gezeigt, dass der Photostrom und damit der Wirkungsgrad von CuInS_2 -Solarzellen durch das Ersetzen von Indium durch Gallium in der Nähe des Rückkontaktes gesteigert werden konnte.

Kapitel 1

Solarzellen aus CuInS_2 und $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$

Schwerpunkt dieser Arbeit ist die in-situ Analyse von Wachstumsprozessen während der Synthese von $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ -Absorberschichten mit Galliumgradienten für Dünnschicht-Solarzellen. In diesem Kapitel wird eine kurze Darstellung der Funktionsweise von Solarzellen auf der Basis der p-leitenden I-III-VI₂-Verbindungshalbleiter CuInS_2 und $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ gegeben, aus der sich die Motivation für die Untersuchungen der Syntheseprozesse ableitet. Es wird zuerst eine kurze Einführung in die Eigenschaften von Dünnschicht-Solarzellen auf der Basis von CuInS_2 gegeben, anschließend wird der Effekt eines teilweisen Austausches von Indium durch Gallium in den CuInS_2 -Absorberschichten auf die Bandlücke des Chalkopyrits und auf die Eigenschaften der Solarzelle untersucht.

1.1 Funktionsweise einer CuInS_2 -Solarzelle

CuInS_2 ist ein p-Halbleiter mit einer Bandlücke von 1,5 eV [Shay et al., 1972]. Der n-Teil der Solarzelle besteht üblicherweise aus ZnO. Zwischen CuInS_2 - und ZnO-Schicht wird noch eine Pufferschicht aus CdS aufgebracht. Sie dient einer verbesserten Bandanpassung zwischen Chalkopyrit und ZnO. In Abbildung 1.1 a) ist schematisch der Aufbau einer $\text{CuInS}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -Solarzelle abgebildet. In Abbildung 1.1 b) ist das Banddiagramm einer $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInS}_2$ -Solarzelle zu sehen. Das Licht trifft auf der ZnO-Seite auf die Solarzelle auf und dringt je nach Wellenlänge unterschiedlich weit in die Probe ein. Abgeschwächt wird das Licht in der Solarzelle aufgrund von Absorption der Photonen durch Elektronen im Valenzband, die dadurch in das Leitungsband angeregt werden. Im ZnO ist dazu mindestens eine Energie von 3,3 eV (der Bandlücke von ZnO) erforderlich. Photonen mit einer solchen Energie werden in der 0,5 μm dicken ZnO-Schicht nahezu vollständig absorbiert. Photonen unterhalb dieser Energie durchdringen die ZnO-Schicht und werden teilweise in der dünnen CdS-Schicht (0,05 μm) mit einer Bandlücke von 2,4 eV und größtenteils in der 2 μm dicken CuInS_2 -Schicht mit einer Bandlücke von 1,5 eV absorbiert. Unterhalb der Energielücke von CuInS_2 werden Photonen nicht mehr durch Anregung von Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband absorbiert.

Die Absorption in einem Halbleiter ist oberhalb der Energielücke proportional zur kombinierten Zustandsdichte der erlaubten Zustände in Valenz- und Leitungsband. Damit kann für Energien nahe der ersten direkten Bandlücke E_g eines direkten Halbleiters wie CuInS_2 der Absorptionskoeffizient als Funktion der Photonenenergie $h\nu$ näherungsweise durch die Relation

$$\alpha(h\nu) = \frac{A}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_g} \quad \text{mit } h\nu > E_g \quad (1.1)$$

ausgedrückt werden. Die Konstante A liegt für CuInS_2 in der Größenordnung von $10^5 \text{ eV}^{1/2} \text{ cm}^{-1}$ [Neumann et al., 1981].

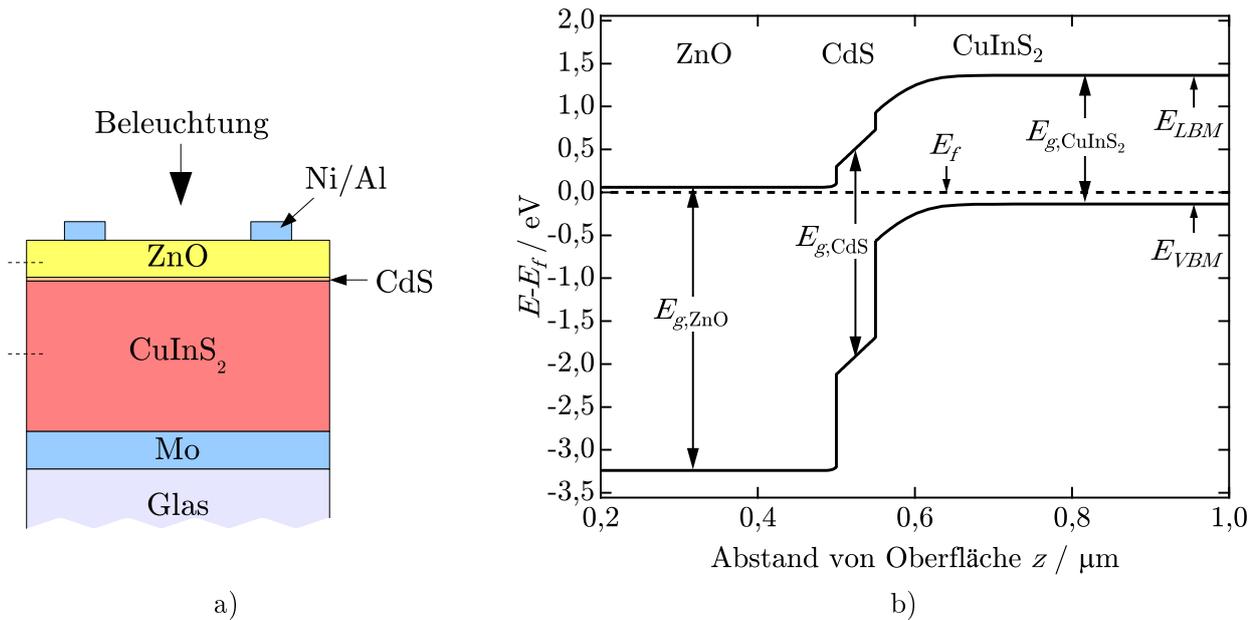


Abbildung 1.1: a) Struktur einer $\text{CuInS}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -Solarzelle. b) Ausschnitt des Banddiagramms einer $\text{CuInS}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -Solarzelle. Es bezeichnet: E_g - Bandlücke, E_f - Fermienergie, E_{LBM} - Leitungsbandminimum, E_{VBM} - Valenzbandmaximum. Der gezeigte Bereich ist in a) durch gestrichelte Linien markiert.

Die Absorption von Photonen durch die Anregung von Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband führt zu einer Generation von Ladungsträgern - Elektronen im Leitungsband und Löcher im Valenzband. Die generierten Ladungsträger können anschließend wieder rekombinieren. Auf die Rekombination wird später weiter eingegangen. Zunächst werden die Ströme der Ladungsträger in den Bändern betrachtet. Die Generation der Ladungsträger führt zu einer Erhöhung der Löcherkonzentration im Valenzband und der Elektronenkonzentration im Leitungsband. Obwohl der Halbleiter dann nicht mehr im thermischen Gleichgewicht ist, können die Verteilungen der Elektronen im Leitungsband und die Löcher im Valenzband näherungsweise durch Quasi-Fermiverteilungen beschrieben werden, wenn die Thermalisierung der Ladungsträger im Band schnell im Vergleich zu Generation und Rekombination abläuft. Die Ladungsträger in den Bändern befinden sich dann in einem Quasi-Gleichgewichtszustand. Die Verteilung der Elektronen im Leitungsband kann dann beschrieben werden durch

$$f_n(E_n) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_n - E_{f,n}}{kT}\right) + 1}. \quad (1.2)$$

E_n ist die Energie der Elektronen, $E_{f,n}$ das Quasi-Fermienergielevel der Elektronen im Leitungsband und k die Boltzmannkonstante. Mit dieser Verteilung erhält man die Dichte der Elektronen im Leitungsband aus dem Integral des Produktes aus Quasi-Fermiverteilung und der Zustandsdichte der Elektronen über der Energie oberhalb des Leitungsbandes. Dieses Integral lässt sich analytisch jedoch nicht lösen. Die Dichte der Elektronen n im Leitungsband kann aber näherungsweise ausgedrückt werden durch die Relation (hier in Abhängigkeit von der Tiefe z des Halbleiters):

$$n(z) = N_L \exp\left(-\frac{E_{LBM}(z) - E_{f,n}(z)}{kT}\right). \quad (1.3)$$

Dies ist eine Näherung, die umso besser gilt, je größer die Differenz zwischen Quasi-Fermienergielevel

und dem Minimum des Leitungsbandes E_{LBM} ist. N_C ist die effektive Zustandsdichte der Elektronen im Leitungsband. Sie liegt für CuInS₂ in der Größenordnung von 10^{19} cm^{-3} . Analog zu Gleichung (1.3) wird die Dichte der Löcher im Valenzband durch ein Quasi-Ferminiveau ($E_{f,h}$) beschrieben.

Die Quasi-Ferminiveaus setzen sich zusammen aus chemischem und elektrischem Potential. Da sowohl das chemische Potential als auch das elektrische Potential der Elektronen im Halbleiter an die Anzahl der Teilchen gekoppelt ist, können die Wirkungen von Gradienten dieser beiden Potentiale nicht getrennt voneinander betrachtet werden. Für die effektive Beschleunigung der Ladungsträger in den Bändern sind daher nur die Gradienten der Quasi-Ferminiveaus von Bedeutung. (Eine gründliche Herleitung dieser Tatsache wird in [Würfel, 2000] durchgeführt.) Ein Gradient im Quasi-Ferminiveau bewirkt eine Beschleunigung der Elektronen im Leitungsband bzw. der Löcher im Valenzband. Dies führt zu einem Strom der Ladungsträger:

$$\begin{aligned} j_n(z) &= \mu_n n(z) \cdot \nabla E_{f,n}(z) \\ j_h(z) &= \mu_h p(z) \cdot \nabla E_{f,h}(z). \end{aligned} \quad (1.4)$$

Hierin sind μ_n und μ_h die Beweglichkeiten der Elektronen und Löcher und n und p die Elektronen- und Löcherdichte.

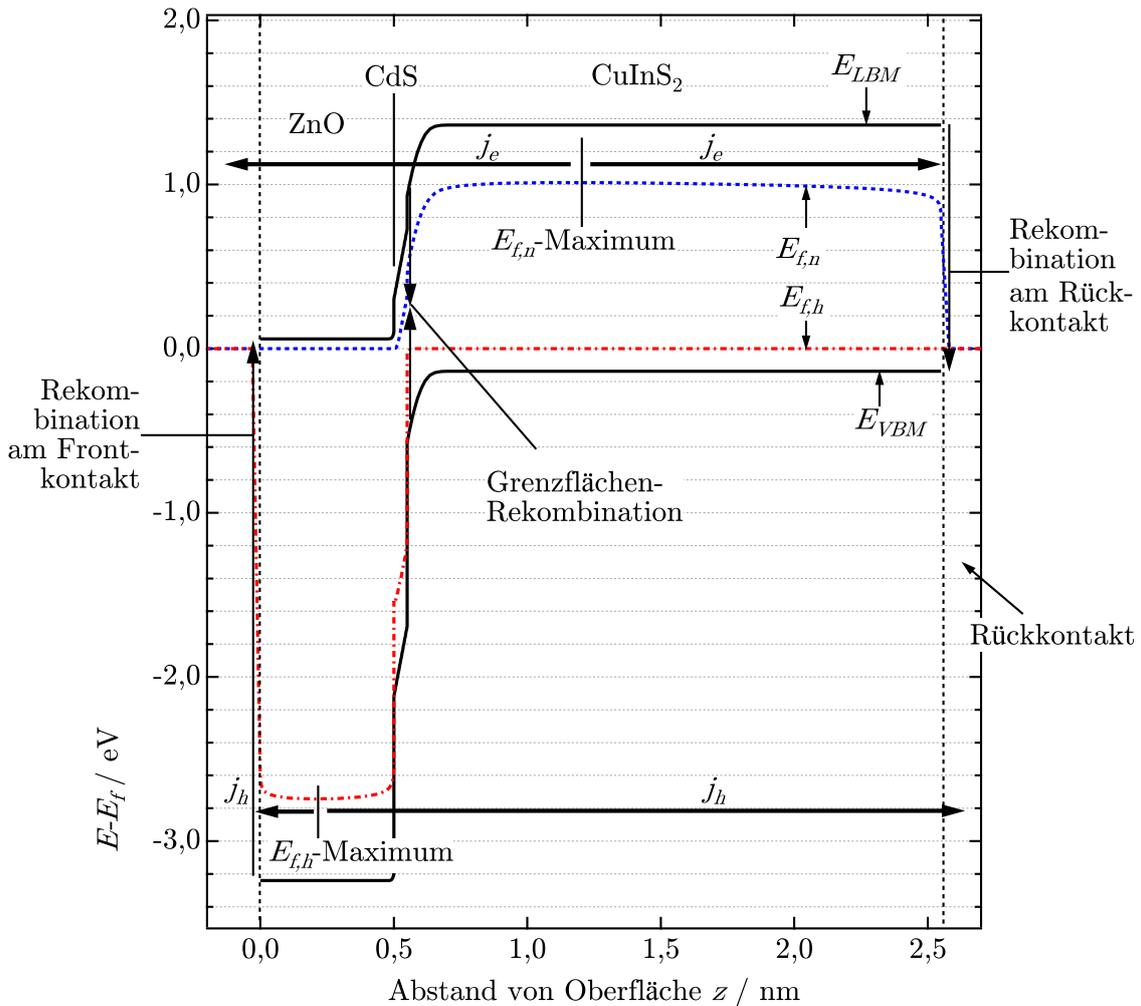


Abbildung 1.2: Banddiagramm einer CuInS₂/CdS/ZnO-Solarzelle unter Beleuchtung. Der Verlauf der Bänder und Quasi-Ferminiveaus wurde mit dem Simulationsprogramm SCAPS gerechnet [Burgelman et al., 2000]. Die Eingangsdaten für die Rechnung finden sich in Tabelle D.1 im Anhang.

In Abbildung 1.2 ist das Banddiagramm einer $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInS}_2$ -Solarzelle unter Beleuchtung zu sehen. Dort sind die Quasi-Ferminiveaus der Elektronen im Leitungsband ($E_{f,n}$) und der Löcher im Valenzband ($E_{f,h}$) eingezeichnet. (Die Skala wurde im Vergleich zu Abb. 1.1 gestreckt.) In der Abbildung ist zu sehen, dass die Quasi-Ferminiveaus in der beleuchteten $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInS}_2$ -Solarzelle starke Gradienten aufweisen. Dies hat nach Gleichung (1.4) Ströme des Ladungsträgers in den Bändern zur Folge. Dabei werden die Elektronen hin zu niedrigeren Werten des Quasi-Ferminiveaus der Elektronen ($E_{f,n}$) beschleunigt und die Löcher hin zu (in der Abbildung) höheren Werten des Quasi-Ferminiveaus der Löcher ($E_{f,h}$). Aus diesem Grund werden beim gezeigten Verlauf der Quasi-Ferminiveaus die Elektronen und Löcher am Übergang zwischen ZnO und CuInS_2 in entgegengesetzte Richtung beschleunigt. Dadurch entsteht, aufgrund der unterschiedlichen Ladung der Elektronen und Löcher, ein Gesamt Ladungsstrom durch die Solarzelle. Dies ist der Photostrom, der durch Beleuchtung der Solarzelle generiert wird.

Der erreichte Photostrom wird limitiert durch Verluste, die durch Rekombination der Ladungsträger entstehen. Dabei kann zwischen verschiedenen Rekombinationen unterschieden werden. Zum einen gibt es die strahlende Rekombination, die in jedem beleuchteten Halbleiter stattfindet und nicht vermieden werden kann. (Die strahlende Rekombination ist eine spontane Emission, die durch virtuelle Photonen von Vakuumfluktuationen stimuliert wird [Walther, 2004].) Eine wichtige Rolle spielen Rekombinationen an der Grenzfläche zwischen den Schichten, da hier aufgrund von Übergängen zwischen verschiedenen Kristallstrukturen eine hohe Dichte an Defekten zu finden ist. Diese Rekombinationsverluste werden in dieser Arbeit jedoch nicht betrachtet.

Des Weiteren gibt es eine Rekombination über Störstellen im Halbleitermaterial. Diese Verluste spielen vor allem dann eine Rolle, wenn die Ladungsträger tief im Inneren des Absorbers generiert werden und so eine lange Lebensdauer der Ladungsträger notwendig ist, damit diese den pn-Übergang erreichen können. Die Beschleunigung, die auf die Elektronen im Leitungsband wirkt, ist, wie zuvor erwähnt, proportional zum Gradienten des Quasi-Ferminiveaus der Elektronen ($\nabla E_{f,n}$). In Abbildung 1.2 ist zu sehen, dass der Gradient des Quasi-Ferminiveaus der Elektronen mit zunehmendem Abstand vom pn-Übergang abnimmt. Das heißt, dass mit zunehmendem Abstand der Elektronen vom pn-Übergang auch die Beschleunigung der Elektronen in Richtung pn-Übergang abnimmt und so die Zeitdauer zwischen Generation und Erreichen des Übergangs überproportional zum Abstand zunimmt. Damit wiederum nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, dass das Elektron vor Erreichen des pn-Übergangs mit einem Loch im p-Leiter rekombiniert.

Das Quasi-Ferminiveau der Elektronen hat zwischen pn-Übergang und Rückkontakt ein Maximum. Elektronen, die zwischen pn-Übergang und diesem Maximum generiert werden, erfahren eine Beschleunigung in Richtung pn-Übergang. Überquert ein Elektron den pn-Übergang ohne am Übergang zu rekombinieren, trägt es zum Photostrom der Solarzelle bei.

Elektronen, die zwischen Maximum und Rückkontakt generiert werden, erfahren dagegen aufgrund des negativen Gradienten des Quasi-Ferminiveaus der Elektronen eine Beschleunigung in Richtung Rückkontakt. Diese Elektronen tragen nicht zum Photostrom der Solarzelle bei, sondern rekombinieren mit Löchern am Rückkontakt. Eine Reduktion dieses Stroms der Elektronen zum Rückkontakt steigert also den Photostrom der Solarzelle. Dieser Effekt wird im nächsten Abschnitt näher betrachtet.

1.2 Reduktion von Rekombination durch Gallium

Nach Gleichung (1.4) ist der Strom der Elektronen im Leitungsband proportional zum Produkt aus Elektronendichte n und dem Gradienten des Quasi-Ferminiveaus der Elektronen.

Eine Reduktion des Stromes zum Rückkontakt kann demnach durch Verringerung der Elektronenkonzentration n erreicht werden. Die Elektronendichte verringert sich nach Gleichung (1.3) mit zunehmendem Abstand zwischen Leitungsbandminimum (E_{LBM}) und Quasi-Ferminiveau ($E_{f,n}$) der Elektronen. Eine Anhebung des Leitungsbandes in der Nähe des Rückkontaktes führt also zu einer Reduktion der Elektronenkonzentration im Leitungsband im Bereich des negativen Gradienten des Quasi-Ferminiveaus. In Abbildung 1.3 ist dieser Effekt anhand von zwei simulierten Banddiagrammen einer ZnO/CdS/CuInS₂-Solarzelle und einer ZnO/CdS/Cu(In, Ga)S₂-Solarzelle dargestellt. Abbildung 1.3 a) ist ein Ausschnitt aus Abbildung 1.2. Wie zu sehen ist, bewirkt die Anhebung des Leitungsbandes auch eine Anhebung des Quasi-Ferminiveaus der Elektronen im Leitungsband. Dadurch wird das Maximum des Quasi-Ferminiveaus weiter zum Rückkontakt verschoben. Diese beiden Effekte bewirken eine Reduktion des Elektronenstromes zum Rückkontakt und damit den Ladungsträgerverlust durch Rekombination am Rückkontakt. Gleichzeitig wird die Beschleunigung der Ladungsträger zum pn-Übergang im Absorbermaterial erhöht. Als Konsequenz ist zu erwarten, dass durch die Erhöhung des Leitungsbandes am Rückkontakt eine Verbesserung des Photostromes der Solarzelle erreicht werden kann.

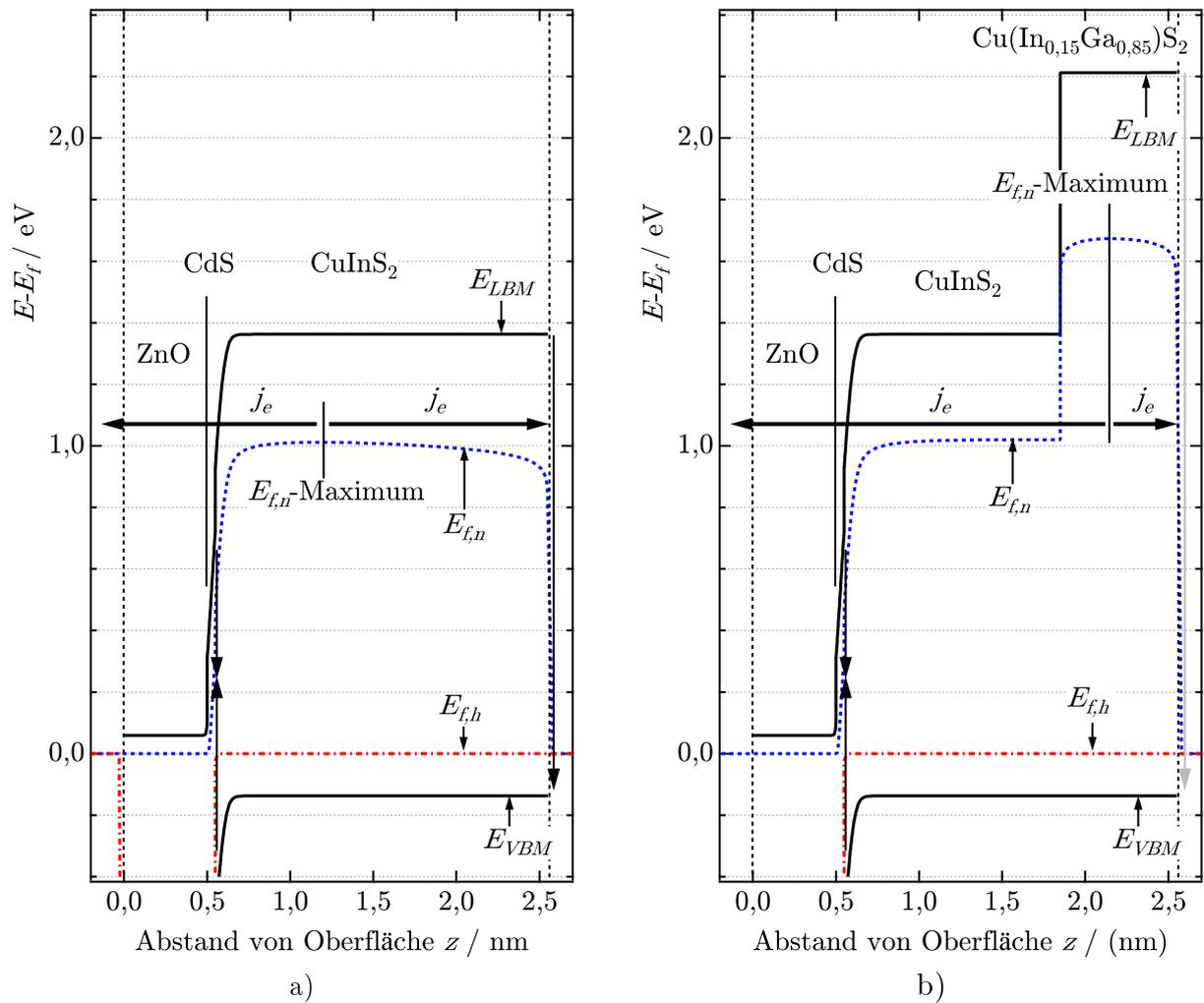


Abbildung 1.3: Banddiagramm einer a) ZnO/CdS/CuInS₂-Solarzelle und b) ZnO/CdS/Cu(In, Ga)S₂-Solarzelle unter Beleuchtung. Der Verlauf der Bänder und Quasi-Ferminiveaus wurde mit dem Simulationsprogramm SCAPS gerechnet [Burgelman et al., 2000]. Die Eingangsdaten für die Rechnung finden sich in Tabelle D.1. im Anhang.

Offset der Bänder

In $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInS}_2$ -Solarzellen lässt sich eine Vergrößerung der Bandlücke durch ein teilweises Ersetzen von Indium durch Gallium erreichen. Ein sprunghafter Anstieg der Bandlücke, wie er im Banddiagramm in Abbildung 1.3 b) zu sehen ist, führt zu einem Offset der Bänder - im Leitungsband oder im Valenzband oder in beiden Bändern. Wie dieser Offset im Falle eines Übergangs von CuInS_2 zu $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{S}_2$ genau aussieht, ist aus der Literatur nicht bekannt. In Abbildung 1.3 b) wurde ein Offset nur im Leitungsband angenommen.

Nimmt man dagegen ein Offset im Valenzband an, so entsteht eine Raumladungszone im Absorber mit einer Barriere im Valenzband, an der unter Beleuchtung eine Spannung abfällt. Diese ist proportional zur Offset-Höhe. Bei zunehmender angelegter Spannung verringert sich die Höhe der Barriere, so dass sich die Spannung, die an ihr abfällt, ebenfalls verringert. Das Abfallen einer Spannung an der Barriere hat einen negativen Effekt auf die photovoltaischen Eigenschaften, da sie die Spannung der Solarzelle reduziert. Die Eigenschaften dieser Barriere können wie beim Schottkey-Kontakt durch eine Diode beschrieben werden. Ohne an dieser Stelle im Detail darauf einzugehen, sei erwähnt, dass auch das Verhalten einer Solarzelle untersucht wurde, die wie das Beispiel aus Abbildung 1.3 b) einen sprunghaften Anstieg der Bandlücke Richtung Rückseite der Absorberschicht hat, jedoch mit einem Band-Offset im Valenzband statt im Leitungsband. Der Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie, der für so eine Solarzelle numerisch simuliert wurde, konnte mit einem analytischen Modell mit zwei in Reihe geschalteten Dioden - eine für den pn-Übergang, die andere für den Offset im Absorber - sehr genau angenähert werden, widerspricht aber den in dieser Arbeit gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien.

Quantenausbeute

Um den Einfluss von Bandverläufen auf den Photostrom zu untersuchen, kann der Photostrom in Abhängigkeit der Wellenlänge der auf die Solarzelle auftreffenden Strahlung gemessen werden. Die Anzahl der Elektronen, die zum Photostrom beitragen, geteilt durch die Photonen, die auf die Solarzelle auftreffen, bildet die spektrale externe Quantenausbeute. Sie ist gegeben durch

$$EQE(\lambda) = \frac{1}{q} \cdot \frac{j_{sc}(\lambda)}{n_\gamma(\lambda)}. \quad (1.5)$$

$j_{sc}(\lambda)$ ist der Kurzschluss-Strom, der in Abhängigkeit der Wellenlänge der auftreffenden Strahlung gemessen wird. $n_\gamma(\lambda)$ ist die Stromdichte der auftreffenden Photonen. Der Photostrom ist im Fall verschwindender äußerer Spannung gleich dem Kurzschluss-Strom. Dieser kann für die Anregung durch monochromatisches Licht durch die folgende Gleichung unter Berücksichtigung von wellenlängenabhängiger Generation $G(\lambda)$ und Reflexion $r(\lambda)$ ausgedrückt werden:

$$j_{sc}(\lambda) = q \int_0^d n_\gamma(\lambda) [1 - r(\lambda)] G(\lambda) \eta_c(z) dz. \quad (1.6)$$

Hier ist d die Dicke des Absorbers und $\eta_c(\lambda)$ ist die Effizienz der Sammlung der generierten Ladungsträger. Wellenlängenabhängige Kurzschluss-Ströme können unter Berücksichtigung von Generation, Rekombination und Beweglichkeit der Ladungsträger in den Bändern numerisch modelliert werden. Dabei muss die Kontinuitätsgleichung erfüllt werden, die verlangt, dass die Zunahme der Elektronendichte pro Zeit an einem Ort (z) gleich ist der Rate $G_i(z)$, mit der Elektronen an diesem Ort generiert werden, abzüglich der Rate $R_i(z)$, mit der Elektronen an diesem Ort rekombinieren und abzüglich der Elektronen, die in der Summe diesen Ort verlassen:

$$\frac{\partial n_i(z)}{\partial t} = G_i(z) - R_i(z) - \nabla j_i(z). \quad (1.7)$$

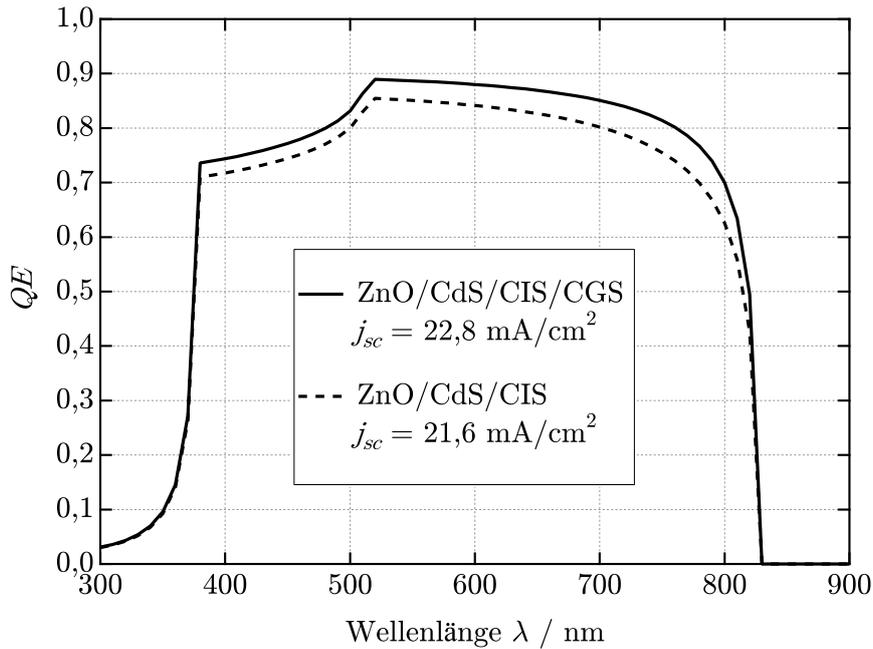


Abbildung 1.4: Quantenausbeuten, die mit dem Simulationsprogramm SCAPS berechnet wurden. Die Eingangsdaten für die Rechnung finden sich in Tabelle D.1 im Anhang.

Dabei steht i für die Elektronen im Leitungsband oder für die Löcher im Valenzband. Mit dem Simulations-Programm SCAPS [Burgelman et al., 2000] wurde die spektrale Quantenausbeute für die beiden Bandverläufe in Abbildung 1.3 a) und b) berechnet. Die Ergebnisse sind gemeinsam in Abbildung 1.4 über der Wellenlänge aufgetragen. Daraus ist zu sehen, dass eine Erhöhung der Bandlücke mit einem Offset im Leitungsband die Quantenausbeute über den gesamten Bereich der Empfindlichkeit der Solarzelle verbessern kann. Insbesondere für große Wellenlängen kann eine Steigerung der Quantenausbeute erzielt werden. Dies kann anschaulich dadurch erklärt werden, dass Strahlung mit einer Energie knapp oberhalb der Bandlücke - also mit Wellenlängen knapp unterhalb von ca. 830 nm - im Absorber im Vergleich zu Strahlung mit geringerer Wellenlänge weniger abgeschwächt wird und daher weiter in den Absorber eindringt. Durch die Erhöhung der Bandlücke am Rückkontakt wird aber gerade die Rekombination von Ladungsträgern tief im Absorber reduziert. Daraus folgt, dass die Quantenausbeute für Strahlung mit Wellenlängen im oberen Bereich durch die Bandlückenerhöhung stärker zunimmt, als für Strahlung mit geringeren Wellenlängen.

Variation der Bandlücke durch Ga in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$

Wie zuvor erwähnt, kann in der Chalkopyrit-Phase CuInS_2 Indium durch das isovalente Element Gallium ersetzt werden. Die resultierende Phase wird mit $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ bezeichnet (in dieser Arbeit auch $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$). Die Bandlücke dieses Materials hängt näherungsweise linear von ξ ab ([Neisser, 2001]). Die maximale Bandlücke der Phase für $\xi = 1$ (CuGaS_2) liegt nach [Miyake et al., 1994] bei 2,5 eV. Ist es möglich den Verlauf der Tiefenverteilung des Galliumanteils ξ einer $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ -Schicht zu kontrollieren, so kann ein bestimmter Verlauf der Bandlücke in einem Bereich von 1,5 eV ($\xi = 0$) bis 2,5 eV ($\xi = 1$) in Abhängigkeit der Schichttiefe festgelegt werden. Zusammen mit den Resultaten aus diesem Kapitel leitet sich daraus die Motivation für die Analysen der Wachstumsprozesse von $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ -Schichten mit Galliumgradienten ab.

Kapitel 2

Experimentelle Grundlagen der in-situ EDXRD

Der Hauptfokus dieser Arbeit ist die Synthese und Untersuchung von Absorberschichten mit Bandlückengradienten für Hetero-Dünnschicht-Solarzellen. Der Gradient der Bandlücke soll durch eine Variation des Verhältnisses Ga/In über die Schichttiefe in Dünnschichten des Materialsystems $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ erreicht werden. Die Schichten werden durch Heizen von Cu-In-Ga-Vorläuferschichten in Schwefeldampf synthetisiert. Während des Syntheseprozesses durchläuft die Probe eine Reihe von unterschiedlichen Zuständen, in denen die vorhandenen Materialien (Cu, In, Ga und S) in verschiedenen, kristallinen Verbindungen (*Phasen*) vorliegen. Um den Einfluss von Prozessparametern wie Schichtfolge der Vorläuferschichten, Schwefelpartialdruck und Proben­temperatur auf den Prozessverlauf beobachten und verstehen zu können, wird das Auftreten der Phasen und die Verteilung der beteiligten Elemente in der Schicht während der Syntheseprozesse der $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ -Schichten untersucht.

Die Kristallstruktur der Phasen und deren atomare Zusammensetzungen wurden mit Hilfe von *energie­dispersiver Röntgenbeugung* (EDXRD) unter Verwendung von polychromatischer Synchrotronstrahlung bestimmt. Polychromatische Synchrotronstrahlung ermöglicht einen höheren Photonenfluss gegenüber winkeldispersiver Röntgenbeugung unter Verwendung von mono-chromatischer Strahlung und damit eine höhere zeitliche Auflösung der Phasenbildung während der Synthese.

Da die Phasenumwandlungen während der untersuchten Prozesse im allgemeinen nicht im thermischen Gleichgewicht stattfinden, sondern Transportmechanismen der beteiligten Elemente eine wichtige Rolle spielen, ist für ein Verständnis der Prozesswege die alleinige Information über die zeitliche Entwicklung der Phasen in der Probe nicht ausreichend. Eine wichtige zusätzliche Information ist die, welche Phasen zu einem bestimmten Zeitpunkt miteinander in Kontakt stehen und damit, ob direkter Materialaustausch zwischen diesen Phasen stattfinden kann. Zu diesem Zweck wurde in dieser Arbeit die Methode der energiedispersiven Röntgenbeugung durch die Modellierung von *in-situ* gemessenen *Röntgenfluoreszenz-Signalen* (in-situ XRF) erweitert, die Informationen über die räumliche Verteilung der Elemente über die Schichttiefe liefert und damit Rückschlüsse auf die Anordnung der Phasen erlaubt.

In diesem Kapitel wird der generelle Messaufbau und die Sulfurierungs-Kammer, in der die in-situ beobachteten Syntheseprozesse durchgeführt wurden, beschrieben sowie die Messmethode der in-situ energiedispersiven Röntgenbeugung behandelt. Die Ergebnisse der in-situ EDXRD-Messungen während des Synthetisierens von $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ -Dünnschichten und die Bestimmung der Phasenbildung aus diesen Messungen werden in Kapitel 5 behandelt.

Mit dem hier vorgestellten Messaufbau wurden auch die Fluoreszenz-Signale der Elemente Cu, Ga, In und Mo gemessen, die in Kapitel 5 zusammen mit der Kenntnis über die Phasen-

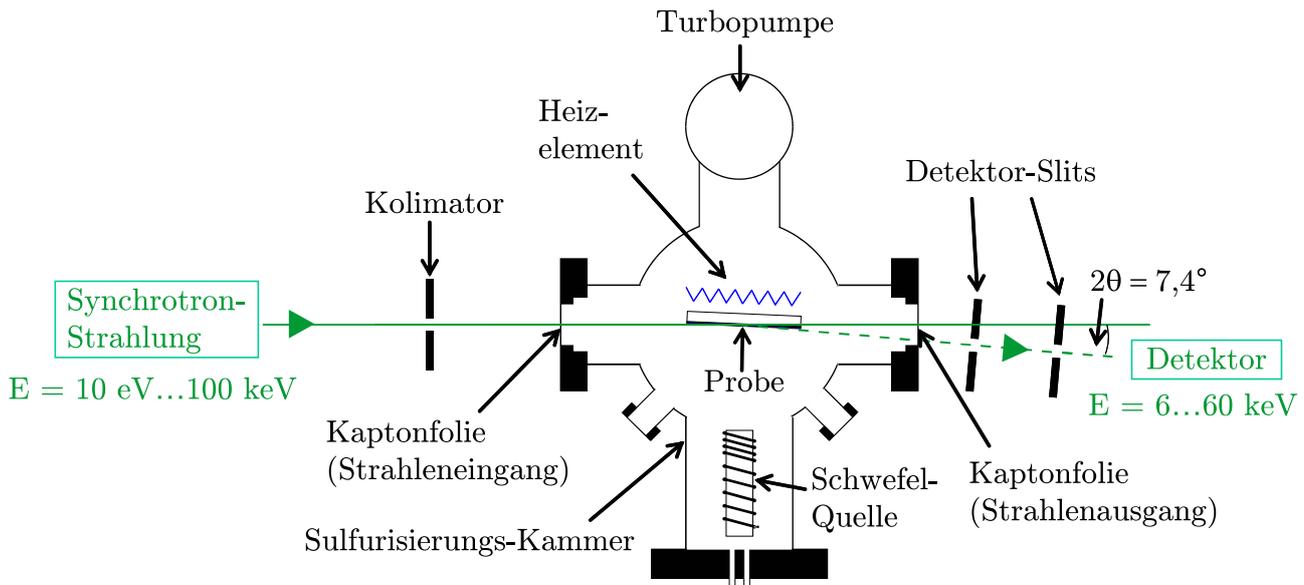


Abbildung 2.1: Abgebildet ist die Sulfurierungs-Kammer, die für die in-situ EDXRD-Messungen und in-situ XRF-Messungen verwendet wurde. Eingezeichnet ist der Strahlengang der Synchrotronstrahlung und die Positionen der Probe und des Detektors.

formationen verwendet wurden, um Tiefenverteilungen der Elemente während der Prozesse zu untersuchen.

2.1 Experimenteller Aufbau

Es wird in diesem Abschnitt der experimentelle Aufbau für die in-situ Messungen, die während der Synthese von $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{S}_2$ -Dünnschichten durchgeführt wurden, beschrieben. Der Messaufbau wurde sowohl für EDXRD-Messungen verwendet als auch für Messungen der Fluoreszenz-Signale. Die Ergebnisse der Messungen werden in Kapitel 3 (EDXRD) und Kapitel 5 (XRF) dargestellt.

In Abbildung 2.1 ist der Messaufbau für die in-situ Messungen schematisch skizziert. In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen abgebildeten Elemente des Aufbaus behandelt.

2.1.1 Sulfurierungs-Kammer

Schwefelatmosphäre: Der Syntheseprozess soll in einer kontrollierten Atmosphäre ablaufen. Deshalb wurde für die Prozesse eine gegen Gasaustausch zur Umgebung abgeschlossene Sulfurierungs-Kammer verwendet. Der Druck der Sulfurierungs-Kammer wurde zu Beginn der Prozesse durch die angeschlossene Turbo-Pumpe auf ca. $1 \cdot 10^{-4}$ Pa gesenkt. Gemessen wurde der Gasdruck in der Kammer durch ein Glühkathoden-Ionisationsvakuummeter, das sich am Saugtrakt der Turbo-Pumpe befand. Die für die Sulfurierungs-Reaktionen benötigte Schwefelatmosphäre wurde durch Verdampfen von elementarem Schwefel in einer direkt an die Sulfurierungs-Kammer angeschlossenen Knudsen-Verdampfungszelle erzeugt. Die Verdampfungszelle wurde dazu auf maximal 450 K aufgeheizt. Durch Verdampfen des Schwefels erhöht sich der gemessene Gesamtdruck in der Kammer auf einen Druck in der Größenordnung von 10^{-2} Pa.

Probentemperatur: Für die Synthese von $\text{Cu(In, Ga)}\text{S}_2$ ist ein Aufheizen der Probe notwendig. Eine Erhöhung der Probentemperatur wurde durch ein Heizelement erreicht, das sich auf der Rückseite der Probe befindet. Zwischen Probe und Heizelement ist ein Thermoelement angebracht, über das die Probentemperatur auf eine vorgegebene Temperatur (*Solltemperatur*) geregelt wird. Die Solltemperatur der Probe lag während der Prozesse in einem Bereich von 300 K bis 925 K. Die vom Thermoelement gemessene Temperatur wurde während der Experimente aufgezeichnet. Die tatsächliche Temperatur der Probe weicht nach [Pietzker, 2003] von der gemessenen Temperatur ab und liegt bis zu 20% unter der gemessenen Temperatur. Da das Heizen der Probe auch ein Aufheizen des Probenhalters verursacht, führen thermische Ausdehnungen im Probenhalter während der Prozesse zu Positions-Veränderungen der Probe relativ zur Sulfurierungs-Kammer von bis zu 200 μm . Damit die Proben-Position trotzdem konstant bleibt, muss die Position der Sulfurierungs-Kammer während der Prozesse korrigiert werden. Das Problem wurde im Rahmen dieser Arbeit durch eine software-gesteuerte, automatisierte Positions-Korrektur der Kammer gelöst.

Kaptonfolien: Die Kammer ist zusätzlich mit zwei Fenstern aus 40 μm dicken Kapton-Folien ausgestattet, durch die die Synchrotronstrahlung in die Kammer eintreten kann und die an der Probe gestreute Strahlung die Kammer wieder verlassen kann. Die Geometrie des Strahlengangs wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

2.1.2 Synchrotronstrahlung

Strahlungsquelle: Für die in-situ Messungen wurde polychromatische Synchrotronstrahlung verwendet. Als Strahlungs-Quelle diente bei den Experimenten die Synchrotronstrahlung am HASYLAB, DESY in Hamburg (Beamline F3). Erzeugt wird die Strahlung durch Ablenkung von auf 4,45 GeV beschleunigte Positronen in einem Umlenk-Magneten mit einem Magnetfeld von 1,2 Tesla. Die technischen Daten und Eigenschaften der Synchrotronstrahlung sind in Anhang A.1 zu finden. Eine ausführliche Beschreibung der physikalischen Grundlagen für die Erzeugung von Synchrotronstrahlung durch Umlenk-Magneten befindet sich in [Buras & Gerward, 1989]. Die erzeugte Strahlung ist horizontal polarisiert. Bei einer ebenfalls horizontalen Streuebene des verwendeten Aufbaus wäre eine vertikal polarisierte Strahlung für die Messung von Röntgenbeugung vorteilhaft, die Nachteile durch horizontale Polarisation sind jedoch nach [Buras & Gerward, 1989] gering. Die Abhängigkeit der Intensität der Strahlung von der Photonen-Energie wird in Kapitel 4, Abbildung 4.4 gezeigt.

Geometrie des Strahlengangs: Die Kammer besitzt zwei Fenster aus Kapton-Folie für den Strahlenein- bzw. Stahlenausgang. Der Querschnitt der Synchrotronstrahlung wurde durch horizontale und vertikale Kollimatoren auf 300 μm begrenzt. Die Probe wurde in der Sulfurierungs-Kammer so positioniert, dass die Probenoberfläche im rechten Winkel zur Streuebene steht, die der Weg der einlaufenden Photonen zur Probe und der Weg der an der Probe gestreuten Photonen zum Detektor aufspannen (siehe Abb. 2.2). Der Sichtbereich des Detektors wurde horizontal durch zwei Slits begrenzt, die sich im Abstand von 235 mm und 245 mm von der Probe befanden.

Detektor und Analog-Digital-Wandler (ADC): Detektiert wurden die gestreuten Photonen durch einen hochreinen, energiedispersiven Germanium-Detektor vom Typ IGP25 der Firma Princeton Gamma-Tech Instruments. Der Detektor hat ein energetisches Auflösungsver-

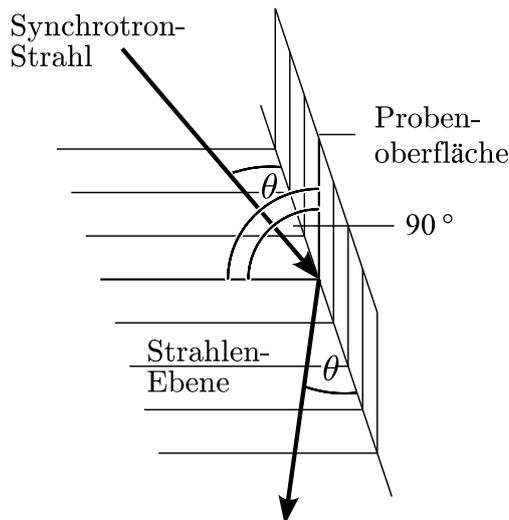


Abbildung 2.2: Geometrie der Messanordnung: Probenoberfläche und Strahlen-Ebene.

mögen von

$$\frac{\Delta E_{Photon}}{E_{Photon}} \approx 0,01. \quad (2.1)$$

Im Analog-Digital-Wandler (ADC) wurden die durch die auftreffenden Photonen ausgelösten Signale des Detektors entsprechend der Photonen-Energie einem von 2048 Kanälen zugeordnet. Die Mess-Signale wurden während der in-situ Messungen über ein Messintervall von 15 Sekunden aufsummiert. Um die einzelnen Kanäle der Energie der gezählten Photonen zuordnen zu können, wurde der Detektor an Hand von Messungen von Fluoreszenz-Signalen kalibriert (siehe Anhang A.3.1).

2.2 Bestimmung der Kristallstruktur durch Röntgenbeugung

Während der Sulfurierungsprozesse sollen chemische Verbindungen der Elemente in der Probe beobachtet werden. Auf die Phasen kann zurück geschlossen werden, wenn die verschiedenen Gitterebenenabstände, die zu einem bestimmten Zeitpunkt in der Probe vorliegen, bekannt sind. Die Gitterebenenabstände wiederum können mit Hilfe der Bragg-Bedingung aus der Messung von Beugung elektromagnetischer Wellen am Kristallgitter bestimmt werden. Dazu wurde in dieser Arbeit die in Abschnitt 2.1.2 beschriebene Synchrotronstrahlung verwendet.

Die physikalischen Grundlagen der Röntgenbeugung an Kristallen werden in einer Vielzahl von Lehrbüchern der Festkörperphysik behandelt. Eine gute Einführung wird beispielsweise in [Kittel, 2005] gegeben. Hier werden die Grundlagen in komprimierter Form wiedergegeben. Die allgemeine Bragg-Bedingung lautet

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}_{hkl}, \quad |\vec{k}| = |\vec{k}'|, \quad (2.2)$$

wobei \vec{k} und \vec{k}' die Wellenvektoren des einlaufenden und des auslaufenden Photons sind und \vec{G}_{hkl} der reziproke Gittervektor ist, der senkrecht auf der streuenden Gitterebene steht, die durch die Miller'schen Indizes (hkl) definiert ist. Aus ihr erhält man mit $|\vec{G}_{hkl}| = 2\pi/d_{hkl}$

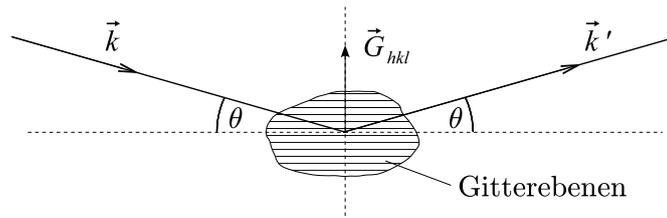


Abbildung 2.3: Bragg-Reflexion an Gitterebenen eines einzelnen Kristallits, die symmetrisch zum Strahlengang angeordnet sind.

und $k/2\pi = E_{\text{Photon}}/hc$ den Gitterebenenabstand d_{hkl} als Funktion der Energie E_{Photon} der gebeugten Photonen bei festem Winkel θ :

$$d_{hkl}(E_{\text{Photon}}) = \frac{n \cdot hc}{2E_{\text{Photon}} \cdot \sin \theta}. \quad (2.3)$$

Hier ist 2θ der Winkel zwischen einlaufendem und auslaufendem Photon, n eine natürliche Zahl, h das Planck'sche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit.

Damit die Erfüllung von Gleichung (2.3) auch tatsächlich zu einer Reflexion der Strahlung an den entsprechenden Gitterebenen führt, muss die Orientierung dieser Ebenen symmetrisch zum Strahlengang angeordnet sein (siehe Abbildung 2.3). Denn nur dann wird auch Gleichung (2.2) erfüllt. In polykristallinen Materialien mit stochastisch verteilter Orientierung des Gitters in den einzelnen Kristalliten wird daher ein bestimmter Gitterebenenabstand nur an solchen Kristalliten beobachtet, in denen das Gitter so orientiert ist, dass für den jeweiligen Gitterebenenabstand die Bragg-Bedingung erfüllt wird.

Da weiterhin polychromatische Synchrotronstrahlung für die Messungen verwendet wird, wird die Bragg-Bedingung durch die auftreffenden Photonen für mehrere Gitterebenenabstände d_{hkl} gleichzeitig erfüllt und die Bragg-Reflexe der verschiedenen d_{hkl} können durch Verwendung eines energiedispersiven Detektors in einem gemeinsamen Spektrum erfasst werden. Dadurch können Spektren mit hinreichend guter Auflösung innerhalb einer Messzeit von nur einigen Sekunden aufgenommen werden. (In den Experimenten in Kapitel 3 und 5 waren die Messzeiten pro Spektrum 15 Sekunden.)

Aus den gemessenen Gitterebenenabständen (d_{hkl}) können die Gitterstrukturen bestimmt werden, die diese Gitterebenen bilden. Im Allgemeinen werden dazu aus einer testweise angenommenen Gitterstruktur der entsprechende Satz von Gitterebenenabständen berechnet und dieser mit den aus der Messung bestimmten Gitterebenenabständen verglichen. Ein anderer Weg ist, die gemessenen d_{hkl} mit anderen gemessenen Sätzen von d_{hkl} aus der Datenbank der *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) zu vergleichen. In dieser Arbeit sind beide Wege zur Bestimmung der in den Proben vorliegenden Phasen verwendet worden. Ist die Struktur einer Phase bekannt, können aus den gemessenen d_{hkl} die Gitterparameter a , b , und c der Gitterstruktur berechnet werden (siehe [Kittel, 2005]).

In den Experimenten in dieser Arbeit wurde der Beugungswinkel $\theta = 3,7^\circ$ verwendet. Der Grund dafür ist der, dass sich unter diesem Winkel die Reflexe, die zur Identifikation der Phasen verwendet wurden, innerhalb des Energiebereiches des Detektors von 6 bis 60 keV liegen und sich nicht mit den Fluoreszenz-Signalen der Elemente in der Probe (Cu, Ga, In, Mo und S) überlagern. Der Bereich der Gitterebenenabstände, die mit dieser Geometrie innerhalb des Energiebereichs beobachtet werden können, reicht nach (2.3) von 0,16 nm bis 1,6 nm. In Abbildung 2.4 ist ein Spektrum dargestellt, dass während der Sulfurisierung einer Cu-Ga-In-Vorläuferschicht durch energiedispersive Röntgenbeugung aufgenommen wurde. Zusätzlich

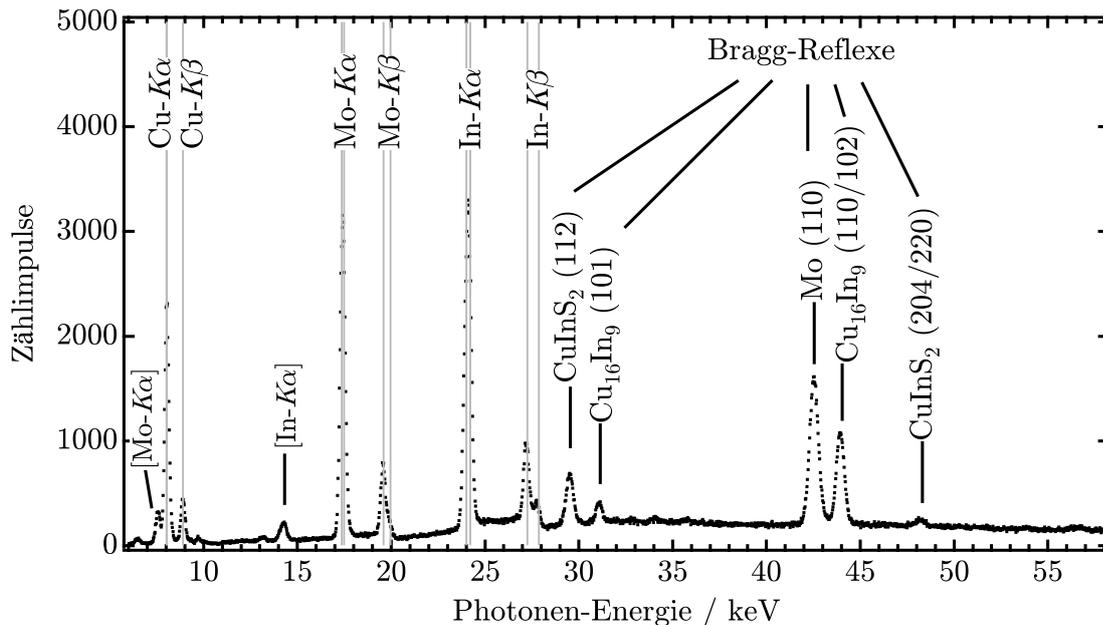


Abbildung 2.4: EDXRD-Spektrum aufgenommen während der Sulfurisierung einer Cu-In-Vorläuferschicht auf Mo-beschichtetem Glas bei einer Substrattemperatur von 650 K mit einem Messintervall von 30 Sekunden. Aufgetragen ist die Anzahl der während dieser Zeit im Detektor registrierten Photonen in Abhängigkeit der Photonen-Energie. Die eckigen Klammern markieren Signale, die durch Verringerung der Photonenenergie um 9,86 keV im Detektor durch Ionisation des Germaniums entstehen [Buras & Gerward, 1989]. Der Streuwinkel betrug $2\theta = 7,60^\circ$.

zu den Bragg-Reflexen sind im Bereich von 7 keV bis 28 keV des Spektrums die gleichzeitig gemessenen Fluoreszenz-Signale abgebildet. (Die Messung und Modellierung der Fluoreszenz-Signale werden in Kapitel 4 behandelt.)

2.3 Linienform der Bragg-Reflexe

Die Informationen, die für die Bestimmung der Phasen in den Proben aus den gemessenen Spektren gewonnen wurden, sind Intensität und energetische Lage der Bragg-Reflexe. Aus den energetischen Lagen der Bragg-Reflexe werden die Gitterebenenabstände der beobachteten Kristall-Strukturen bestimmt. In diesem Abschnitt wird die Berechnung dieser Größen aus den gemessenen Bragg-Reflexen behandelt.

Die Intensität eines Reflexes wurde bestimmt durch Annähern der Messwerte des Reflexes durch eine geeignete Funktion $F_{Signal}(E)$ und durch Berechnen des Integrals der Funktion über die Energie:

$$I_{Signal} = \int_{-\infty}^{\infty} dE \cdot F_{Signal}(E). \quad (2.4)$$

Angenähert wurden die Funktionen an die Messdaten durch Minimieren der Summe des Fehlerquadrats

$$\chi^2 = \sum_n \left(\frac{y_n - y_{n,mess}}{w_n} \right)^2, \quad (2.5)$$

wobei $y_{n,mess}$ der n-te gemessene Wert und y_n der entsprechende gerechnete Wert ist. w_n ist die Standardabweichung des Messwertes $y_{n,mess}$. Mit ihr werden die Datenpunkte gewichtet. Da es

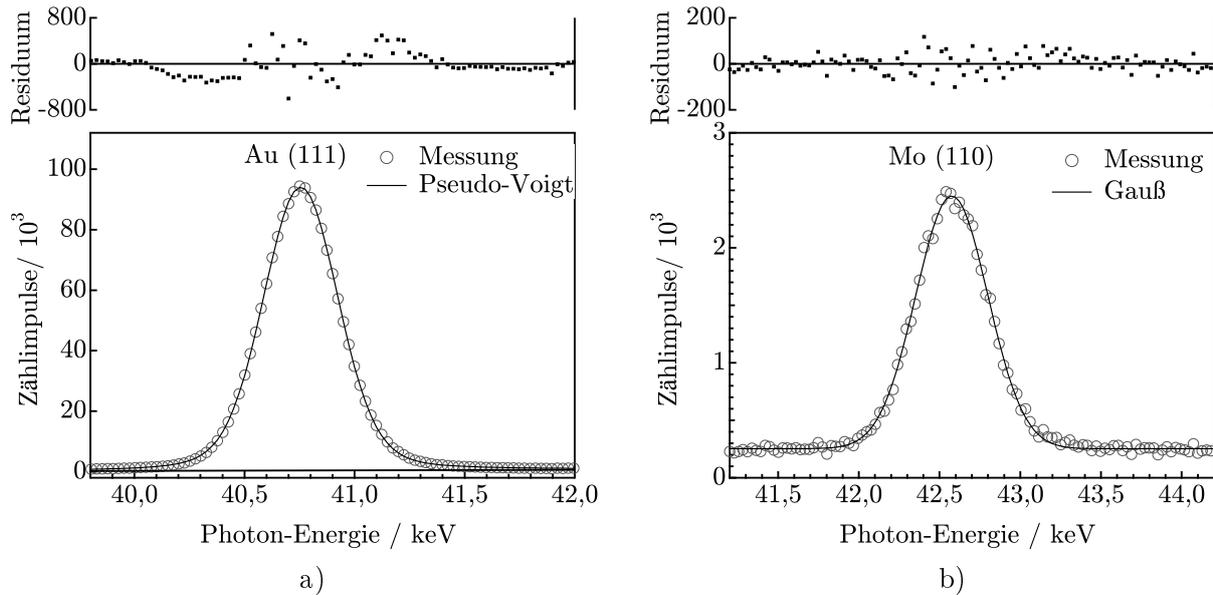


Abbildung 2.5: Bragg-Reflexe gemessen mit energiedispersiver Röntgenbeugung. a) (111)-Reflex von Gold-Pulver gemessen mit einem Messintervall von 300 s und angefittet durch eine Voigt-Funktion (Lorentz-Anteil: $\eta = 0,17$). b) (110)-Reflex von Mo eines Mo-beschichteten Glas-Substrates gemessen mit einem Messintervall von 15 s und angefittet durch eine Gauß-Funktion.

sich bei den Messdaten um das Zählen von Ereignissen handelt, unterliegen sie der Poisson-Statistik. Aus ihr folgt, dass $w_n = \sqrt{y_n}$ ist [Bronstein et al., 1997]. Bei allen Ausgleichsrechnungen wurde das Minimum von χ^2 unter Verwendung des Levenberg-Marquardt-Algorithmus bestimmt [Levenberg, 1944, Marquardt, 1963].

Es wird eine Funktion benötigt, die dem Verlauf der Messpunkte eines Reflexes entspricht. Die Linienform der gemessenen Reflexe wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst: Sie wird bestimmt durch die probenspezifische Linienform und eine Modulation dieser Linienform, die sich aus der Messmethode ergibt.

Bei einer Pulverprobe wird die probenspezifische Linienform durch die Größe der Kristallite des Pulvers und durch mikroskopische Verspannungen innerhalb der Kristallite bestimmt [Kötschau, 2003]. Beide Einflüsse haben einen Gauß-förmigen und einen Lorentz-förmigen Anteil, so dass die resultierende Linienform durch die Voigt-Funktion beschrieben wird, die eine Faltung aus Gauß-Funktion und Lorentz-Funktion ist. Eine für die Ausgleichsrechnung geeignete Vereinfachung der Voigt-Funktion ist die Pseudo-Voigt-Funktion, die eine Linearkombination aus Gauß-Anteil und Voigt-Anteil ist.

Der mess-spezifische Einfluss auf die Linienform wird durch das Auflösungsvermögen des Detektors bestimmt. Das endliche Auflösungsvermögen führt zu einer zusätzlichen Gauß-förmigen Verbreiterung eines Reflexes. In Abbildung 2.5 a) ist der Ausschnitt aus einem EDXRD-Spektrum einer Gold-Pulverprobe zu sehen. (Die Bragg-Reflexe der Goldpulver-Probe wurden für die Kalibrierung des Streuwinkels 2θ verwendet.) Die Messwerte des Au (111)-Reflexes wurden durch Ausgleichsrechnung mit einer Pseudo-Voigt-Funktion angenähert. Der Lorentz-Anteil, der sich aus der Ausgleichsrechnung ergab, wurde zu $\eta = 0,17$ bestimmt.

Für die in-situ EDXRD-Messungen während der Sulfurisierungsprozesse wurde die Dauer eines Messintervalls auf 15 Sekunden reduziert. Dadurch erhöht sich die zeitliche Auflösung der in-situ Messungen, das Rauschen der Spektren nimmt jedoch zu. In Abbildung 2.5 b) ist ein Ausschnitt eines EDXRD-Spektrums dargestellt, das während der Sulfurierung einer Cu-In-Vorläuferschicht innerhalb von 15 Sekunden aufgenommen wurde. Der Ausschnitt zeigt

den (110)-Reflex der Mo-Schicht des Substrates. Die Messwerte wurden hier mit einer Gauß-Funktion angenähert. Aufgrund des höheren Rauschens der Messwerte, liefert eine Annäherung mit Pseudo-Voigt-Funktion keine zuverlässigen Werte. Das Residuum zwischen Messwerten und Gauß-Kurve zeigt ein gleichmäßiges Rauschen um den Nullpunkt, was die Näherung mit einer Gauß-Funktion rechtfertigt. Wenn nicht anders angegeben, wurden alle Bragg-Reflexe mit Gauß-Funktionen angenähert.

2.3.1 Ursachen für asymmetrische Linienform von $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ -Reflexen

Eine inhomogene Zusammensetzung einer Phase kann zu einer Variation der Gitterparameter dieser Phase innerhalb des aktiven Volumens führen. Dies kann bei einer Mischphasen mit inhomogenem Mischungsverhältnis auftreten. Die Gitterparameter der Mischphase $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ gehorcht dem Vegard'schen Gesetz [Vegard, 1921]. Sie sind daher eine Linearkombination aus den Gitterparametern von CuInS_2 und denen von CuGaS_2 . Die Energie des Reflexes eines Kristallites hängt demnach linear vom Mischungsverhältnis ξ ab. Liegen im aktiven Volumen Kristallite mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen vor mit dicht beieinander liegenden Gitterparametern, für die die Abstände der Energien der Reflexe unterhalb des Auflösungsvermögens des Detektors liegen, so sind die Reflexe der einzelnen Kristallite nicht mehr voneinander trennbar. In diesem Fall erhält man eine i. a. asymmetrische Reflex-Form, die durch Überlagerung mehrerer Gauß-Funktionen beschrieben werden kann:

$$I(E) \propto \int_0^1 d\xi \cdot g(\xi) \cdot \exp \left[- \left(\frac{E - E_{\text{Bragg}}(\xi)}{\Delta E} \right)^2 \right], \quad (2.6)$$

mit $E_{\text{Bragg}}(\xi) = hc / (2d_{\text{CIGS}}(\xi) \sin(\xi))$ wobei $d_{\text{CIGS}}(\xi) = d_{\text{CIS}} + \xi (d_{\text{CGS}} - d_{\text{CIS}})$. $g(\xi)$ ist ein Wichtungsfaktor, ΔE ist die Breite der Gauß-Funktionen. In Kapitel 3, Abbildung 3.16 wird das Spektrum eines (112)-Reflexes einer inhomogenen $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ -Schicht gezeigt, das während eines Sulfurierungsprozesses einer Cu-Ga-In-Vorläuferschicht aufgenommen wurde. Der gezeigte Reflex zeigt eine deutliche Asymmetrie.

Auch mess-spezifische Faktoren wie spektrale Empfindlichkeit des Detektors und Energie-Abhängigkeit der Intensität der Synchrotronstrahlung können zu einer asymmetrischen Linienform führen. Wie die Bragg-Reflexe homogener Phasen zeigen, sind solche Einflüsse bei Messintervallen von 15 Sekunden jedoch gering gegenüber dem Rauschen der Messwerte (siehe Abb. 2.5 b)).

2.3.2 Geometriebedingte Fehler beim Bestimmen der Gitterebenenabstände

Das aktive Volumen, das aus der Schnittmenge von Synchrotronstrahl, Detektorsichtbereich (Detektor-Fenster) und Probe gebildet wird, ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Die abgebildete Geometrie ergibt sich aus einem Streuwinkel von $2\theta = 7,4^\circ$, der Wahl der Breite des Kollimators des Synchrotronstrahls sowie der Detektor-Slits von je $300 \mu\text{m}$, dem Abstand zwischen Probe und erstem Detektor-Kollimator von 235 mm und dem Abstand zwischen erstem und zweitem Detektor-Kollimator von 245 mm .

Die endliche Ausdehnung des aktiven Volumens in x -Richtung von Punkt a bis Punkt b führt zu einer Variation der möglichen Winkel für Bragg-Reflexion von $2\theta_{\text{min}} = \theta_S + \theta_{D,\text{min}}$ bis $2\theta_{\text{max}} = \theta_S + \theta_{D,\text{max}}$. Daraus ergibt sich eine Variation des Winkels von $\Delta\theta = \frac{1}{2} (\theta_{\text{max}} - \theta_{\text{min}}) \approx 0,03^\circ$.

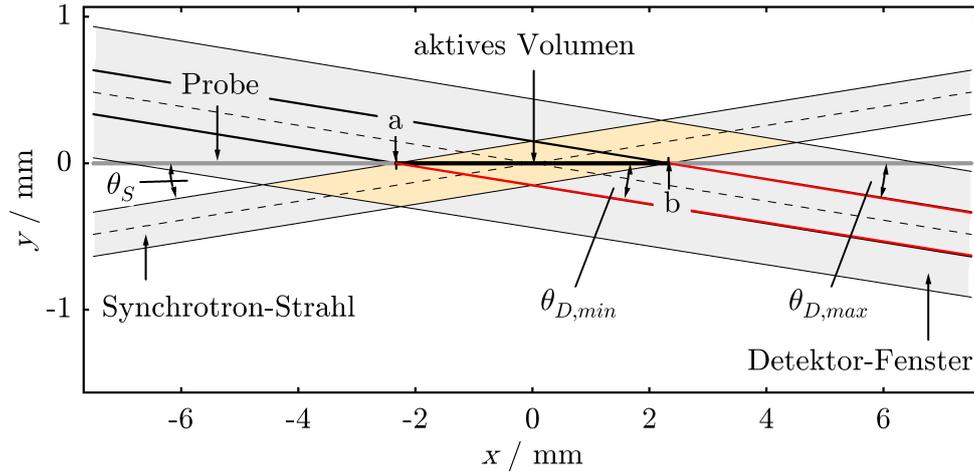


Abbildung 2.6: Aktives Volumen der EDXRD- und XRF-Messungen.

Wird aus der gemessenen Energie eines Bragg-Reflexes E_{Bragg} nach Gleichung (2.3) der Gitterebenenabstand d_{hkl} berechnet, so ergibt sich aus der Variation des Winkels um $\Delta\theta$ ein Fehler für den Gitterebenenabstand. Dieser lässt sich folgendermaßen abschätzen: Nach einer Reihenentwicklung von $d_{hkl}(\theta + \Delta\theta)$, wobei $d_{hkl}(\theta)$ nach Gleichung (2.3) gegeben ist durch

$$d_{hkl}(\theta) = \frac{n \cdot hc}{2E_{Bragg} \cdot \sin \theta}, \quad (2.7)$$

und Abbruch nach dem linearen Glied führt dies zu einem geometriebedingtem relativen Fehler des aus E_{Photon} berechneten Gitterebenenabstandes von

$$\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} \approx \frac{1}{d_{hkl}(\theta)} \cdot \frac{hc}{2E_{Bragg}} \frac{d}{d\theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \right) \cdot \Delta\theta = -\frac{\cos \theta}{\sin \theta} \Delta\theta \approx -0,008 \quad (2.8)$$

(mit $\theta = 3,7^\circ$ und einer Winkelvariation von $\Delta\theta = 0,03^\circ$, die sich aus oben beschriebener Geometrie der Messanordnung ergibt). Dieser Fehler wird bei der Bestimmung von Gitterebenenabständen, Gitterparametern und Ausdehnungskoeffizienten in Kapitel 3 berücksichtigt.

Kapitel 3

In-situ EDXRD-Analyse der Synthese von Cu(In, Ga)S₂-Schichten

In diesem Kapitel werden Ergebnisse der Untersuchungen von Sulfurisierungsprozessen zur Synthese von Cu(In_{1- ξ} Ga ξ)S₂-Schichten aus metallischen Vorläuferschichten mit der in Kapitel 2 eingeführten Methode der *in-situ energiedispersiven Röntgenbeugung* (in-situ EDXRD) vorgestellt. Ziel der Sulfurisierungsprozesse ist es, aus gesputterten, metallischen Vorläuferschichten aus Cu, In und Ga reine Cu(In, Ga)S₂-Schichten zu gewinnen, die zu Solarzellen weiterverarbeitet werden können. In ersten Sulfurisierungsprozessen von Cu-Ga-In-Vorläuferschichten wurde beobachtet, dass nach der Sulfurierung in der Probe noch metallische Cu-Ga-Verbindungen zu finden waren und die Cu(In, Ga)S₂-Schichten eine schlechte Haftung auf dem Substrat zeigten [Mainz et al., 2007b]. In den Untersuchungen in diesem Kapitel soll die Frage gelöst werden, was dazu führt, dass ein Teil der Metalle Cu und Ga einer Cu-Ga-In-Vorläuferschicht nicht sulfuriert wird und wie eine vollständige Sulfurierung durch Veränderung der Prozessparameter erreicht werden kann. Dazu wird der Verlauf der Phasenbildung mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenbeugung während der Sulfurisierungsprozesse analysiert. Aus diesen Untersuchungen ergaben sich neue Erkenntnisse für das Verständnis der Schicht- und Phasenbildung im quaternären System Cu-In-Ga-S. Es wurden Ursachen für eine starke Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit während der Synthese identifiziert sowie für Haftungsprobleme der Schichten auf dem Substrat. Es wird gezeigt, dass diese Probleme bei der Chalkopyrit-Schichtbildung, die insbesondere bei einem Sulfurisierungsprozess mit konstantem Schwefelpartialdruck beobachtet wurden, durch eine Verzögerung des Schwefelangebotes vermieden werden können.

Das Kapitel ist wie folgt gegliedert: Zu Anfang wird in Abschnitt 3.1 eine Übersicht über die Untersuchungen von Syntheseprozessen von CuInS₂- und Cu(In, Ga)S₂-Schichten gegeben, die von anderen Autoren berichtet wurden. In Abschnitt 3.2 werden aus der Literatur bekannte Phasenbildungen im Cu-Ga-In-S-System dargestellt. In den Abschnitten 3.5 und 3.6 werden zunächst die Phasenbildungen während der Synthese der ternären Chalkopyrite CuInS₂ und CuGaS₂ untersucht. Abschnitt 3.7 widmet sich dann der Phasenbildung während der Synthese von quaternären Cu(In, Ga)S₂-Schichten. Dort werden anhand der Daten aus den in-situ EDXRD-Messungen die Ausdehnungen der beim Prozess gleichzeitig existierenden Phasen bestimmt und eine Erklärung für die Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit während der Cu(In, Ga)S₂-Synthese diskutiert.

3.1 Wachstumsmodelle

In diesem Abschnitt wird eine kurze Übersicht über existierende Modelle für das Wachstum von CuInS₂- bzw. Cu(In, Ga)S₂-Schichten während des Sulfurierens von metallischen Vorläu-

ferschichten gegeben. Als weiterführende Literatur wird die ausführliche Diskussion der Thermodynamik und Kinetik beim Wachstum von CuInS₂ und Cu(In, Ga)S₂ in der Dissertation von Neisser empfohlen [Neisser, 2001].

3.1.1 CuInS₂-Synthese

Die Phasenbildung während des Syntheseprozesses von CuInS₂-Schichten aus Cu-In-Vorläuferschichten auf Mo-beschichtetem Glas ist intensiv von mehreren Autoren untersucht worden [Pietzker, 2003, von Klopmann et al., 2006, Gossila et al., 1999]. Von Klopmann et al. haben die Phasenbildung bei Sulfurierungsprozessen von Cu-In-Vorläuferschichten durch energiedispersive Röntgenbeugung untersucht. Für Cu-reiche Vorläuferschichten mit $[Cu]/[In] > 1$ haben sie ein Wachstum von CuInS₂ aus den binären metallischen Cu-In-Phasen Cu₁₁In₉, Cu₁₆In₉ und Cu₇In₃ beobachtet.

Calvo-Barrio et al. haben Abbruchexperimente durchgeführt, bei denen der Sulfurierungsprozess von Cu-In-Vorläuferschichten zu verschiedenen Zeitpunkten abgebrochen wurde, indem die Proben schnell abgekühlt wurden. SNMS-Messungen an diesen Proben haben gezeigt, dass CuInS₂ zwischen einer metallischen Cu-In-Schicht und dem Schwefeldampf wächst [Calvo-Barrio et al., 2001].

Es gibt unterschiedliche Modelle für den Materialtransport zwischen metallischen Phasen, bzw. von Schwefel zur *Wachstumsfront*. (Mit *Wachstumsfront* wird im Folgenden der Ort in der Probe bezeichnet, an dem sich neues CuInS₂ bildet.) Experimentell wurde der Ort der Wachstumsfront von Alvarez-Garcia et al. bestimmt [Alvarez-Garcia et al., 2003]. Sie haben Experimente durchgeführt, bei denen die Sulfurierung einer Cu-In-Vorläuferschicht zu einem Zeitpunkt, zu dem noch eine metallische Cu-In-Phase existierte, abgebrochen wurde. Anschließend wurden die Proben in Selenatmosphäre erneut erhitzt, wodurch sich CuInSe₂ bildete. Nach diesem Schritt fanden sie Selen vor allem in dem oberflächennahen Bereich der Schicht. Daraus folgern Alvarez-Garcia et al., dass neues Chalkopyrit oberhalb des bereits bestehenden Chalkopyrits wächst. Nach Neisser diffundieren die Metalle durch die geschlossene CuInS₂-Schicht zur Wachstumsfront zwischen CuInS₂ und Schwefeldampf. Dabei wird laut Neisser die Geschwindigkeit der CuInS₂-Bildung von der Diffusionsgeschwindigkeit von In durch CuInS₂ limitiert [Neisser, 2001].

Pietzker hat in in-situ EDXRD-Experimenten beobachtet, dass bei einer konstant gehaltenen Temperatur von 650 K die Mengen der Phasen Cu₁₆In₉ und CuInS₂ im Rahmen der Messgenauigkeit konstant bleiben [Pietzker, 2003]. Dagegen nimmt bei ansteigender Temperatur Cu₁₆In₉ ab und CuInS₂ zu. Dieses Verhalten erklärt Pietzker durch einen Materialtransport durch das *Modell des stressinduzierten Wachstums* (siehe auch [Evans, 1995]). Demnach bauen sich aufgrund der größeren thermischen Ausdehnung der metallischen Phase Cu₁₆In₉ im Vergleich zu CuInS₂ Spannungen in den beiden Schichten auf. Die Spannungen bauen sich so lange auf, bis Mikrorisse in der CuInS₂-Schicht entstehen, durch die die Metalle mit dem Schwefel in Kontakt treten, um neues CuInS₂ zu bilden. Bei einer Temperatur von 770 K hat Pietzker die Bildung von CuInS₂ auch bei konstanter Temperatur beobachtet. Er nimmt an, dass bei dieser Temperatur die Elemente Cu und In durch Diffusion durch die CuInS₂-Schicht an die Oberfläche der Probe gelangen, um dort mit dem gasförmigen Schwefel weiteres CuInS₂ zu bilden.

3.1.2 Cu(In, Ga)S₂-Synthese

Neisser hat die Phasenbildung während der Sulfurierung von aufgedampften Cu-In-Ga-Vorläuferschichten mit Hilfe von Abbruchexperimenten untersucht [Neisser, 2001]. In den Vor-

läuferschichten haben sich nach dem Aufdampfen die Phasen Cu, CuGa₂ und In gebildet. Neisser beobachtet zwei parallele Pfade, von dem der eine über die binäre Cu-Ga-Phase CuGa₂ zu CuGaS₂ führt und der andere über binäre Cu-In-Phasen plus In₂S₃ zu CuIn₅S₈ und schließlich zu CuInS₂ führt. Dies hat eine stark inhomogene Chalkopyrit-Schicht zur Folge, mit einer Gallium-reichen Cu(In_{1-ξ}Ga_ξ)S₂-Phase ($0,75 \leq \xi \leq 1$) auf der Substratseite und einer In-reichen Cu(In_{1-ξ}Ga_ξ)S₂-Phase ($0 \leq \xi \leq 0,15$) an der Probenoberfläche. Eine ternäre Cu-In-Ga-Phase wurde von Neisser nicht beobachtet.

3.2 Verbindungen im Cu-In-Ga-S-System

In diesem Abschnitt wird eine Übersicht über die aus der Literatur bekannten binären, ternären und quaternären Verbindungen der Elemente Cu, Ga, In und S gegeben. Das Wissen aus diesem Abschnitt liefert die Grundlage für die Untersuchungen der Phasenbildung während der Synthese von Cu(In, Ga)S₂-Schichten in Kapitel 3. Im gesamten Cu-In-Ga-S-System existiert eine sehr große Anzahl von Phasen. Es wird hier daher nur auf die Phasen eingegangen, die in dieser Arbeit beobachtet wurden. (In Tabelle C.1 im Anhang befindet sich für diese Phasen eine Übersicht der Raumgruppen und der Gitterparameter, die der Literatur entnommen wurden.)

Cu-In

Das jüngste Cu-In-Phasendiagramm wurde von Bolcavage et al. veröffentlicht ([Bolcavage et al., 1993, Kao et al., 1993]; siehe Abbildung C.1 im Anhang). Eine ausführliche Beschreibung der metallischen Phasen des Cu-In-Systems, die in Cu-In-Dünnschichten auftreten, findet sich in den Arbeiten von Pietzker und Gossila et al. [Pietzker, 2003, Gossila et al., 1999]. Hier wird kurz auf die einzelnen Phasen des Cu-In-Phasendiagramms eingegangen, die in dem für diese Arbeit relevanten Temperaturbereich von 300 K bis 820 K auftreten. Indium kristallisiert bis zu einer Temperatur von 427 K in einem bcc-Gitter. Bei einem In-Gehalt von 66 at.% wurde von [Keppner et al., 1985] eine tetragonale Phase der Raumgruppe I4/mcm entdeckt, die nicht im Phasendiagramm in Abbildung C.1 eingezeichnet ist. Sie bildet sich über eine Festkörperreaktion bei Raumtemperatur in sequenziell aufgedampften Cu-In-Schichten durch Cu-Diffusion in In und wurde auch von anderen Autoren beobachtet (u.a. [Dzionk et al., 1995] und [Gossila et al., 1999]). [Dzionk et al., 1995] haben festgestellt, dass die CuIn₂-Phase nur bis zu einer Temperatur von 431 K stabil ist. Von [Simic & Marinkovic, 1980] und anderen wurde eine Phase beobachtet, die diese mit CuIn bezeichnet haben. Ein Vergleich der XRD-Daten deutet darauf hin, dass sie ebenfalls die von Keppner entdeckte CuIn₂-Phase beobachtet haben. In der Arbeit von [Rajasekharan & Schubert, 1981] wird der Existenzbereich der monoklinen Phase Cu₁₁In₉ von 43,5 bis 44,5 at.% Indium bestimmt. Die Phase Cu₁₆In₉ wurde unter anderem von [Bolcavage et al., 1993] und [Gossila et al., 1999] untersucht. Beide Gruppen haben eine hexagonale Struktur vom Typ NiAs-Ni₂In in einem Existenzbereich von 33 bis 38 at.% Indium beobachtet (Raumgruppe P6₃mmc). η und η' bezeichnen verschiedene Modifikationen der Cu₁₆In₉-Phase. Der Übergang $\eta' \rightarrow \eta$ führt zu zusätzlichen, schwachen XRD-Reflexen, die [Gossila et al., 1999] auf eine geordnete Defekt-Struktur zurückführen. Von einigen Autoren wurde für die Cu₁₆In₉-Phase die Bezeichnung Cu₂In verwendet. In dieser Arbeit wird die üblichere Bezeichnung Cu₁₆In₉ verwendet. Die im Phasendiagramm mit δ bezeichnete Phase Cu₇In₃ existiert in einem Bereich von 28,9 bis 30,7 at.% Indium. [Koster et al., 1980] haben der Phase eine triklone Struktur zugeordnet. Im Cu-reichen Ende des Phasendiagramms existiert eine feste Lösung von Indium in Kupfer im fcc-Gitter. Sie existiert bis zu einem Indium-Anteil von ca. 11 at.% (bei 850 K). Im Phasendiagramm ist diese Phase mit (Cu) bezeichnet, in

dieser Arbeit wird die Bezeichnung Cu_{1-x}In_x (mit $0 \leq x \leq 0,11$) verwendet, um sie von der festen Lösung von Gallium in Kupfer zu unterscheiden. In Abbildung C.6 a) im Anhang ist der Gitterparameter des fcc-Gitters der Cu_{1-x}In_x-Phase in Abhängigkeit des In-Gehalts dargestellt. Der Temperaturbereich der Phase Cu₉In₄ von 887 K bis 957 K liegt oberhalb der Temperaturen, die für die Synthese von Chalkopyrit-Schichten in dieser Arbeit verwendet wurden (300 K bis 820 K). In Kapitel 3 wird jedoch postuliert, dass der Existenzbereich durch den Einbau von Ga in dieser Phase zu niedrigeren Temperaturen erweitert wird. Diese Phase mit einer kubischen Struktur der Raumgruppe P $\bar{4}3m$ wurde von Weibke und Che et al. beobachtet [Weibke, 1939, Che & Ellner, 1992].

Cu-Ga

Das Phasendiagramm des Cu-Ga-Systems nach [Subramanian & Laughlin, 1989] ist in Abbildung C.2 dargestellt. Die Phasenbildung in Cu-Ga-Dünnschichten wurde von [Tikhomirova et al., 1993] und [Neisser, 2001] untersucht. Der Schmelzpunkt der Festkörperphase von reinem Gallium liegt mit 302 K nur knapp oberhalb der Raumtemperatur. Die Ga-reichste Phase im Cu-Ga-System ist die CuGa₂ Phase (ϵ), die sich - analog zur CuIn₂-Phase im Cu-In-System - bei Raumtemperatur an Grenzflächen zwischen Kupfer und Gallium durch Diffusion von Kupfer in Gallium bildet [Tikhomirova et al., 1993, Neisser, 2001]. Die kubische Phase Cu₉Ga₄ (γ) existiert im Gegensatz zu seinem Analogon im Cu-In-System in einem weiten Temperatur-Bereich von Raumtemperatur bis zu 1110 K und kommt in vier verschiedenen Modifikationen vor: γ : 763 bis 1110 K, γ_1 : bis 918 K, γ_2 : bis 758 K, γ_3 : bis 741 K. Der Existenzbereich von Cu₉Ga₄ erstreckt sich von ca. 30 bis 43 at.% Gallium. Im Bereich von 0 bis ca. 20 at.% Ga existiert eine feste Lösung von Gallium in Kupfer im fcc-Gitter (α). Diese Phase ist im Phasendiagramm mit (Cu) angegeben und wird in dieser Arbeit mit Cu_{1-x}Ga_x bezeichnet (mit $0 \leq x \leq 0,2$). Das Gallium bewirkt eine Vergrößerung des Gitterparameters des Cu-Gitters mit Zunahme der Menge des Galliums, das im Cu-Gitter gelöst ist. [Owen & Roberts, 1939] haben einen linearen Zusammenhang zwischen Ga-Gehalt und Gitterparameter der Cu-Struktur beobachtet. In Abbildung C.6 b) ist dieser Zusammenhang bei einer Temperatur von 291 K graphisch dargestellt.

Ga-In

Im System Ga-In bilden sich keine binären Festkörperphasen aus. Das Ga-In-Phasendiagramm aus [Anderson & Ansara, 1989] findet sich in Abbildung C.3 im Anhang. Die Löslichkeit von Ga in festem In ist kleiner als 4 at.% Ga.

Cu-Ga-In

Das ternäre System Cu-Ga-In ist bisher nur wenig untersucht worden. [Berwian, 2005] hat die Existenz einer Cu₁₁(In, Ga)₉-Phase vorgeschlagen, mit der gleichen Struktur wie die binäre Phase Cu₁₁In₉. Purwins et al. haben 2007 die ternäre Phase Cu₉(In, Ga)₄ beobachtet [Purwins et al., 2007]. (Zeitgleich und unabhängig von Purwins et al. wurde die Existenz dieser Phase auch von uns im Rahmen dieser Arbeit postuliert [Mainz et al., 2007b]. Siehe dazu Abschnitt 3.7.1.) In der Arbeit von Purwins et al. wird auch die Existenz einer Cu₁₆(In, Ga)₉-Phase beobachtet. Darin wurden sequentiell gesputterte Schichten mit der Schichtfolge Cu/CuGa₂/In mit verschiedenen Kompositionen zwei Minuten lang erhitzt und die Phasen in diesen Proben anschließend mit Röntgenbeugung bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen haben sie in ein ternäres Phasendiagramm eingetragen (siehe Abbildung C.4 im Anhang).

Cu-S

Im System Cu-S existiert für schwefelreiche Kompositionen die binäre, hexagonale Phase CuS (Covellite, Cv) bis zu einer Temperatur von 780 K und ab da bis 1003 K die kubische Phase $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$ (Digenite, Dg) mit einem Existenzbereich von 35,5 bis 36,2 at.% Schwefel ($0,015 < \delta < 0,238$) [Chakrabarti & Laughlin, 1995]. (Das Cu-S-Phasendiagramm findet sich im Anhang C, Abb. C.5.) In Sulfurierungsprozessen zur Synthese von CuInS_2 -Schichten, die mit Schwefel-Überschuss ($[\text{S}]/([\text{Cu}] + [\text{In}]) > 2$) und Cu-Überschuss ($[\text{Cu}]/[\text{In}] > 1$) durchgeführt werden, bildet sich an der Oberfläche der Probe eine CuS-Schicht oberhalb der CuInS_2 -Schicht [Calvo-Barrio et al., 2001].

Cu-In-S und Cu-Ga-S

Im ternären Phasendiagramm Cu-In-S gibt es eine pseudo-binäre Linie, die die Phasen Cu_2S und In_2S_3 miteinander verbindet. Auf dieser Linie findet sich neben der Chalkopyrit-Phase CuInS_2 die schwefelreichere bzw. kupferärmere Phase CuIn_5S_8 [Binsma et al., 1980]. Diese ist nach Binsma et al. neben CuInS_2 die einzige beobachtete ternäre Phase im Cu-In-S-System. Im ternären System Cu-Ga-S liegt die Chalkopyrit-Phase CuGaS_2 vor [Kokta et al., 1976]. Die Existenz einer CuGa_5S_8 -Phase ist nach Kokta et al. nicht geklärt. Sie wurde auch in dieser Arbeit nicht beobachtet. Das tetragonale Gitter der beiden Chalkopyrit-Phasen CuInS_2 und CuGaS_2 hat unterschiedliche Gitterparameter a und c (in Tabelle C.1 im Anhang sind die Gitterparameter bei Raumtemperatur wiedergegeben). Yamamoto et al. haben die Gitterparameter der quaternären Mischphase $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ ($0 \leq \xi \leq 1$) in Abhängigkeit von ξ bestimmt und einen linearen Zusammenhang festgestellt [Yamamoto & T.Miyauchi, 1972]. Demnach sind die Parameter $a(\xi)$ und $c(\xi)$ näherungsweise lineare Funktionen, wobei $a(0)$ und $c(0)$ die Gitterparameter von CuInS_2 und $a(1)$ und $c(1)$ die Gitterparameter von CuGaS_2 sind. Daher hängen auch die Gitterebenenabstände des Kristalls linear von ξ ab, so dass aus der Position der Bragg-Reflexe der Phase $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ der Wert ξ (also der Ga-Gehalt) bestimmt werden kann.

3.3 Vorläuferschichten für die Syntheseprozesse

Die Proben, die für die Untersuchungen der Sulfurierungsprozesse verwendet wurden, bestanden aus 12,5 mm x 50 mm x 2 mm großen Glas-Substraten, auf die durch die Methode der Kathodenzerstäubung (DC-Magnetron-Sputtern) metallische Schichten abgeschieden wurden. Der Einfachheit halber wird in diese Arbeit auch die englische Bezeichnung *Sputtern* verwendet. Alle Proben hatten als unterste metallische Schicht eine Schicht aus Molybdän. Darauf wurden die Vorläuferschichten abgeschieden, aus denen im Sulfurierungsprozess die Chalkopyrit-Schichten gebildet wurden. Diese bestanden aus Cu und In, aus Cu und Ga oder aus Cu, Ga und In.

Für die Vorläuferschichten ohne Gallium wurde eine reine Kupferschicht und anschließend eine reine Indiumschiicht aufgesputtert. Eine solche Vorläuferschicht wird mit Cu/In angegeben. Diese Angabe bezieht sich auf die Reihenfolge, in der die Schichten aufgetragen wurden und nicht auf die in der Schicht vorliegenden chemischen Verbindungen.

Gallium wurde durch Sputtern von einem Target aus einer Cu-Ga-Legierung aufgetragen, da reines Gallium aufgrund der geringen Schmelztemperatur (303,05 K [Barbalace, 2007b]) für das Abscheiden durch Sputtern nicht geeignet ist. Das Gallium zu Kupfer Verhältnis des Targets von $[\text{Cu}]:[\text{Ga}]=0,86:0,14$ wurde aus folgenden Gründen gewählt: CuInS_2 -Schichten, die aus Cu-In-Vorläuferschichten mit einem Cu-Überschuss von ca. 1,5 synthetisiert wurden, führen zu guten Solarzellenergebnissen mit Wirkungsgraden um die 11%. Bei $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ -Schichten hat

Neisser mit einem Verhältnis von $[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])=0,2$ bis $0,3$ seine besten Solarzellenergebnisse erzielt (11,3% [Neisser, 2001]). Daher wurde das Gallium zu Kupfer Verhältnis des Targets so gewählt, dass in den Cu-Ga-In-Vorläuferschichten sowohl ein Verhältnis von $[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])\approx 0,25$ erzielt werden kann als auch ein Cu-Überschuss von 1,5. Das genaue Verhältnis der Elemente in den Cu-Ga-In-Vorläuferschichten zueinander war $[\text{Cu}]:[\text{In}]:[\text{Ga}]=1,5:0,76:0,24$.

Die Vorläuferschichten ohne Indium zur Synthese von CuGaS₂ bestanden aus einer einzelnen Schicht, die vom Cu-Ga-Target abgeschieden wurde. Diese werden mit Cu-Ga-Vorläuferschichten bezeichnet. Für die Cu-Ga-In-Vorläuferschichten wurde zuerst eine Cu-Ga-Schicht vom Cu-Ga-Target und anschließend eine reine Indiumschicht aufgesputtert. Sie werden mit Cu-Ga/In-Vorläuferschichten bezeichnet.

Die Mengen der aufgetragenen Metalle der verwendeten Vorläuferschichten werden in dieser Arbeit in Atome/ μm^2 angegeben. (Die Mengenangabe durch die Flächendichte Atome/ μm^2 wird gewählt, da sie unabhängig von der Dichte der Schichten ist und damit unabhängig davon, in welchen Verbindungen die Elemente in der Schicht vorliegen.) Die Menge der aufgetragenen Materialien wurde durch wiegen der Proben bestimmt.

3.4 Substrat- und Schwefelquellentemperatur während der Syntheseprozesse

Wie in Kapitel 2 beschrieben, wurden die Vorläuferschichten bei erhöhter Temperatur zur Reaktion Schwefeldampf ausgesetzt. Dieser Vorgang wird im Folgenden mit *Sulfurisierung* bezeichnet. Die Vorläuferschichten wurden mit einer Heizrate von 18 K/min. von Raumtemperatur auf 820 K erhitzt. Der Schwefelpartialdruck wurde dabei durch die Temperatur der Schwefelquelle gesteuert. Die Geschwindigkeit der Temperaturänderung der Schwefelquelle wurde durch die thermische Trägheit der Schwefelquelle limitiert. Bei maximaler Temperatur der Schwefelquelle (450 K) erreichte der Schwefelpartialdruck ca. 10^{-2} Pa. Der genaue Schwefelpartialdruck wurde während der Sulfurierungsprozesse nicht bestimmt. Angegeben wird deshalb die Temperatur der Schwefelquelle. Um den Einfluss des Schwefelangebotes auf den Verlauf der Phasenbildung während der Sulfurierungsprozesse zu untersuchen, wurde der Schwefelpartialdruck bei einigen Experimenten erst während des Prozesses auf den maximalen Druck erhöht (*verzögertes Schwefelangebot*). Alle Experimente wurden zum Vergleich auch bei konstantem Schwefelpartialdruck durchgeführt (*konstantes Schwefelangebot*).

3.5 Phasenbildung bei der Synthese von CuInS₂-Schichten

In diesem Abschnitt werden in-situ EDXRD-Messungen der Synthese von CuInS₂-Schichten dargestellt, bei denen die Schwefelquelle erst dann auf ihre maximale Temperatur von 460 K gebracht wurde, nachdem die Substrattemperatur ihren Maximalwert von 820 K erreicht hatte (*verzögertes Schwefelangebot*). Die Messergebnisse werden mit denen aus Prozessen mit konstanter Schwefelquellentemperatur (*konstantes Schwefelangebot*) verglichen. Der Prozess dient in diesem Kapitel in Abschnitt 3.7 als Referenz für die Untersuchungen der Synthese von Cu(In_{1- ξ Ga ξ)S₂. In Kapitel 5 werden die Phaseninformationen aus diesem Abschnitt verwendet, um in Kombination mit in-situ Röntgenfluoreszenz-Messungen Tiefenverteilungen der Elemente in der Schicht während des Syntheseprozesses zu bestimmen.}

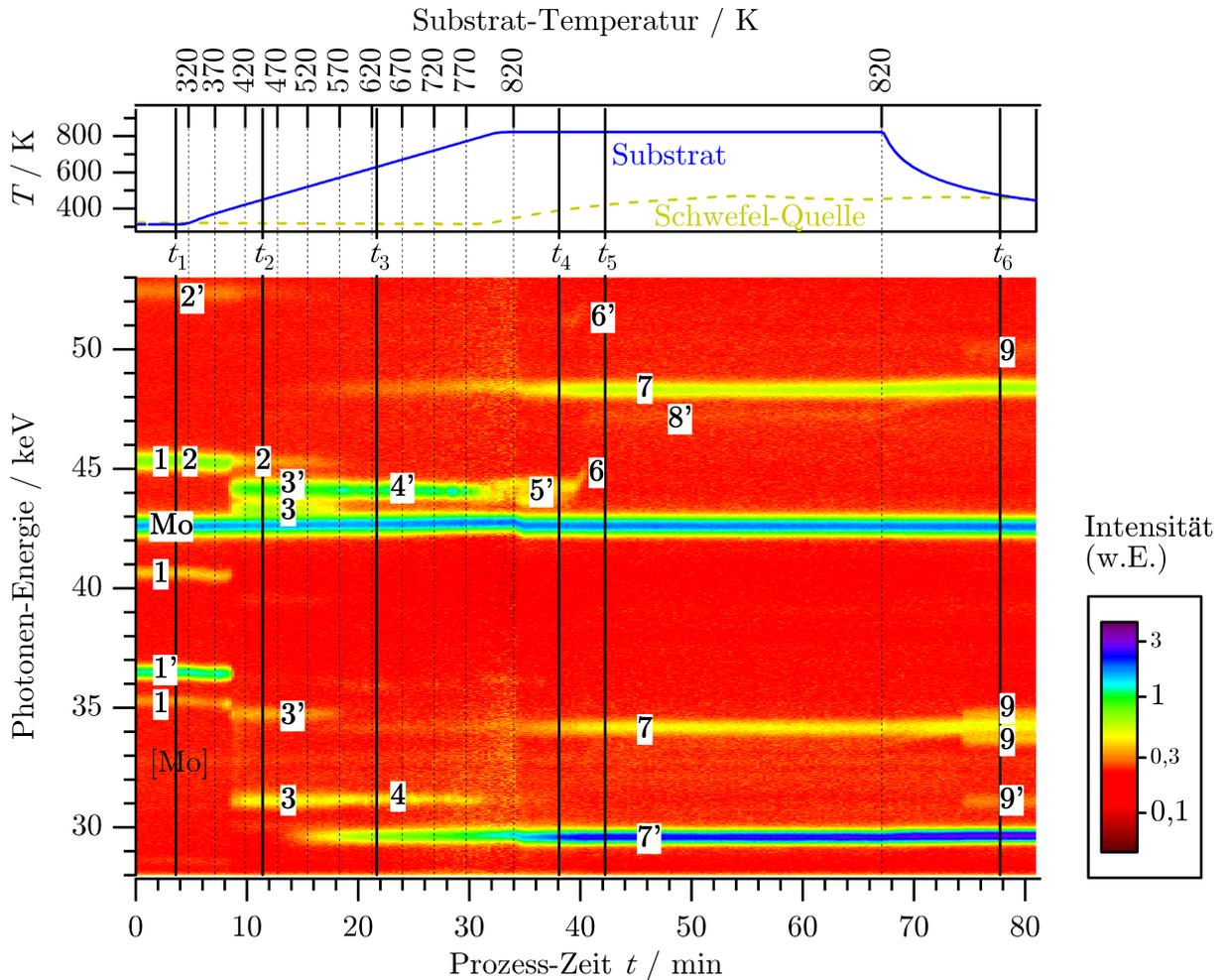


Abbildung 3.1: In-situ EDXRD-Spektren gemessen während eines Sulfurierungsprozesses mit verzögertem Schwefelangebot einer Cu/In-Vorläuferschicht ($[\text{Cu}]:[\text{In}]=1,5:1$) auf Mo-beschichtetem Glas. Aufgetragen ist die Anzahl der gemessenen Photonen geteilt durch das Integral des gleichzeitig gemessenen Mo- $K\alpha$ -Signals über der Photonen-Energie und der Prozess-Zeit. Die eingetragenen Zahlen markieren die Zuordnung der Reflexe zu den Phasen: 1-CuIn₂, 2-Cu, 3-Cu₁₁In₉, 4-Cu₁₆In₉, 5-Cu₇In₃, 6-Cu_{1-x}In_x, 7-CuInS₂, 8-Cu₂S, 9-CuS. Die Zuordnung der Reflexe wird anhand Abb. 3.2 begründet. Die Apostrophe hinter den Zahlen markieren die Reflexe, die für Abbildung 3.4 verwendet wurden. Die eckigen Klammern markieren Signale, die durch Verringerung der Photonenenergie um 9,86 keV im Detektor durch Ionisation des Germaniums entstehen [Buras & Gerward, 1989]. Der Beugungswinkel für die Messung war $\theta = 3,750^\circ \pm 0,002^\circ$ (siehe Abb. 2.2). Der obere Teil des Graphen zeigt den Temperaturverlauf des Substrates und der Schwefelquelle. Die Materialmengen der Vorläuferschicht sind in Tabelle 3.1 angegeben.

Tabelle 3.1: Materialmengen der Vorläuferschicht, die für den in Abbildung 3.1 gezeigten Sulfurierungsprozess verwendet wurde. Die Materialien wurden in der Reihenfolge, wie sie in der Tabelle stehen (von oben nach unten) nacheinander durch DC-Magnetron-Sputtern auf dem Glas-Substrat abgeschieden. Aus den Materialmengen ergibt sich das Verhältnis [Cu]:[In]=1,5:1.

Element	Materialmenge in Atome/ μm^2
Mo	$3,2 \cdot 10^{10}$
Cu	$3,7 \cdot 10^{10}$
In	$2,5 \cdot 10^{10}$

3.5.1 Sulfurisierung mit verzögertem Schwefelangebot

In Abbildung 3.1 ist der Verlauf der Intensitäten der Bragg-Reflexe während eines Syntheseprozesses einer CuInS₂-Schicht auf Mo-beschichtetem Glas aus einer Vorläuferschicht der Folge Cu/In abgebildet. (Die Materialmengen der Vorläuferschicht werden in Tabelle 3.1 angegeben.) Aufgetragen ist die während eines 15-Sekunden Messintervalls gemessene Anzahl von Photonen aufgetragen gegen die Photonen-Energie und die Prozess-Zeit. Zusätzlich ist die Substrattemperatur angegeben (obere Achse). Die schwarzen vertikalen Linien markieren Punkte auf der Zeitachse (t_1 bis t_6), die in den folgenden Abschnitten genauer untersucht werden und zu denen in Kapitel 5 Tiefenverteilungen der Elemente Kupfer und Indium bestimmt werden. Im nächsten Abschnitt wird die Zuordnung der Reflexe zu einzelnen Phasen (in der Abbildung durch die Zahlen markiert) anhand der zu diesen Zeitpunkten gemessenen Spektren begründet. In Abschnitt 3.5.1 wird dann der Intensitätsverlauf einzelner Reflexe der Phasen (in Abb. 3.1 mit Apostroph markiert) in Abhängigkeit von der Prozess-Zeit dargestellt.

Zuordnung der Beugungsreflexe

In diesem Abschnitt werden einzelne Spektren aus Abbildung 3.1 gezeigt, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten während des Prozesses gemessen wurden (siehe Abb. 3.2). Anhand dieser Spektren wird die Zuordnung der Reflexe in Abbildung 3.1 zu den Phasen begründet. Abgebildet sind die Spektren für die in Abbildung 3.1 mit t_1 bis t_6 markierten Zeitpunkte. Diese Zeitpunkte decken alle beobachteten Reflexe während des Prozesses ab. Die zu diesen Zeitpunkten vorliegende Substrattemperatur ist in den Graphen in Abbildung 3.2 angegeben. Es ist die Anzahl der gemessenen Photonen geteilt durch die Intensität des Mo- $K\alpha$ -Signals logarithmisch gegen die Photonen-Energie aufgetragen. Zusätzlich sind die energetischen Lagen der Bragg-Reflexe eingetragen, die aus den Gitterebenenabständen der Reflexe der Phasen für den Beugungswinkel $\theta = 3,750^\circ$ berechnet wurden. Die Gitterebenenabstände wurden den in Tabelle C.1 im Anhang angegebenen Referenzen entnommen. Für einige Phasen wurden die Gitterebenenabstände mit einem Faktor f_d multipliziert (was einer isotropen Ausdehnung des Gitters entspricht), um eine Übereinstimmung mit den Lagen der Maxima der gemessenen Reflexe zu erreichen. In diesen Fällen ist der verwendete Faktor in den entsprechenden Graphen angegeben.

Der Verlauf der Phasenbildung entspricht im Wesentlichen dem von [Pietzker, 2003] und wird dort ausführlich diskutiert. Hier wird nur kurz auf die einzelnen Graphen in Abbildung 3.2 und die Zuordnung der Reflexe zu bestimmten Phasen eingegangen:

t_1 , T = 310 K: Die gemessenen Reflexe zeigen eine gute Übereinstimmung mit der Referenz von CuIn₂. Der (111)-Reflex der Cu-Phase wird überlagert von Reflexen der Phase CuIn₂. Das Signal bei 52,3 keV konnte jedoch dem (200)-Reflex der Cu-Phase zugeordnet werden. Diese beiden Phasen bilden sich nach Sputtern der Cu- und der In-Schicht bei Raumtemperatur aus.

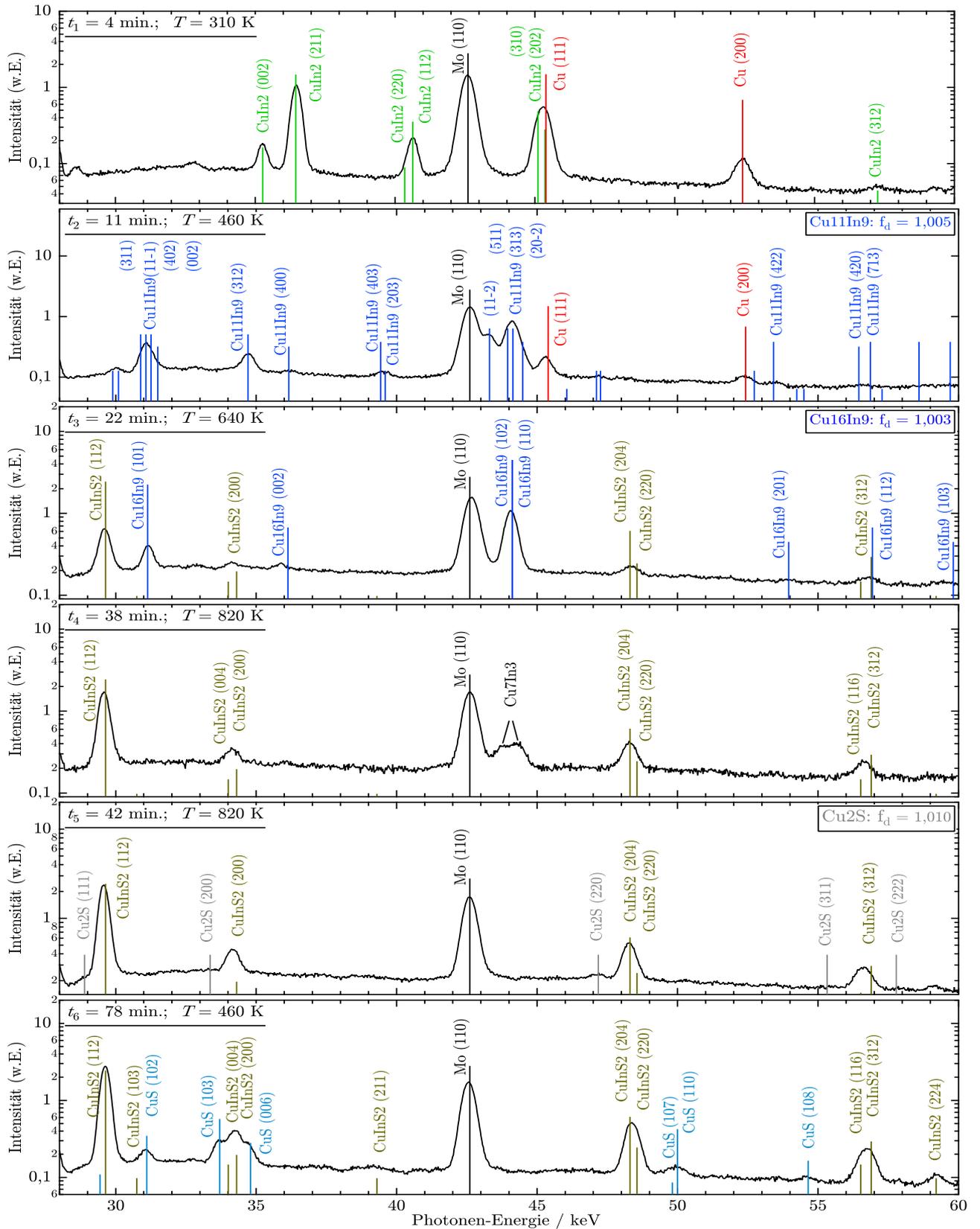


Abbildung 3.2: EDXRD-Spektren, aufgenommen während der Sulfurisierung einer Cu/In-Vorläuferschicht ($[\text{Cu}]:[\text{In}]=1,5:1$) auf Mo-beschichtetem Glas mit verzögertem Schwefeldruck bei verschiedenen Substrattemperaturen. Abgebildet ist die Anzahl der gemessenen Photonen geteilt durch das Integral des gleichzeitig gemessenen Mo- $K\alpha$ -Signals logarithmisch aufgetragen über der Photonen-Energie. Der Beugungswinkel für die Messung war $\theta = 3,750^\circ \pm 0,002^\circ$. Die Spektren sind Ausschnitte aus dem Prozess aus Abbildung 3.1. Zusätzlich eingezeichnet sind energetische Lagen von Reflexen (vertikale Linien), die nach den Referenzen in Tabelle C.1 im Anhang bestimmt wurden.

t_2 , $T = 460$ K: Das zweite Spektrum bei $T = 460$ K zeigt Signale mit einer guten Übereinstimmung mit den intensivsten Reflexen der Referenz für die Phase Cu₁₁In₉. Zu diesem Zeitpunkt sind beide Cu-Reflexe ohne Überlagerung mit anderen Reflexen zu sehen.

t_3 , $T = 640$ K: Das Spektrum bei $T = 640$ K ist klar unterscheidbar von dem vorherigen (t_2): die beiden Reflexe im Spektrum t_2 , die als Cu₁₁In₉ (312) und (11-2) identifiziert wurden, sind jetzt nicht mehr zu sehen. Die Übereinstimmung mit der gezeigten Referenz für die Phase Cu₁₆In₉ ist nicht für alle Reflexe zu sehen. Die Existenz von Cu₁₆In₉ wurde bei dieser Temperatur von mehreren Autoren berichtet [Laves & Wallbaum, 4142, Bolcavage et al., 1993, Gossila et al., 1999]. Daher werden die im Graph beschrifteten Reflexe der Phase Cu₁₆In₉ zugeordnet. Diese Reflexe sind jedoch nicht klar unterscheidbar von den Reflexen der Phase Cu₁₁In₉ bei t_3 . Deshalb wird die Phase Cu₁₆In₉ durch die Abwesenheit der beiden zuvor erwähnten Cu₁₁In₉-Reflexe identifiziert. Zusätzlich zu den Reflexen der Cu₁₆In₉-Phase sind Reflexe zu sehen, die der Phase CuInS₂ zugeordnet werden können.

t_4 , $T = 820$ K: Bei $t = 38$ min. und $T = 820$ K sind außer den Reflexen der CuInS₂-Phase (und der Mo-Phase) nur noch zwei weitere Signale zu finden. Von Djordjevic et al. wurde während der Selenisierung von Cu/In-Vorläuferschichten ein Reflex, der der energetischen Lage des Signals bei 44,2 keV im Graphen entspricht, der Phase Cu₇In₃ zugeordnet [Djordjevic et al., 2006]. In der Literatur konnte keine verlässliche Referenz für die Bestimmung der energetischen Lagen der Reflexe dieser Phase gefunden werden. Die Zuordnung zu dieser Phase wird hier von Djordjevic et al. übernommen.

t_5 , $T = 460$ K: Ein Hinweis für die Existenz der Phase Cu₂S neben der Phase CuInS₂ ist hier nur sehr schwach in Form des Reflexes bei 47,2 keV zu sehen.

t_6 , $T = 460$ K: Das Spektrum zeigt fünf deutliche Reflexe in Übereinstimmung mit der Referenz der Phase CuS.

Zwischen Zeitpunkt t_4 und t_5 erscheinen für einen kurzen Moment zwei schwache Signale, deren energetische Lagen mit den (110)- und (200)-Reflexen eines fcc-Gitters übereinstimmen. In Abbildung 3.3 sind die gemessenen energetischen Lagen der Signale zusammen mit den für ein fcc-Gitter berechneten Lagen des (110)- und (200)-Reflexes gegen die Prozess-Zeit aufgetragen. Der Gitterparameter des fcc-Gitters wurde so angepasst, dass eine maximale Übereinstimmung der gerechneten Werte mit den gemessenen Werten erreicht wurde. Im unteren Teil der Abbildung sind die verwendeten Gitterparameter aufgetragen. Aufgrund dieser Ergebnisse werden die beobachteten Reflexe der festen Lösung Cu_{1-x}In_x zugeordnet. Der maximale Wert des Gitterparameters von $a_{\text{fcc}} \approx 0,371$ entspricht nach Abbildung C.6 a) im Anhang einem In-Gehalt von 10% ($x = 0,1$). Dies ist laut dem Cu-In-Phasendiagramm C.1 im Anhang der maximale In-Gehalt, bei dem die feste Lösung Cu_{1-x}In_x (dort mit (Cu) bezeichnet) bei einer Temperatur von 820 K noch existiert. Der niedrigste Wert von $a_{\text{fcc}} \approx 0,367$ entspricht nach Abbildung C.6 a) ungefähr einem In-Gehalt von 6%.

Anhand der Zuordnung der einzelnen Reflexe zu bestimmten Phasen, kann der Existenzbereich der Phasen in Abhängigkeit von der Prozess-Zeit bestimmt werden. Dazu wird die Intensität einzelner Reflexe gegen die Prozess-Zeit aufgetragen.

Phasenexistenzverlauf

Die Reflexe in den oben gezeigten Spektren wurden für jedes Messintervall während des Syntheseprozesses durch Gauß-Kurven angefitet und anhand der Parameter, die sich aus dem Fit ergaben, die Intensität der Reflexe berechnet (siehe dazu Abschn. 2.3). In Abbildung 3.4 sind die so bestimmten Intensitäten einzelner Reflexe im Verhältnis zur Intensität des Mo- $K\alpha$ -Signals gegenüber der Zeit aufgetragen. Zusätzlich sind oben im Graphen die Temperaturverläufe des Substrates und der Schwefelquelle abgebildet. Der Reflex, der mit Cu₁₁In₉ – Cu₁₆In₉ bezeichnet ist, kann sowohl Cu₁₁In₉ als auch Cu₁₆In₉ zugeordnet werden. Der Übergang zwischen den

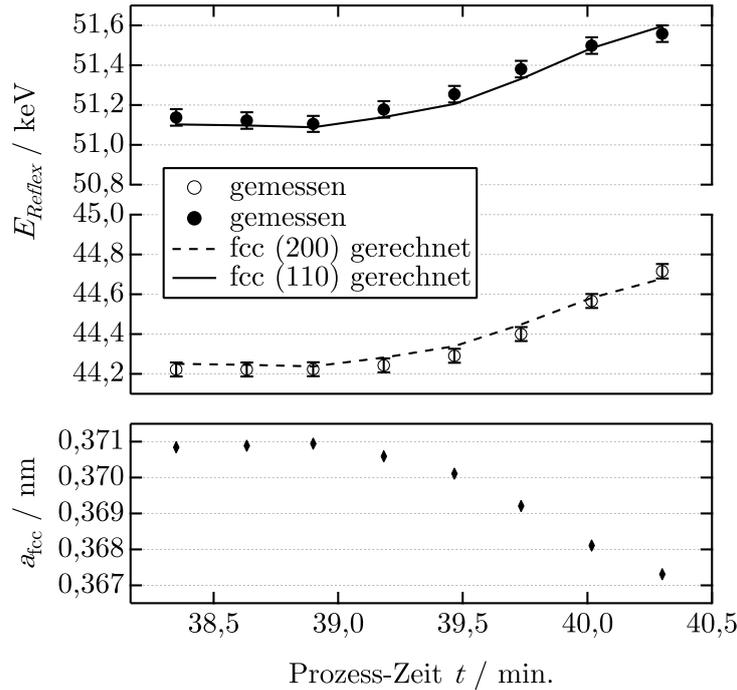


Abbildung 3.3: Der obere Teil des Graphen zeigt die energetischen Lagen zweier Reflexe, aufgetragen gegen die Prozess-Zeit, die während des in Abbildung 3.1 gezeigten Sulfurisierungsprozesses aufgenommen wurden. In Abbildung 3.1 sind die Lagen der beiden Reflexe mit 6 und 6' markiert. Die Punkte markieren die Lagen der Maxima, die aus den gemessenen Spektren durch Annähern mit Gauß-Kurven gewonnen wurden, und die Fehlerbalken die dazugehörige Standardabweichung (siehe dazu Abschn. 2.3). Die durchgezogene und die gestrichelte Linie verbinden Punkte, die für die (200)- und (110)-Reflexe eines fcc-Gitters berechnet wurden. Im unteren Teil des Graphen sind die Werte des Gitterparameters a_{fcc} des fcc-Gitters aufgetragen, aus denen die berechneten Werte der (200) und (110) Reflexe bestimmt wurden.

beiden Phasen kann nur durch das Verschwinden des $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ (312)-Reflexes erkannt werden. Gleichzeitig mit Verschwinden des Reflexes der letzten metallischen Phase $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x$ bei einer Substrattemperatur von $T_{\text{Sub}} = 820 \text{ K}$ und 36 min. nach Beginn des Aufheizens der Probe erscheint der Reflex für Cu_2S (zwischen Zeitpunkt t_4 und t_5). Der Reflex der Chalkopyrit-Phase CuInS_2 kann zum ersten Mal bei einer Temperatur von $T_{\text{Sub}} = 470 \text{ K}$ beobachtet werden.

3.5.2 Sulfurisierung mit konstantem Schwefelangebot

Zum Vergleich wurde der Sulfurisierungsprozess von Cu/In-Vorläuferschichten mit verzögertem Schwefelangebot, der in den vorherigen Abschnitten dargestellt wurde, nochmal mit konstantem Schwefelangebot durchgeführt. Zusammensetzung der Vorläuferschicht (siehe Tabelle 3.1) und Temperaturverlauf für das Substrat wurden nicht verändert.

Der zeitliche Verlauf der Phasenbildung während der Sulfurisierung einer Cu/In-Vorläuferschicht mit konstantem Schwefelangebot wird in Abbildung 3.5 gezeigt. Dieser Prozess zeigt die gleiche Folge der Phasenbildung der metallischen Phasen bis zur Phase Cu_7In_3 wie der Prozess mit verzögertem Schwefelangebot (die Phase $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x$ konnte hier nicht beobachtet werden). Die letzte metallische Phase (Cu_7In_3) verschwindet bereits vor Erreichen der maximalen Substrattemperatur ($T_{\text{Sub,max}} = 820 \text{ K}$) bei ca. 800 K. Die binären Sulfidphasen CuS und Cu_2S bilden sich schon bevor die metallischen Phasen verschwunden sind: CuS bei $T_{\text{Sub}} = 420 \text{ K}$

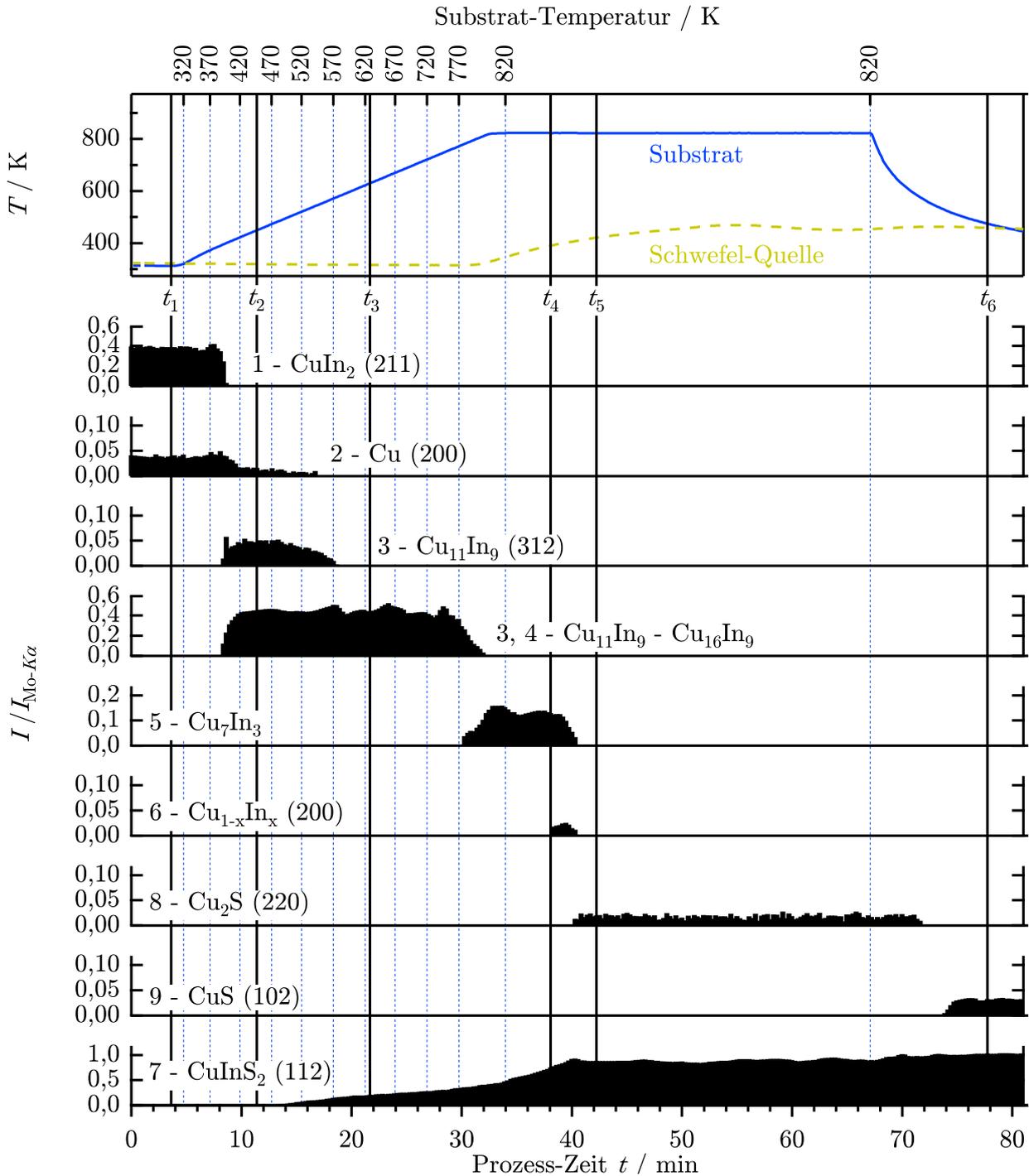


Abbildung 3.4: Intensität von Reflexen von in-situ EDXRD-Spektren, gemessen während der Sulfurisierung mit verzögertem Schwefelangebot einer Cu/In-Vorläuferschicht ($[\text{Cu}]:[\text{In}]=1,5:1$) auf Mo-beschichtetem Glas aufgetragen gegen die Prozess-Zeit. Es werden die Intensitäten der Reflexe gezeigt, die in Abbildung 3.1 mit Apostroph markiert sind. Alle Reflexe wurden durch das Integral des gleichzeitig gemessenen Mo-K α -Signals geteilt. Der obere Teil des Graphen zeigt den Temperaturverlauf des Substrates und der Schwefelquelle.

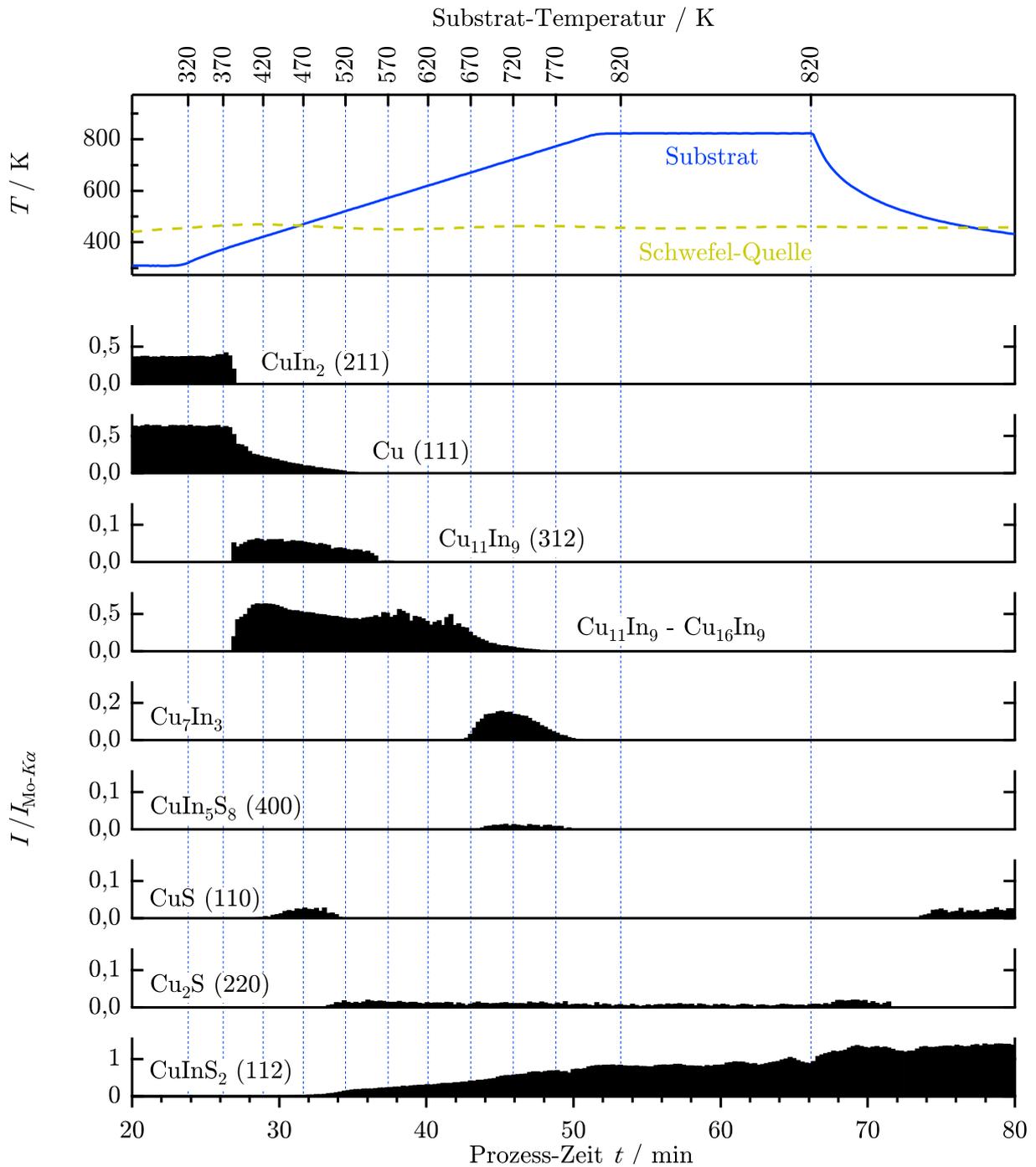


Abbildung 3.5: Intensität von Reflexen von in-situ EDXRD-Spektren, gemessen während der Sulfurisierung mit konstantem Schwefelangebot einer Cu/In-Vorläuferschicht ($[\text{Cu}]:[\text{In}]=1,5:1$) auf Mo-beschichtetem Glas aufgetragen gegen die Prozess-Zeit. Alle Reflexe wurden durch das Integral des gleichzeitig gemessenen Mo- $K\alpha$ -Signals geteilt. Der obere Teil des Graphen zeigt den Temperaturverlauf des Substrates und der Schwefelquelle.

Tabelle 3.2: Angegeben sind Substrattemperatur und die Zeitdauer von Beginn der Aufheizphase des Substrates bis zum ersten Erscheinen des CuInS₂-Reflexes und bis zum Verschwinden der letzten metallischen Phase für die beiden Sulfurisierungsprozesse von Cu/In-Vorläuferschichten ([Cu]:[In]=1,5:1) mit konstantem Schwefelangebot und verzögertem Schwefelangebot.

	Schwefel konstant	Schwefel verzögert
Anfang der CuInS ₂ -Bildung	430 K; 6 min	470 K; 8 min
Verschwinden der metallischen Phasen	800 K; 26 min	820 K; 36 min
Differenz	20 min	28 min

und Cu₂S bei $T_{Sub} = 500$ K. Der Reflex der Chalkopyrit-Phase CuInS₂ ist ab einer Temperatur von $T_{Sub} = 430$ K beobachtbar.

Zusätzlich zu den Phasen, die auch beim Sulfurisierungsprozess mit verzögertem Schwefelangebot beobachtet werden konnten, wurden schwache Reflexe der Phase CuIn₅S₈ beobachtet, die kurz nach erscheinen der Phase Cu₇In₃ auftauchten und mit dieser auch wieder verschwanden. Die Bildung dieser Phase wurde von [Pietzker, 2003] nur in Sulfurisierungsprozessen von Cu-armen Vorläuferschichten mit einem atomaren Verhältnis von [Cu]/[In] < 1 berichtet.

3.5.3 Zusammenfassung

Die Folge der metallischen Phasen, die von Klopmann et al. während des CuInS₂-Wachstums beobachtet wurden [von Klopmann et al., 2006], konnte bestätigt werden. Zusätzlich dazu konnte in dieser Arbeit die noch Cu-reichere Phase Cu_{1-x}In_x mit kontinuierlichem Übergang von $x = 0,1$ bis $x = 0$ im Anschluss an die Phase Cu₇In₃ beobachtet werden. Die binären metallischen Phasen werden im Laufe des Prozesses immer Cu-reicher während der Reflex von CuInS₂ zunimmt: Cu₁₁In₉ → Cu₁₆In₉ → Cu₇In₃. Das kann dadurch verstanden werden, dass Kupfer und Indium zu gleichen Teilen für die Bildung von CuInS₂ verbraucht werden. Ist alles Indium in Form von CuInS₂ gebunden, bleibt noch Kupfer übrig, da die Probe insgesamt ein atomares Verhältnis von [Cu]/[In] ≈ 1,5 hatte.

Die Folge der Phasenbildungen der metallischen Phasen während des Syntheseprozesses von CuInS₂-Schichten aus Cu/In-Vorläuferschichten mit verzögertem Schwefelangebot entspricht der Folge während des Prozesses mit konstantem Schwefelangebot. Ein Unterschied zwischen den beiden Prozessen besteht darin, dass sich bei konstantem Schwefelangebot CuS, bzw. Cu₂S schon vor dem Verschwinden der metallischen binären Phasen bildet, während sich beim Prozess mit verzögertem Schwefelangebot Cu₂S in einer beobachtbaren Menge erst in dem Moment ausbildet, in dem der Reflex der letzten metallischen Phase verschwunden ist. Des Weiteren bildet sich bei konstantem Schwefelangebot am Ende der Aufheizphase des Substrates für einen kurzen Moment die schwefelreiche Phase CuIn₅S₈, die bei verzögertem Schwefelangebot nicht beobachtet wurde.

Die Bildung der Chalkopyrit-Phase CuInS₂ setzt bei verzögertem Schwefelangebot später ein, $T_{Sub} = 470$ K, als beim Prozess mit konstantem Schwefelangebot, $T_{Sub} = 430$ K. Auch ist das Umsetzen der metallischen Phasen bei verzögertem Schwefelangebot später abgeschlossen als beim Prozess mit verzögertem Schwefelangebot. In Tabelle 3.2 sind die Temperaturen und Zeitpunkte des Anfangs der CuInS₂-Bildung und des Verschwinden der metallischen Phasen während der beiden Prozesse zusammengefasst.

Wie zu erwarten ist, setzt die Synthese von CuInS₂-Schichten durch Sulfurisieren von Cu/In-Vorläuferschichten später ein und verläuft insgesamt langsamer, wenn die Schwefelquellentemperatur erst auf die maximale Temperatur gebracht wird, nachdem die Substrattemperatur ihren Maximalwert von 820 K erreicht hat.

3.6 Phasenbildung bei der Synthese von CuGaS₂-Schichten

In diesem Abschnitt wird die Sulfurisierung von Cu-Ga-Vorläuferschichten untersucht. Die Cu-Ga-Schicht wurde vom Cu-Ga-Target gesputtert. Eine solche Schicht war auch Bestandteil der Cu-Ga/In-Vorläuferschichten, die für die Syntheseprozesse von Cu(In, Ga)₂S₃ verwendet wurden (Abschn. 3.7). Sinn dieser Untersuchung ist es, herauszufinden, wie sich eine vom Cu-Ga-Target gesputterte Cu-Ga-Schicht ohne die Anwesenheit von Indium während einer Sulfurisierung verhält.

Im folgenden Abschnitt wird ein Sulfurisierungsprozess mit verzögertem Schwefelangebot gezeigt. Auf Unterschiede zu einem Sulfurisierungsprozess mit konstantem Schwefelangebot wird später in Abschnitt 3.6.2 eingegangen. Da der Prozess mit verzögertem Schwefelangebot langsamer als der mit konstantem Schwefelangebot verläuft, liefert er eine bessere Auflösung für in-situ Untersuchungen.

3.6.1 Sulfurisierung mit verzögertem Schwefelangebot

In Abbildung 3.6 sind die in-situ aufgenommenen EDXRD-Spektren während eines Sulfurisierungsprozesses einer Cu-Ga-Vorläuferschicht mit verzögertem Schwefelangebot in Abhängigkeit der Photonen-Energie und der Prozess-Zeit abgebildet. (Die Materialmengen der Vorläuferschicht werden in Tabelle 3.3 angegeben.) Die Zahlen markieren die Zuordnung der einzelnen Reflexe zu bestimmten Phasen, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen wird. Anschließend werden Intensitätsverläufe der Reflexe, die in Abbildung 3.6 mit Apostroph markiert sind, in Abhängigkeit von der Prozess-Zeit gezeigt.

Tabelle 3.3: Materialmengen der Vorläuferschicht, die für den in Abbildung 3.6 gezeigten Sulfurierungsprozess verwendet wurden. Die Materialien wurden in der Reihenfolge, wie sie in der Tabelle stehen (von oben nach unten) nacheinander durch DC-Magnetron-Sputtern auf dem Glas-Substrat abgeschieden. Aus den Materialmengen ergibt sich das Verhältnis [Cu]:[Ga]=0,86:0,14.

Element	Materialmenge in Atome/ μm^2
Mo	$3,2 \cdot 10^{10}$
Cu, Ga	$3,7 \cdot 10^{10}, 0,6 \cdot 10^{10}$

Zuordnung der Beugungsreflexe

Bevor der Aufheizprozess der Cu-Ga-Vorläuferschicht beginnt, sind neben dem Mo-Reflex zwei weitere Signale zu sehen. Sie stimmen mit den (111)- und (200)-Reflexen einer Struktur mit fcc-Gitter überein, die einen Gitterparameter hat, der gegenüber der von elementarem Cu ($a = 0,3615 \text{ nm}$) um den Faktor 1,001 vergrößert ist. Eine Vergrößerung des Gitterparameters durch eine feste Lösung von Gallium in Cu wurde von Owen und Roberts beobachtet [Owen & Roberts, 1939]. Deshalb werden die beiden Signale der festen Lösung Cu_{1-x}Ga_x zugeordnet, die laut Cu-Ga-Phasendiagramm (Anhang C) bis zu einem Ga-Anteil von 20% existiert ($0 \leq x \leq 0,2$). Die energetische Lage der Cu_{1-x}Ga_x-Reflexe nimmt mit der Prozess-Zeit ab, was nach Owen durch eine Zunahme von x im Cu_{1-x}Ga_x erklärt werden kann. Die Bestimmung des Ga-Gehalts dieser Phase aus der energetischen Lage der Reflexe wird weiter unten in Abschnitt 3.6.1 behandelt.

Die Reflexe, die in Abbildung 3.6 mit 2, 3 und 4 markiert sind, sind zu dem in der Abbildung mit t_4 markierten Zeitpunkt alle gleichzeitig vorhanden. Das zu diesem Zeitpunkt aufgenom-

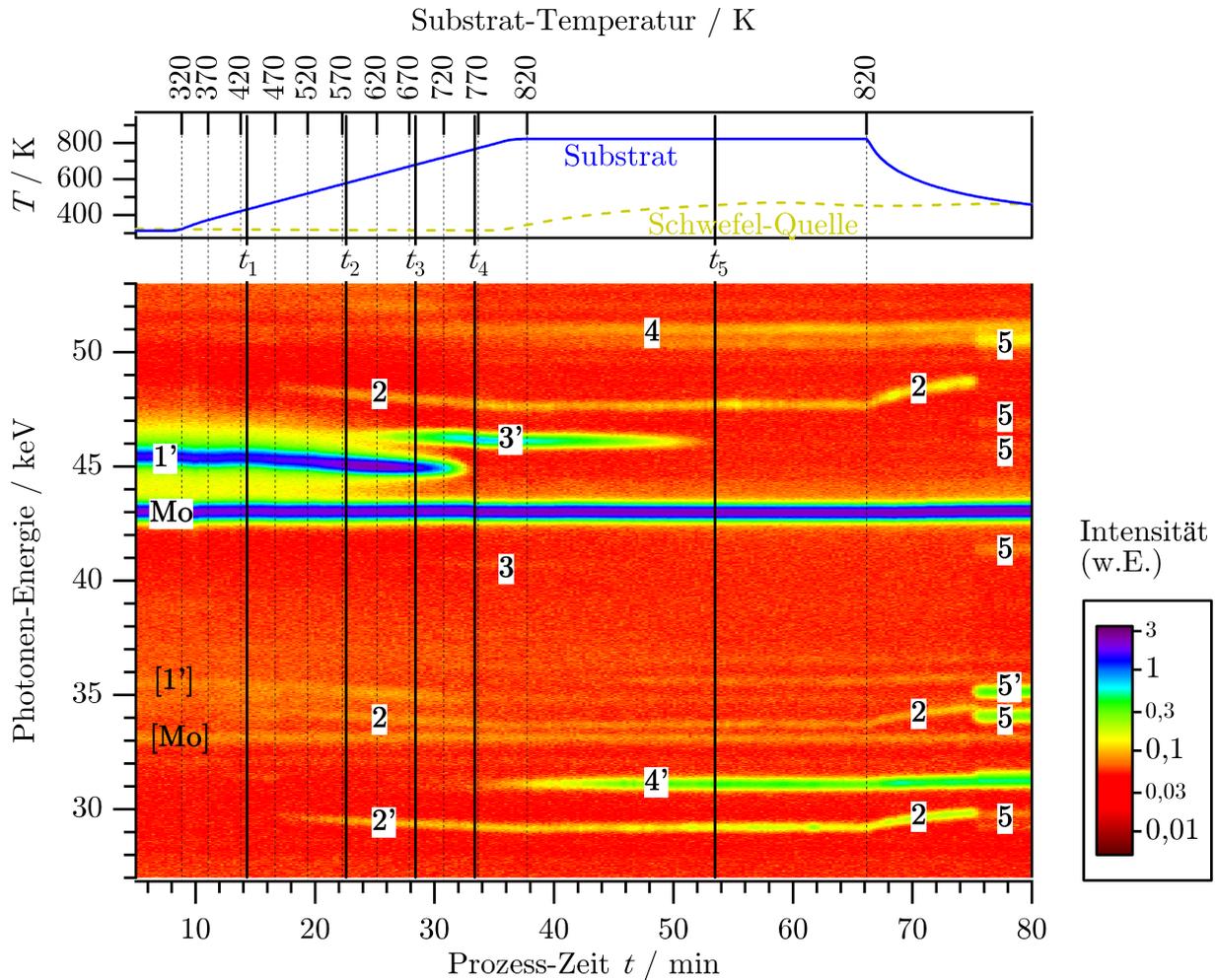


Abbildung 3.6: In-situ EDXRD-Spektren gemessen während eines Sulfurierungsprozesses mit verzögertem Schwefelangebot einer Cu-Ga-Vorläuferschicht ($[\text{Cu}]:[\text{Ga}]=0,86:0,14$) auf Mo-beschichtetem Glas. Aufgetragen ist die Anzahl der gemessenen Photonen geteilt durch das Integral des gleichzeitig gemessenen Mo- $K\alpha$ -Signals über der Photonen-Energie und der Prozess-Zeit. Die eingetragenen Zahlen markieren die Zuordnung der Reflexe zu den Phasen: 1-Cu $_{1-x}$ Ga $_x$ ($0,12 \leq x \leq 0,19$), 2-Cu $_2$ S, 3-Cu $_9$ Ga $_4$, 4-CuGaS $_2$, 5-CuS. Die starke Änderung der Energien der Cu $_2$ S-Reflexe (2) während des Aufheizens und Abkühlens des Substrates wird durch die Temperaturabhängigkeit der Stöchiometrie dieser Phase verursacht [Sorokin et al., 1975]. Die Referenzen, die für die Zuordnung verwendet wurden, finden sich in Tabelle C.1 im Anhang. Die Apostrophe hinter den Zahlen markieren die Reflexe, die für Abbildung 3.9 verwendet wurden. Die eckigen Klammern markieren Signale, die durch Verringerung der Photonenenergie um 9,86 keV im Detektor durch Ionisation des Germaniums entstehen [Buras & Gerward, 1989]. Der Beugungswinkel für die Messung war $\theta = 3,709^\circ \pm 0,002^\circ$ (siehe Abb. 2.2). Der obere Teil des Graphen zeigt den Temperaturverlauf des Substrates und der Schwefelquelle. Die Materialmengen der Vorläuferschicht sind in Tabelle 3.3 angegeben.

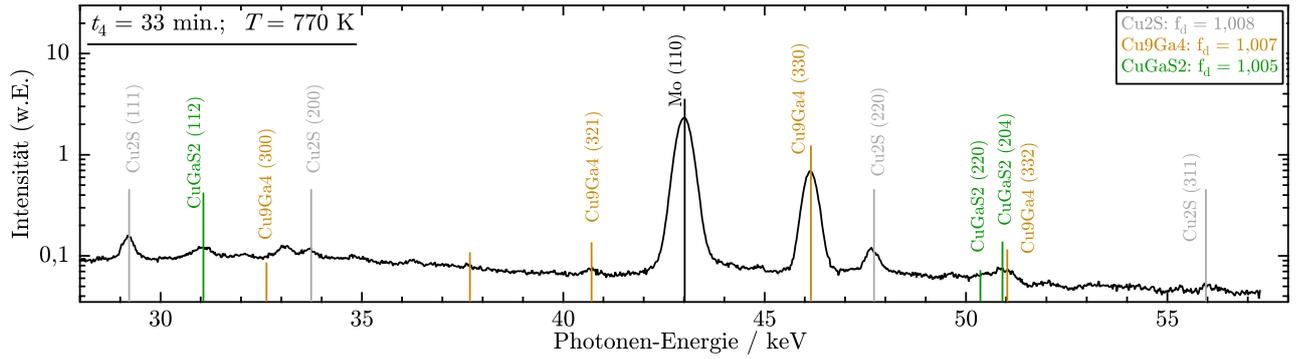


Abbildung 3.7: EDXRD-Spektrum, aufgenommen während der Sulfurisierung einer Cu-Ga-Vorläuferschicht ($[\text{Cu}]:[\text{Ga}]=0,86:0,14$) auf Mo-beschichtetem Glas (siehe Tabelle 3.3) mit verzögertem Schwefelangebot bei einer Substrattemperatur von 770 K. Abgebildet ist die Anzahl der gemessenen Photonen geteilt durch das Integral des gleichzeitig gemessenen Mo- $K\alpha$ -Signals logarithmisch aufgetragen über der Photonen-Energie. Der Beugungswinkel für die Messung war $\theta = 3,709^\circ \pm 0,002^\circ$ (siehe Abb. 2.2). Das Spektrum zeigt den mit t_4 markierten Ausschnitt aus dem Prozess aus Abbildung 3.6. Zusätzlich eingezeichnet sind energetische Lagen von Reflexen (vertikale Linien), die nach den Referenzen in Tabelle C.1 im Anhang bestimmt wurden.

Das EDXRD-Spektrum ist in Abbildung 3.7 logarithmisch gegen die Photonen-Energie aufgetragen. Stärker als zuvor bei der Sulfurisierung der Cu/In-Vorläuferschicht sind hier die Reflexe der Cu_2S -Phase zu erkennen. Das Signal bei 46,1 keV kann der Cu_9Ga_4 -Phase zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt nur einen weiteren Reflex bei 40,7 keV, der mit einem Reflex der Cu_9Ga_4 -Phase (ohne Überlagerung mit anderen Signalen) übereinstimmt. Da dieser Reflex jedoch keiner anderen aus dem Cu-Ga-Phasendiagramm bekannten Phase zugeordnet werden konnte, erscheint die Zuordnung zu Cu_9Ga_4 als gerechtfertigt. Bei einer Energie von 31 keV ist ein schwacher Reflex, der mit der Chalkopyrit-Phase CuGaS_2 übereinstimmt, zu sehen, der im Verlauf des Prozesses weiter zunimmt (in Abb. 3.6 mit 4' bezeichnet).

Die Reflexe 5 in Abbildung 3.6, die während des Abkühlens des Substrates bei einer Substrattemperatur von ca. 500 K entstehen, werden wie für die Sulfurisierung von Cu/In-Vorläuferschichten der Phase CuS zugeordnet (siehe Abschn. 3.5).

Änderung des Ga-Gehalts in der $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ -Phase während der Sulfurisierung

Wie zuvor erwähnt, konnte während des Sulfurierungsprozesses der Cu-Ga-Vorläuferschicht eine Veränderung der energetischen Lage der Reflexe der festen Lösung $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 0,2$) beobachtet werden (siehe Abb. 3.6). Eine Änderung der energetischen Lage der Reflexe wird durch eine Änderung der Gitterebenenabstände bzw. des Gitterparameters der kubischen $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ -Phase verursacht. Der Gitterparameter a wird durch die thermische Ausdehnung und durch den Ga-Gehalt (x) der Phase beeinflusst: Der Gitterparameter ist also eine Funktion der Temperatur und des Ga-Gehalts x : $a(T, x)$. Um umgekehrt aus der Größe des Gitterparameters den Ga-Gehalt bestimmen zu können, muss sowohl die thermische Ausdehnung der Phase bekannt sein, als auch die Abhängigkeit des Gitterparameters vom Ga-Gehalt bei konstanter Temperatur. Owen und Roberts haben einen linearen Zusammenhang zwischen Ga-Gehalt und Gitterparameter der Cu-Struktur beobachtet [Owen & Roberts, 1939]. Der Abbildung C.6 im Anhang nach Owen und Roberts wurde der Zusammenhang zwischen Ga-Gehalt x und Gitter-

parameter a_{CuGa}^{RT} bei Raumtemperatur entnommen:

$$x(a_{CuGa}^{RT}) = \frac{a_{CuGa}^{RT} - 0,3615\text{nm}}{0,029\text{nm}} \quad (3.1)$$

Aus der energetischen Position des (111)-Reflexes der kubischen Cu_{1-x}Ga_x-Phase kann mit Hilfe der Bragg-Gleichung (2.3) der Gitterebenenabstand $d_{(111)}$ und daraus der Gitterparameter berechnet werden mit

$$a_{CuGa} = \sqrt{3}d_{(111),CuGa}. \quad (3.2)$$

Um aus den so bestimmten Gitterparametern mit Hilfe von Gleichung (3.1) den Ga-Gehalt der Cu_{1-x}Ga_x-Phase bestimmen zu können, muss noch die thermische Ausdehnung berücksichtigt werden. Es wird eine Ausdehnung mit konstantem Ausdehnungskoeffizienten angenommen ($da/a = \alpha \cdot dT$), so dass gilt:

$$a_{CuGa}(T) = a_{CuGa}^{RT} \cdot \exp[\alpha_{CuGa} \cdot (T - 300\text{K})]. \quad (3.3)$$

Zusammen mit (3.1) und (3.2) erhält man daraus für den Ga-Gehalt

$$x(a_{CuGa}, T) = \frac{d_{(111),CuGa}^T \cdot \exp[-\alpha_{CuGa} \cdot (T - 300\text{K})] - 0,3615\text{nm}}{0,029\text{nm}}. \quad (3.4)$$

Dabei ist $d_{(111),CuGa}^T$ der Gitterebenenabstand der (111)-Ebene von Cu_{1-x}Ga_x, der bei Temperatur T durch EDXRD-Messung bestimmte wurde. Mit dieser Gleichung und der Bragg-Gleichung (2.3) (mit dem Beugungswinkel $\theta = 3,709^\circ$, siehe Abb. 2.2) wurde aus der Energie des (111)-Reflexes der Cu_{1-x}Ga_x-Phase der Ga-Gehalt dieser Phase während der Sulfurierungsprozesse berechnet. Für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_{CuGa} wurde dabei der Ausdehnungskoeffizient für reines Kupfer verwendet ($1,7 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ [Barbalace, 2007a]). Die tatsächliche Größe der thermischen Ausdehnung von Cu_{1-x}Ga_x ist aus der Literatur nicht bekannt.

Abbildung 3.8 a) zeigt einen Ausschnitt aus Abbildung 3.6, in dem die Abnahme der Energie des Cu_{1-x}Ga_x-Reflexes mit der Prozess-Zeit zu sehen ist. Die energetischen Lagen der Maxima des Reflexes sind für jedes aufgenommene Spektrum mit Punkten markiert. Aus diesen Energien wurde der Gitterparameter der Cu_{1-x}Ga_x-Phase nach Gleichung (3.2) berechnet. Die Werte sind in Abbildung 3.8 b) als ausgefüllte Rauten über der Prozess-Zeit und Substrattemperatur aufgetragen. Zusätzlich sind zwei Linien eingezeichnet, die einer linearen thermischen Ausdehnung mit dem Ausdehnungskoeffizienten von Kupfer ($1,7 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ [Barbalace, 2007a]) entsprechen. Bis zu einer Temperatur von ca 450 K weichen die aus der EDXRD-Messung bestimmten Werte von a_{CuGa} nur gering von denen einer rein thermischen Ausdehnung ab. Ab der Temperatur von 620 K, bzw. von der 25. bis zur 32. Minute folgen die Werte des Gitterparameters näherungsweise ebenfalls denen einer linearen thermischen Ausdehnung. Die Änderung der Gitterparameter in diesen Abschnitten des Prozesses kann demnach allein durch die thermische Ausdehnung des Gitters des Cu_{1-x}Ga_x erklärt werden.

Für den Abschnitt von der 16. bis zur 25. Minute kommt zu der thermischen Ausdehnung eine zusätzliche Ausdehnung hinzu. Diese kann durch die Aufweitung des Cu_{1-x}Ga_x-Gitters durch Zunahme des Ga-Anteils erklärt werden. Der Ga-Anteil x dieser Phase wurde mit Gleichung (3.4) berechnet. In Abbildung 3.8 c) sind die berechneten Werte von x aufgetragen. Der Ga-Gehalt beginnt bei ca. 12% und bleibt ab einem Wert von ca. 19% konstant. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Cu-Ga-Phasendiagramm (Abschn. 3.2, Anhang C.2), das besagt, dass die feste Lösung von Ga in Cu bei einer Temperatur von 700 K nur bis zu einem Ga-Gehalt von ca. 19% existiert. Die Ursachen für die Änderung des Ga-Gehaltes der Cu_{1-x}Ga_x-Phase wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

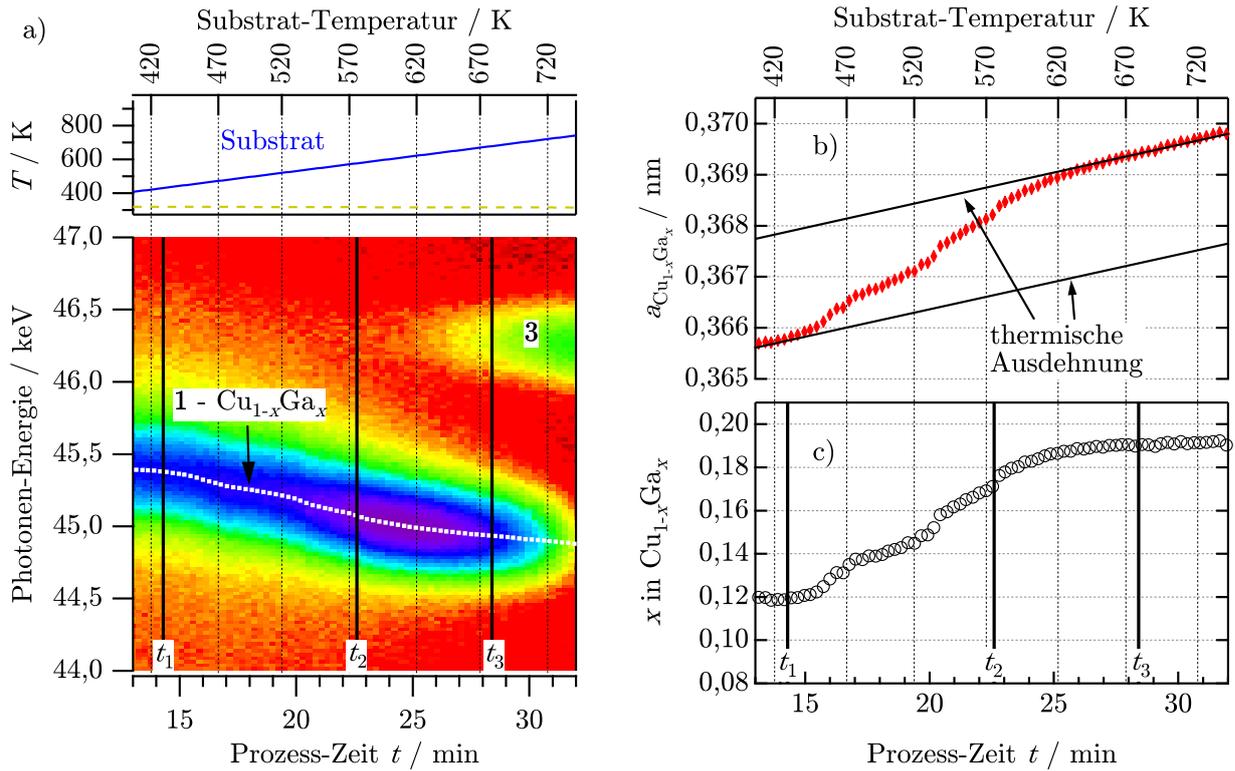


Abbildung 3.8: Änderung der energetischen Lage des (111)-Reflexes von $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ während der Aufheizphase bei der Sulfurisierung einer Cu-Ga-Vorläuferschicht ([Cu]:[Ga]=0,86:0,14). a) ist ein Teilbereich des Graphen in Abbildung 3.6. Die weißen Punkte markieren die Maxima des (111)-Reflexes von $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ für jedes Messintervall von 15 Sekunden. In b) sind Werte für den Gitterparameter des kubischen Gitters der $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ -Phase über der Prozess-Zeit aufgetragen. Die Werte wurden aus den energetischen Lagen des (111)-Reflexes von $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ aus a) nach Gleichung (3.2) berechnet. Zusätzlich sind zwei Linien eingezeichnet, die einer linearen thermischen Ausdehnung mit dem Ausdehnungskoeffizienten von Kupfer ($1,7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [Barbalace, 2007a]) entsprechen. In c) sind die nach Gl. (3.4) berechneten Werte für den Ga-Gehalt x der $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ -Phase gegen die Prozess-Zeit aufgetragen.

Phasenexistenzverlauf

Anhand der Zuordnung der einzelnen Reflexe zu bestimmten Phasen, kann der Existenzbereich der Phasen in Abhängigkeit von der Prozess-Zeit bestimmt werden. Dazu wird die Intensität der Reflexe, die in Abbildung 3.1 mit Apostroph markiert sind, gegen die Prozess-Zeit aufgetragen. Die Reflexe, die während der Sulfurisierung der Cu-Ga-Vorläuferschicht in-situ gemessen wurden, wurden für jedes Messintervall durch Gauß-Kurven angefitet und aus der Fläche unter den Gauß-Kurven wurden die Intensitäten der Reflexe bestimmt (siehe Abschnitt 2.3). In Abbildung 3.9 sind die Intensitäten der Reflexe, die in Abbildung 3.6 mit Apostroph markiert sind, gegen die Prozess-Zeit aufgetragen. Zusätzlich ist im oberen Teil des Graphen die Temperatur des Substrates und der Schwefelquelle in Abhängigkeit der Prozess-Zeit abgebildet.

Die Cu-Ga-Vorläuferschicht (mit [Cu]:[Ga]=0,86:0,14) ist bis zu einer Substrattemperatur von 470 K einphasig und besteht nur aus der festen Lösung von Gallium in fcc-Cu: $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$. Ab 490 K erscheint der Cu_2S -Reflex. Die Intensität des $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ -Reflexes nimmt erst bei einer Temperatur von 620 K deutlich ab, ab der das Signal für Cu_9Ga_4 zunimmt. Zum Zeitpunkt t_4 bei 770 K korreliert das Verschwinden des $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ -Reflexes mit der maximalen Intensität des Cu_9Ga_4 -Reflexes und dem Auftauchen des CuGaS_2 -Reflexes. Im weiteren Verlauf nimmt

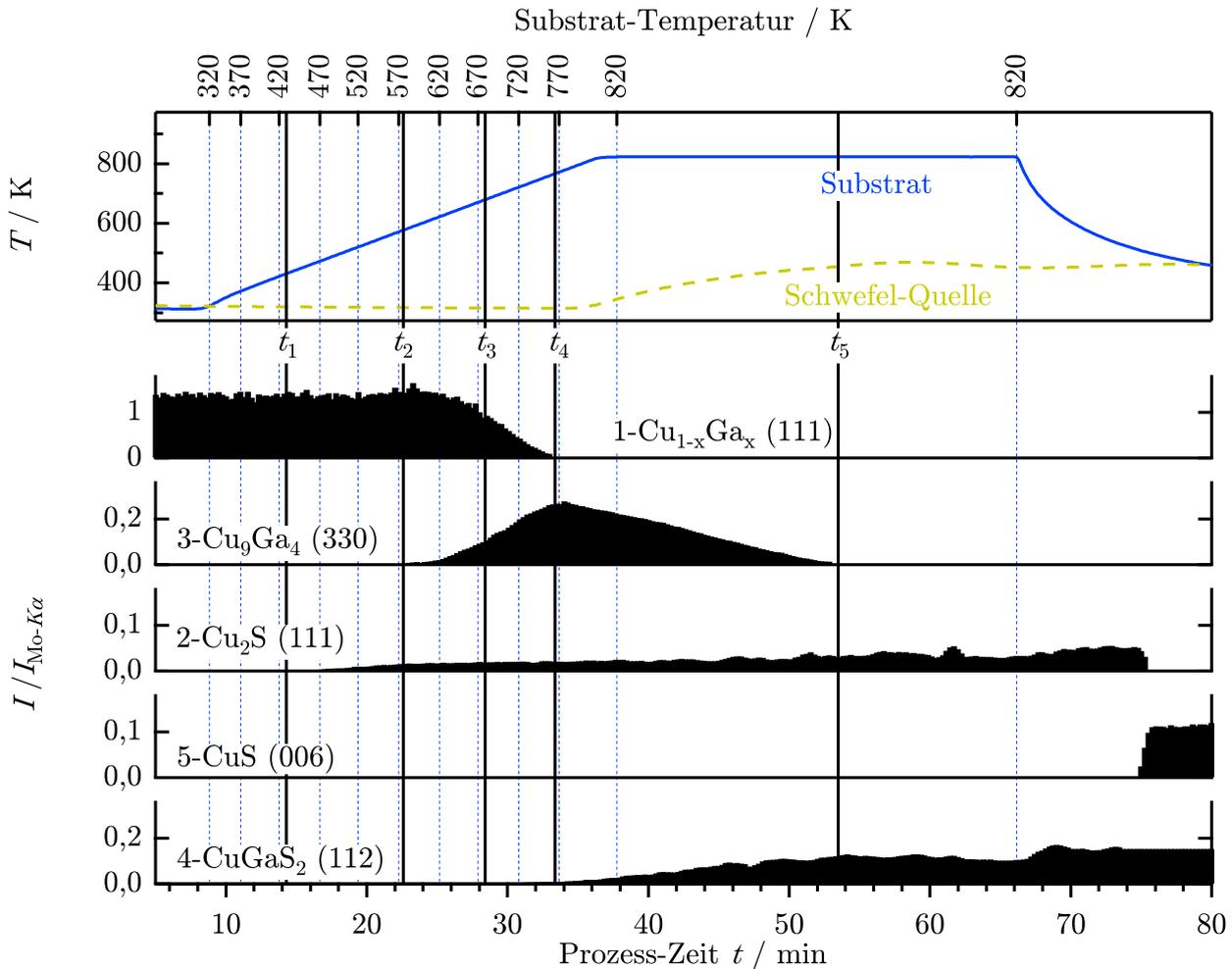


Abbildung 3.9: Intensität von Reflexen von in-situ EDXRD-Spektren gemessen während der Sulfurisierung mit verzögertem Schwefelangebot einer Cu-Ga-Vorläuferschicht ([Cu]:[Ga]=0,86:0,14) auf Mo-beschichtetem Glas aufgetragen gegen die Prozess-Zeit. Es werden die Intensitäten der Reflexe gezeigt, die in Abbildung 3.6 mit Apostroph markiert sind. Alle Reflexe wurden durch das Integral des gleichzeitig gemessenen Mo-K α -Signals geteilt. Der obere Teil des Graphen zeigt den Temperaturverlauf des Substrates und der Schwefelquelle.

Cu₉Ga₄ ab, während CuGaS₂ zunimmt, bis 20 Minuten später (bei t₅) Cu₉Ga₄ verschwunden ist. Der Reflex von Cu₂S nimmt währenddessen weiter zu. Am Ende findet bei einer Substrattemperatur von 220 K eine Umwandlung von Cu₂S zu der schwefelreicheren Phase CuS statt.

Diskussion

Die Abnahme des Ga-Gehalts, die mit der Bildung von Cu₂S einsetzt, führt zu der Annahme, dass durch die Bildung von Cu₂S der Cu_{1-x}Ga_x-Phase Kupfer entzogen wird, wodurch sich der Ga-Gehalt der Cu_{1-x}Ga_x-Phase erhöht. Das geht so lange, bis der Ga-Gehalt 19% ($x = 0,19$) erreicht hat. In Abbildung 3.8 wurde gezeigt, dass der Ga-Gehalt bis 19% ansteigt und dann ab der 25. Minute (bei 620 K) konstant bleibt. Das legt nahe, dass die fest Lösung Cu_{1-x}Ga_x mehr als 19% Gallium nicht aufnehmen kann, was mit dem Cu-Ga-Phasendiagramm (Anhang C) übereinstimmt. Das hat zur Folge, dass sich die Cu₉Ga₄-Phase mit einem höheren Ga-Gehalt ausbildet. Diese Umwandlung findet so lange statt, bis alles Cu_{1-x}Ga_x aufgebraucht ist. Die Abnahme von Cu₉Ga₄ korreliert dagegen mit der Bildung von CuGaS₂, während auch Cu₂S

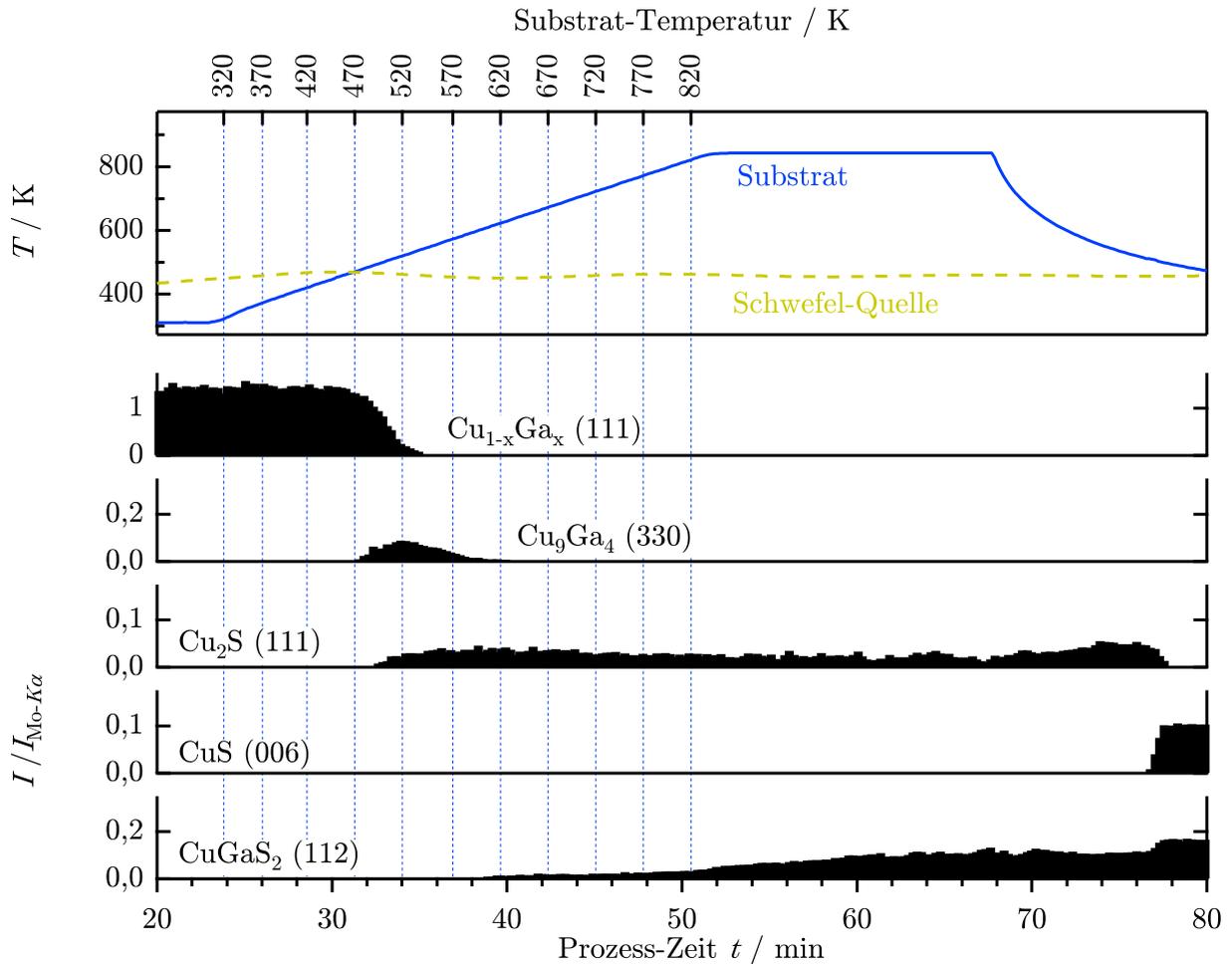


Abbildung 3.10: Intensität von Reflexen von in-situ EDXRD-Spektren gemessen während der Sulfurierung mit konstantem Schwefelangebot einer Cu-Ga-Vorläuferschicht ($[\text{Cu}]:[\text{Ga}]=0,86:0,14$) auf Mo-beschichtetem Glas aufgetragen gegen die Prozess-Zeit. Alle Reflexe wurden durch das Integral des gleichzeitig gemessenen Mo- $K\alpha$ -Signals geteilt. Der obere Teil des Graphen zeigt den Temperaturverlauf des Substrates und der Schwefelquelle.

weiter wächst. Dies kann dadurch verstanden werden, dass für die Bildung von CuGaS_2 die Elemente Kupfer und Gallium zu gleichen Anteilen aus der Cu_9Ga_4 -Phase entnommen werden und dadurch je vier Atome Gallium und Kupfer, fünf Atome Kupfer überschüssig sind, die zusammen mit Schwefel Cu_2S bilden. CuGaS_2 wächst also aus der Cu_9Ga_4 -Phase unter Bildung von Cu_2S aus dem überschüssigen Kupfer.

3.6.2 Sulfurierung mit konstantem Schwefelangebot

In diesem Abschnitt wird der Phasenexistenzverlauf während einer Sulfurierung einer Cu-Ga-Vorläuferschicht mit konstantem Schwefelangebot dargestellt. Hiermit soll der Einfluss des Schwefelangebotes auf den Phasenverlauf gezeigt werden. Es wurde eine Cu-Ga-Vorläuferschicht verwendet mit den gleichen Materialmengen wie die Vorläuferschicht für den Prozess mit verzögertem Schwefelangebot im vorherigen Abschnitt (siehe Tabelle 3.3) mit einem atomaren Verhältnis von $[\text{Cu}]:[\text{Ga}]=0,86:0,14$.

In Abbildung 3.10 sind die Intensitäten von Reflexen der während der Sulfurierung der Cu-Ga-Vorläuferschicht beobachteten Phasen zusammen mit der Temperatur des Substrates und der Schwefelquelle gegen die Prozess-Zeit aufgetragen. Die Folge der Phasenformation

verläuft wie in dem Sulfurisierungsprozess mit verzögertem Schwefelangebot von $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ über $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x + \text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_9\text{Ga}_4$ zu $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_9\text{Ga}_4 + \text{CuGaS}_2$ und schließlich $\text{Cu}_2\text{S} + \text{CuGaS}_2$. Die Bildung von Cu_2S findet ebenfalls ab einer Temperatur von 490 K statt, die Intensität des Reflexes wächst jedoch schneller und erreicht bei einer Temperatur von 600 K ein Maximum. In der gleichen Zeit bildet sich Cu_9Ga_4 , der Reflex ist jedoch schwächer als bei der Sulfurierung mit verzögertem Schwefelangebot und bei einer Temperatur von 620 K bereits wieder verschwunden. Das Erscheinen des Reflexes der Chalkopyrit-Phase CuGaS_2 fällt mit dem Verschwinden des Cu_9Ga_4 -Reflexes zusammen und nimmt dann bis zu einer Temperatur von ca. 820 K langsam und ab 820 K ungefähr in der gleichen Geschwindigkeit wie bei der Sulfurierung mit verzögertem Schwefelangebot zu. Während CuGaS_2 zunimmt, nimmt der Cu_2S -Reflex an Intensität etwas ab.

Diskussion

Der wesentliche Unterschied der hier gezeigten Sulfurierung der Cu-Ga-Vorläuferschicht mit konstantem Schwefelangebot zu der mit verzögertem Schwefelangebot ist der, dass CuGaS_2 sich größtenteils erst bildet, nachdem die Reflexe der metallischen Phasen bereits verschwunden sind. Da zu dem Zeitpunkt des Verschwindens von Cu_9Ga_4 bei einer Substrattemperatur von ca. 620 K sich noch fast kein CuGaS_2 ausgebildet hat und ansonsten nur Cu_2S beobachtet werden kann, wird vermutet, dass das Ga in flüssiger Form in der Probe vorliegt. Laut dem Cu-Ga-Phasendiagramm (Anhang C) kann die Cu-Ga-Flüssigphase bei 620 K ca. 10% Cu enthalten. Für die Bildung von CuGaS_2 werden Kupfer und Gallium jedoch zu gleichen Anteilen benötigt, so dass zusätzlich Kupfer gebraucht wird, um alles Ga der flüssigen Phase in CuGaS_2 umzuwandeln. Es wird daher gefolgert, dass das CuGaS_2 sowohl aus einer Ga-reichen Flüssigphase als auch aus der Cu_2S -Phase wächst. Diese These wird durch die Abnahme der Intensität des Cu_2S -Reflexes unterstützt, die während der Zunahme des CuGaS_2 -Reflexes in Abbildung 3.10 zu sehen ist. Dieser Prozesspfad der CuGaS_2 läuft in einer ähnlich großen Zeitspanne von ca. 20 Minuten ab, wie die Bildung von CuGaS_2 aus der Cu_9Ga_4 -Phase, wie sie bei der Sulfurierung mit verzögertem Schwefelangebot beobachtet wurde (vergl. Abb. 3.9 in Abschn. 3.6.1).

3.6.3 Zusammenfassung

Bei der Sulfurierung von Cu-Ga-Vorläuferschichten mit verzögertem Schwefelangebot wächst CuGaS_2 ab einer Temperatur von 770 K aus der metallischen Phase Cu_9Ga_4 unter zusätzlicher Bildung von Cu_2S aus dem überschüssigen Kupfer. Im Gegensatz dazu ist beim Prozess mit konstantem Schwefelangebot während der Bildung von CuGaS_2 keine Ga-haltige Phase sichtbar. Dieses Ergebnis wird so interpretiert, dass bei höherem Schwefeldruck und bei einer Substrattemperatur ab 600 K die Bildung von Cu_2S gegenüber Cu_9Ga_4 bevorzugt wird und das Gallium dann in einer flüssigen Phase vorliegt. Die Umwandlung der metallischen Phasen zur Bildung von Cu_2S findet zum Großteil bei einer Temperatur statt, bei der sich CuGaS_2 noch nicht oder nur sehr langsam bilden kann. CuGaS_2 wächst anschließend aus der Cu_2S -Phase und dem flüssigen Gallium.

In Tabelle 3.4 sind die Temperaturen und Zeitpunkte des Anfangs der CuGaS_2 -Bildung und des Verschwindens der metallischen Phasen während der beiden Sulfurierungsprozesse zusammengefasst. Durch beide Sulfurierungsprozesse (Schwefelangebot konstant und verzögert) konnte die Chalkopyrit-Phase CuGaS_2 aus einer Cu-Ga-Vorläuferschicht erfolgreich synthetisiert werden. Die Bildung von CuGaS_2 setzt bei konstantem Schwefelangebot früher ein als bei verzögertem Schwefelangebot. Insgesamt verläuft jedoch der Syntheseprozess zur vollständigen

Tabelle 3.4: Angegeben sind Substrattemperatur und Zeitdauer vom Beginn der Aufheizphase des Substrates bis zum ersten Auftauchen des CuGaS₂-Reflexes und bis zum Verschwinden der letzten metallischen Phase für die beiden Sulfurisierungsprozesse von Cu-Ga-Vorläuferschichten ([Cu]:[Ga]=0,86:0,14) mit konstantem und verzögertem Schwefelangebot.

	Schwefel konstant	Schwefel verzögert
Anfang der CuGaS ₂ -Bildung	600 K; 14 min	770 K; 24 min
Verschwinden der metallischen Phasen	620 K; 15 min	820 K; 45 min
Differenz	1 min	21 min

Synthese von CuGaS₂ für beide Prozesse ungefähr gleich schnell. Im Vergleich zum Cu-In-S-System setzt die Bildung der Chalkopyrit-Phase im Cu-Ga-S-System sowohl beim Prozess des konstanten Schwefelangebotes als auch beim Prozess des verzögerten Schwefelangebotes erst bei höheren Temperaturen ein (vgl. Tabelle 3.2 in Abschn. 3.5).

3.7 Phasenbildung bei der Synthese von Cu(In, Ga)S₂-Schichten

Nachdem zuvor die ternären Systeme Cu-In-S und Cu-Ga-S und die Synthese von CuInS₂- bzw. CuGaS₂-Schichten behandelt wurden, widmet sich dieser Teil des Kapitels nun der Synthese von quaternären Cu(In_{1-ξ}Ga_ξ)S₂-Schichten. Das übergeordnete Ziel dieses Kapitels ist es zu verstehen, wie durch Sulfurisieren von metallischen Cu-Ga-In-Vorläuferschichten reine Cu(In, Ga)S₂-Schichten präpariert werden können, die als Absorber für die Weiterverarbeitung zu Solarzellen geeignet sind. In den Abschnitten 3.5 und 3.6 konnte gezeigt werden, dass bei der Sulfurisierung von Cu-In-Vorläuferschichten und Cu-Ga-Vorläuferschichten eine Variation des Schwefelangebotes den Verlauf der Phasenbildung zwar beeinflusst, am Ende jedoch in beiden Fällen alle Metalle vollständig sulfuriert waren. D.h. es lagen nur noch die Chalkopyrit-Phase CuInS₂ bzw. CuGaS₂ und die binäre Phase CuS vor. (CuS kann an der Oberfläche der Probe vor der Verarbeitung der Chalkopyrit-Schichten zu Solarzellen durch KCN-Ätzen entfernt werden.)

In den Abschnitten 3.7.2 und 3.7.3 werden die Phasenbildungen während der Sulfurisierung von Cu-Ga/In-Vorläuferschichten und der Einfluss des Schwefelangebotes auf die Phasenbildung untersucht. Es wird gezeigt, dass im Fall eines konstanten Schwefelangebotes nach dem Sulfurisierungsprozess noch eine metallische Phase vorliegt. Beim Prozess mit verzögertem Schwefelangebot, der im nächsten Abschnitt behandelt wird, lagen dagegen am Ende des Prozesses nur die Chalkopyrit-Phase Cu(In, Ga)S₂ und CuS vor. Anders als für die Sulfurisierung der Cu/In- und Cu-Ga-Vorläuferschichten wird hier zuerst die Sulfurisierung mit konstantem Schwefelangebot behandelt, um die Probleme aufzuzeigen, die mit diesem Sulfurisierungsprozess zusammenhängen. Anschließend wird dann gezeigt, wie sich diese Probleme durch Verzögerung des Schwefelangebotes vermeiden lassen.

Um die Phasenbildung während dieser Syntheseprozesse besser verstehen zu können, wird zunächst in 3.7.1 die Phasenbildung beim Aufheizen einer Cu-Ga/In-Vorläuferschicht ohne Schwefel untersucht.

3.7.1 Erhitzen einer Cu-Ga/In-Schicht ohne Schwefel

In diesem Abschnitt werden EDXRD-Untersuchungen zur Phasenbildung beim Erhitzen einer Cu-Ga/In-Vorläuferschicht mit der Zusammensetzung [Cu]:[In]:[Ga]=1,5:0,76:0,24 vorgestellt.

Tabelle 3.5: Materialmengen der Cu-Ga/In-Vorläuferschicht, die für den in Abbildung 3.11 b) gezeigten Sulfurisierungsprozess verwendet wurden (Probe B). Die Materialien wurden in der Reihenfolge, wie sie in der Tabelle stehen (von oben nach unten) nacheinander durch DC-Magnetron-Sputtern auf dem Glas-Substrat abgeschieden. Aus den Materialmengen ergibt sich das Verhältnisse [Cu]:[In]:[Ga]=1,5:0,76:0,24.

Element	Materialmenge in Atome/ μm^2
Mo	$3,2 \cdot 10^{10}$
Cu, Ga	$3,7 \cdot 10^{10}, 0,6 \cdot 10^{10}$
In	$1,9 \cdot 10^{10}$

Tabelle 3.6: Materialmengen der Cu-Ga/Ga-Vorläuferschicht, die für den in Abbildung 3.11 a) gezeigten Sulfurisierungsprozess verwendet wurden (Probe A). Die Materialien wurden in der Reihenfolge, wie sie in der Tabelle stehen (von oben nach unten) nacheinander auf dem Glas-Substrat abgeschieden. Die reine Ga-Schicht wurde durch Aufdampfen abgeschieden, die anderen Schichten durch DC-Magnetron-Sputtern. Aus den Materialmengen ergibt sich das Verhältnis [Cu]:[Ga]=1,5:1.

Element	Materialmenge in Atome/ μm^2
Mo	$3,2 \cdot 10^{10}$
Cu, Ga	$3,7 \cdot 10^{10}, 0,6 \cdot 10^{10}$
Ga	$1,9 \cdot 10^{10}$

Die Materialmengen, die durch Kathodenzerstäubung (Sputtern) auf das Substrat aufgetragen wurden, sind in Tabelle 3.5 angegeben. Als Referenz für die Zuordnung der Beugungsreflexe wurde der Aufheizprozess ebenfalls mit einer Cu-Ga/Ga-Vorläuferschicht durchgeführt, bei der das In der Cu-Ga/In-Vorläuferschicht durch Ga ersetzt wurde. Dieses Ga wurde durch PVD aufgetragen, da elementares Ga für das Sputtern nicht geeignet ist (vgl. Abschn. 3.3). Die Materialmengen der Cu-Ga/Ga-Vorläuferschicht werden in Tabelle 3.6 angegeben. Die Cu-Ga/Ga-Vorläuferschicht wird im Folgenden mit Probe A bezeichnet, die Cu-Ga/In-Vorläuferschicht mit Probe B.

Die EDXRD-Spektren, die während des Erhitzens von Probe A und von Probe B gemessen wurden, sind in Abbildung 3.11 a) und b) zusammen mit der Probertemperatur gegen die Prozess-Zeit abgebildet. Die Zahlen markieren die Zuordnung der einzelnen Reflexe zu bestimmten Phasen, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen wird. Die vertikalen Linien, die mit t_1 und t_2 bezeichnet sind, markieren Zeitpunkte, auf die in den folgenden Abschnitten Bezug genommen wird.

Während des Erhitzens einer Cu-Ga/In-Vorläuferschicht von Raumtemperatur auf 820 K findet bei 400 K eine Änderung der EDXRD-Reflexe statt, wie in Abbildung 3.11 b) zu sehen ist. Zwischen 400 K und 820 K ist nur noch eine kontinuierliche Verschiebung der Reflexe zu niedrigeren Energien sowie Schwankungen in der Intensität der Reflexe sichtbar. Zum Vergleich wurde der Aufheizprozess der Cu-Ga/Ga-Schicht in Abbildung 3.11 a) abgebildet. Auch hier findet nur eine einzige Änderung der Reflexe statt, jedoch dauert diese länger und findet bei Temperaturen zwischen 420 K bis 470 K statt.

Zuordnung der Beugungsreflexe

Die Phasenbildung von Cu-Ga-Vorläuferschichten bei Raumtemperatur wurde gründlich von [Neisser, 2001] untersucht. Die Reflexe der Cu-Ga-Schicht (Probe A) in Abbildung a) bis 400 K entsprechen den dort gemachten Beobachtungen und können den Phasen CuGa₂ und Cu zuge-

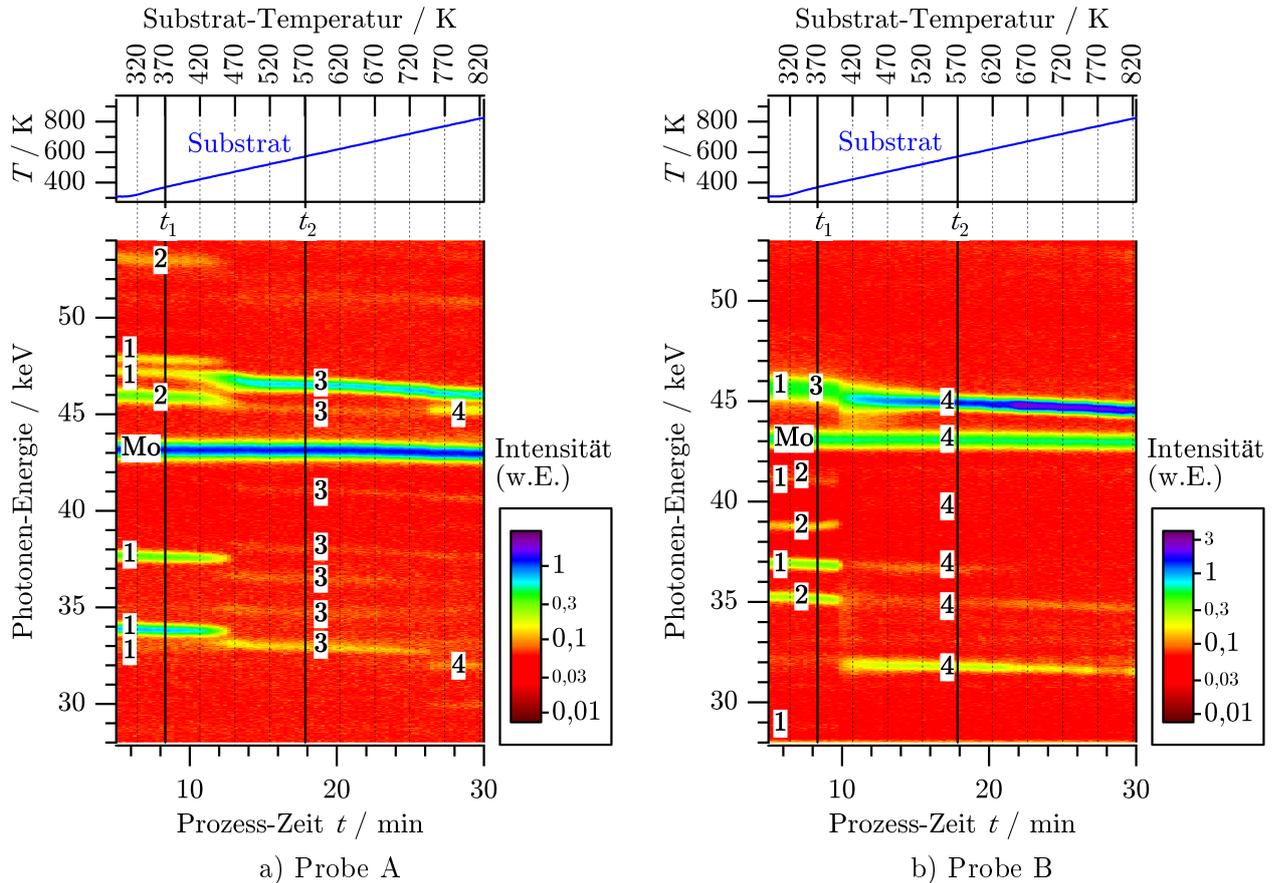


Abbildung 3.11: In-situ EDXRD-Spektren gemessen während eines Aufheizprozesses a) einer Cu-Ga/Ga-Vorläuferschicht ($[\text{Cu}]:[\text{Ga}]=1,5:1$) und b) einer Cu-Ga/In-Vorläuferschicht ($[\text{Cu}]:[\text{In}]:[\text{Ga}]=1,5:0,76:0,24$) auf Mo-beschichtetem Glas. Aufgetragen ist die Anzahl der gemessenen Photonen geteilt durch das Integral des gleichzeitig gemessenen Mo- $K\alpha$ -Signals über der Photonen-Energie und der Prozess-Zeit. Die eingetragenen Zahlen markieren die Zuordnung der Reflexe zu den Phasen: a) 1-CuGa₂, 2-Cu, 3-Cu₉Ga₄, 4-Cu₉Ga₄ (andere Modifikation, Erklärung im Text). b) 1-CuIn₂, 2-In, 3-Cu : Ga, 4-Cu₉(In, Ga)₄. Die Referenzen, die für die Zuordnung verwendet wurden, finden sich in Tabelle C.1 im Anhang. Der Beugungswinkel für die Messung war $\theta = 3,705^\circ \pm 0,002^\circ$ (siehe Abb. 2.2). Die oberen Teile der beiden Graphen zeigen den Temperaturverlauf des Substrates.

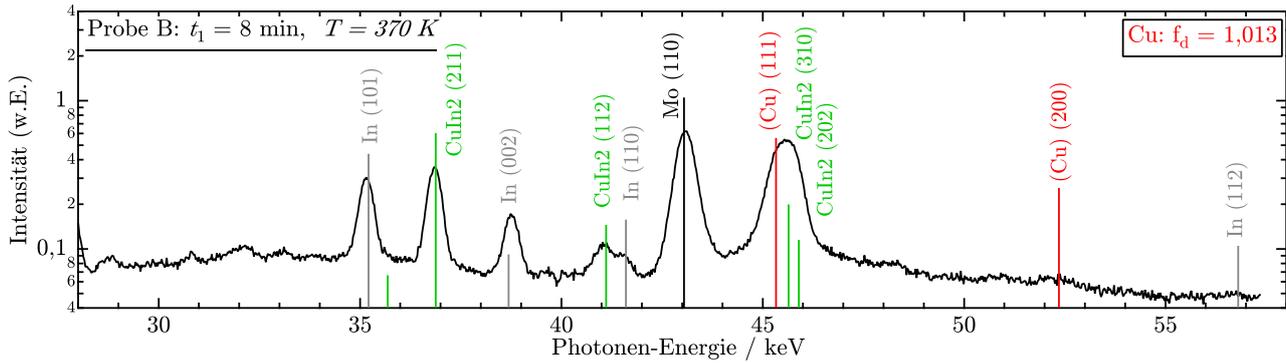


Abbildung 3.12: EDXRD-Spektrum aufgenommen während des Erhitzens einer Cu-Ga/In-Vorläuferschicht ($[\text{Cu}]:[\text{In}]:[\text{Ga}]=1,5:0,76:0,24$) auf Mo-beschichtetem Glas (Probe B, siehe Tabelle 3.5) bei einer Substrattemperatur von 370 K. Abgebildet ist die Anzahl der gemessenen Photonen geteilt durch das Integral des gleichzeitig gemessenen Mo- $K\alpha$ -Signals logarithmisch aufgetragen über der Photonen-Energie. Der Beugungswinkel für die Messung war $\theta = 3,705^\circ \pm 0,002^\circ$ (siehe Abb. 2.2). Das Spektrum ist in Abbildung 3.11 mit t_1 markiert. Zusätzlich eingezeichnet sind energetische Lagen von Reflexen (vertikale Linien), die nach den Referenzen in Tabelle C.1 im Anhang bestimmt wurden.

ordnet werden, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Die Phasenzuordnung zu den Reflexen der Cu-Ga/In-Schicht (Probe B) von Raumtemperatur bis ca. 400 K ist exemplarisch durch das Spektrum in Abbildung 3.12 dargestellt. Das Spektrum wurde bei einer Temperatur von 370 K aufgenommen. Dies entspricht dem in Abbildung 3.11 mit t_1 markierten Zeitpunkt. Zusätzlich sind die energetischen Lagen der Bragg-Reflexe eingetragen, die nach den Referenzen in Tabelle C.1 im Anhang für den Beugungswinkel $\theta = 3,705^\circ$ bestimmt wurden (siehe Abb. 2.2). Die Signale von 35 keV bis 42 keV zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Referenzlinien für die Phasen In und CuIn₂. Die Zuordnung der Reflexe, die in der Abbildung mit (Cu) (111) und (Cu) (200) bezeichnet sind, ist weniger offensichtlich. Die Energie der vertikalen Linien dieser Reflexe wurde aus der Referenz für Cu bestimmt [Swanson & Tatge, 1953], wobei der Gitterparameter von 0,3615 nm um einen Faktor $f_d = 1,013$ vergrößert wurde. Dieser Faktor wurde so angepasst, dass die energetische Lage des berechneten (200)-Reflexes mit dem schwachen Signal bei 52,3 keV übereinstimmt. Die Lage des entsprechenden (Cu) (111)-Reflexes liegt so dicht an den Reflexen der CuIn₂-Reflexe, dass diese Reflexe nicht voneinander getrennt werden konnten. Da eine Phase mit Cu-Struktur mit einem gegenüber Cu vergrößerten Gitterparameter auch in reinen Cu-Ga-Schichten beobachtet werden konnte (siehe Abschn. 3.6), wird die Existenz einer festen Lösung Cu_{1-x}Ga_x von Gallium in Cu mit dem Gitterparameter $0,3615 \text{ nm} \cdot 1,013 = 0,3662 \text{ nm}$ in der Probe angenommen. Für den Ga-Gehalt der Cu_{1-x}Ga_x-Phase ergibt sich dann nach Gleichung (3.4) $x \approx 0,15$ (bei $T = 370 \text{ K}$).

Die Spektren, die zum Zeitpunkt, der in Abbildung 3.11 mit t_2 bezeichnet wird, bei einer Temperatur von 570 K an der Cu-Ga/Ga-Vorläuferschicht (Probe A) und der Cu-Ga/In-Vorläuferschicht (Probe B) gemessen wurden, werden in Abbildung 3.13 a) und b) gezeigt. Im Spektrum der Probe A bei 570 K können alle auftretenden Reflexe eindeutig der kubischen Phase Cu₉Ga₄ zugeordnet werden (Abb. 3.13 a)). Die vertikalen Linien markieren die energetischen Lagen der Bragg-Reflexe, die für ein Gitter der Raumgruppe P $\bar{4}3m$ mit dem Gitterparameter $a = 0,875 \text{ nm}$ berechnet wurden. Dieser Wert für den Gitterparameter wurde von Stokhuyzen et al. für die γ_1 -Cu₉Ga₄-Phase (mit Raumgruppe P $\bar{4}3m$) bestimmt [Stokhuyzen et al., 1974]. Diese Phase existiert gemäß dem Cu-Ga-Phasendiagramm (Anhang C) in einem Stöchiometriebereich von 30 at.% Ga-Anteil ($[\text{Cu}]:[\text{Ga}]=0,7:0,3$) bis 34 at.% Ga-Anteil. Für die Stöchiometrie der

Probe A mit [Cu]:[Ga]=0,6:0,4 existiert laut dem Phasendiagramm jedoch die γ_3 -Modifikation Cu₉Ga₄. Ab einer Temperatur von ca. 750 K tauchen zwei weitere Reflexe auf (in Abbildung 3.11 a) mit 4 bezeichnet), deren energetischen Lagen denen Reflexen entsprechen, die für ein P $\bar{4}$ 3m-Gitter mit dem Gitterparameter $a = 0,90$ nm berechnet wurden. Laut Phasendiagramm existiert ab einer Temperatur von ca. 760 K die γ -Modifikation von Cu₉Ga₄. Es wird daher vermutet, dass mit den Reflexen, die in Abbildung 3.11 a) mit 4 gekennzeichnet sind, die γ -Cu₉Ga₄-Phase beobachtet wird. Die Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter wird weiter unten in diesem Abschnitt behandelt.

In Abbildung 3.13 b) ist das Spektrum der Cu-Ga/In-Vorläuferschicht (Probe B) zum Zeitpunkt t_2 bei 570 K zu sehen. In der Abbildung sind die berechneten energetischen Lagen von Reflexen, die für ein P $\bar{4}$ 3m-Gitter mit dem Gitterparameter $a = 0,906$ nm berechnet wurden, als vertikale Linien eingezeichnet. Der Gitterparameter wurde so angepasst, dass eine maximale Übereinstimmung mit den energetischen Lagen der gemessenen Reflexe erreicht wurde. In Abbildung 3.13 c) sind die energetischen Lagen von Reflexen, die für ein P $\bar{4}$ 3m Gitter mit dem Gitterparameter $a = 0,925$ nm berechnet wurden, als vertikale Linien eingezeichnet. Dieser Gitterparameter wurde von Weibke für die Cu₉In₄-Phase bei einer Temperatur von 923 K bestimmt, die ebenfalls die Raumgruppe P $\bar{4}$ 3m hat [Weibke, 1939].

Anhand dieser Ergebnisse wurde von uns, wie auch schon in [Mainz et al., 2007b] gezeigt, die Existenz einer Cu₉(In_{1-x}Ga_x)₄-Phase mit einer P $\bar{4}$ 3m-Struktur postuliert. Dies wird wie folgt argumentiert:

Zum einen stimmen die energetischen Lagen von drei Reflexen des Spektrums, das an der Cu-Ga/In-Vorläuferschicht gemessen wurde (Abb. 3.13 b)), gut mit den energetischen Lagen eines Gitters mit Raumgruppe P $\bar{4}$ 3m überein. Weiterhin liegt die Größe des Gitterparameters dieses Gitters zwischen den Gitterparametern von Cu₉Ga₄ und Cu₉In₄, die ebenfalls ein Gitter mit der Raumgruppe P $\bar{4}$ 3m aufweisen. Dies ist für eine Mischphase, die dem Gesetz von Vegard [Vegard, 1921] gehorcht, zu erwarten. Gemäß dem Cu-In-Phasendiagramm (Anhang C) existiert diese Phase nur oberhalb einer Temperatur von 890 K. Es wird vermutet, dass der Existenzbereich dieser Phase Cu₉In₄ durch den Einbau von Ga zu niedrigeren Temperaturen erweitert wird.

Andererseits liegen die beiden größten Reflexe in Abbildung 3.13 b) bei 31,8 keV und 44,9 keV auch in der Nähe der größten Reflexe der Cu-In Phase Cu₁₁In₉ (für Gitterparameter siehe Tabelle C.1). Die monokline Cu₁₁In₉-Phase existiert jedoch laut Cu-In-Phasendiagramm (Anhang C) nur bis zu einer Temperatur von 580 K, wogegen die hier beobachteten Reflexe 4 in Abbildung 3.11 b) bis zu einer Temperatur von 820 K beobachtet werden können. Die drei größten Reflexe in Abbildung 3.13 b) bei 31,8 keV, 36,7 keV und 44,9 keV liegen in der Nähe der Reflexe der hexagonalen Phase Cu₁₆In₉ mit Raumgruppe P6₃mmc (für Gitterparameter siehe Tabelle C.1) und könnten durch eine Phase Cu₁₆(In, Ga)₉ erklärt werden. Der Reflex bei 35,1 keV kann zwar im Gegensatz zu den anderen drei genannten Reflexen bei einer idealen P6₃mmc-Struktur nicht auftauchen, er kann aber auch durch ein Messartefakt hervorgerufen werden (durch Verschiebung der Energie des größten Reflexes (330) durch Ionisation der K-Kante des Germanium im Detektor). In den in [Mainz et al., 2007b] dargestellten Daten wurde weiterhin ein schwacher Reflex bei 39,5 keV beobachtet, der der Lage des (321)-Reflexes der Cu₉(In_{1-x}Ga_x)₄-Phase entspricht und weder durch ein Artefakt noch durch die P6₃mmc-Struktur erklärbar ist.

Es kann nach obiger Diskussion anhand der hier gezeigten Messungen nicht ausgeschlossen werden, dass zusätzlich zu der Cu₉(In, Ga)₄-Phase die Phasen Cu₁₁In₉ oder Cu₁₆(In, Ga)₉ im Temperaturbereich von 400 K bis 820 K in Probe B vorliegen. Eine Phase mit der Struktur von Cu₁₁In₉ und Cu₁₆In₉ kommt im Cu-Ga-Phasendiagramm (Anhang C) nicht vor.

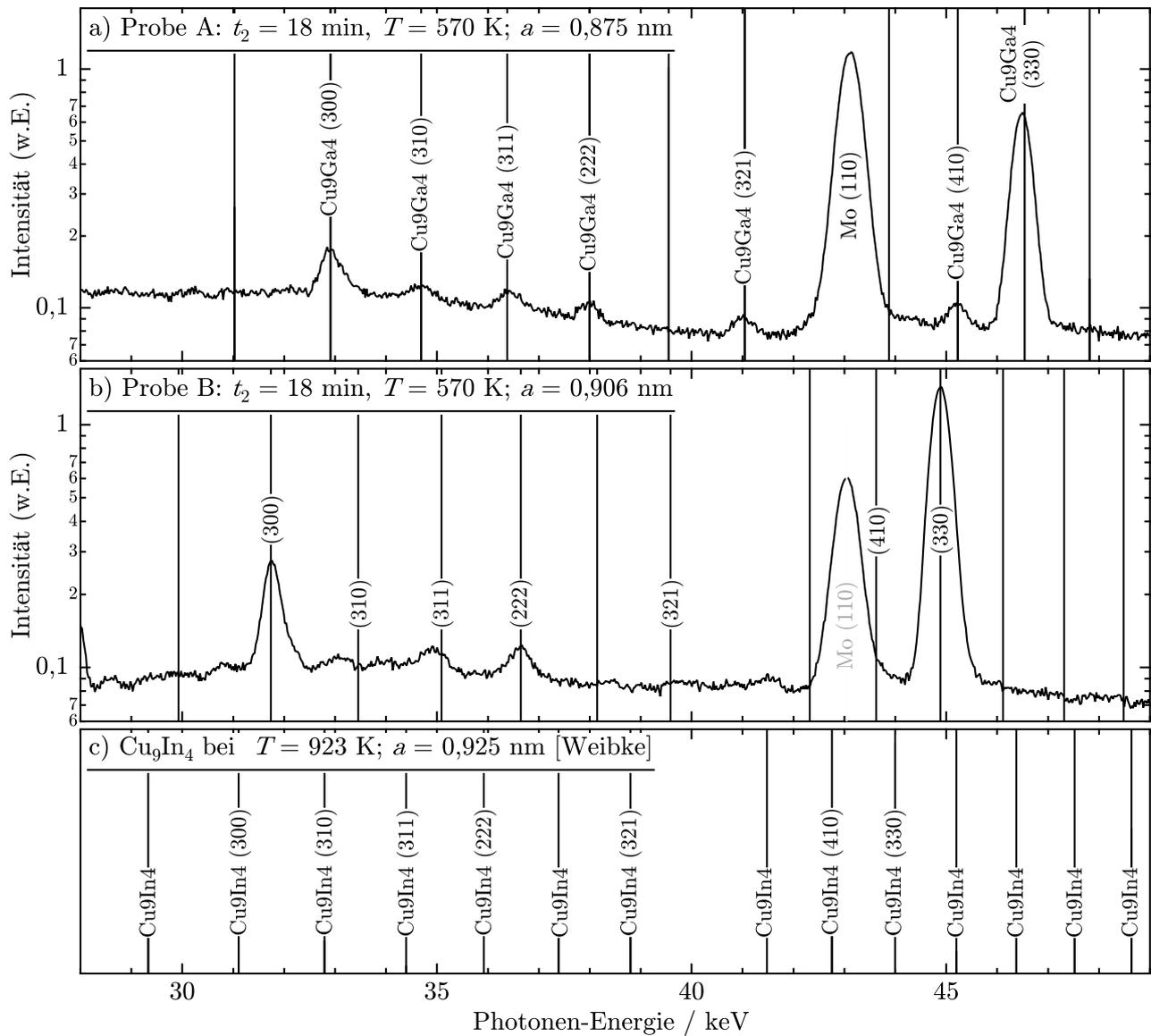


Abbildung 3.13: a) und b): Anzahl der gemessenen Photonen geteilt durch das Integral des gleichzeitig gemessenen Mo- $K\alpha$ -Signals logarithmisch aufgetragen über der Photonen-Energie bei einer Substrattemperatur von 570 K während des Erhitzens von a) einer Cu-Ga/Ga-Vorläuferschicht ($[\text{Cu}]:[\text{Ga}]=1,5:1$) und b) einer Cu-Ga/In-Vorläuferschicht ($[\text{Cu}]:[\text{In}]:[\text{Ga}]=1,5:0,76:0,24$). Die Spektren sind in Abbildung 3.11 a), bzw. b) mit t_2 markiert. Die geringere Intensität des Mo (110)-Reflexes in b) im Vergleich zu a) kann dadurch erklärt werden, dass Strahlung mit einer Energie oberhalb von ca. 28 keV von Indium stärker abgeschwächt wird als von Gallium (siehe dazu auch Kapitel 4). Die 44 keV Strahlung des Mo (110)-Reflexes wird daher in der Probe B durch die In-haltige Schicht oberhalb des Mo stärker abgeschwächt als in Probe A durch die In-freie Schicht. In c) sind die Reflexe der Cu_9In_4 -Referenz nach [Weibke, 1939] eingezeichnet.

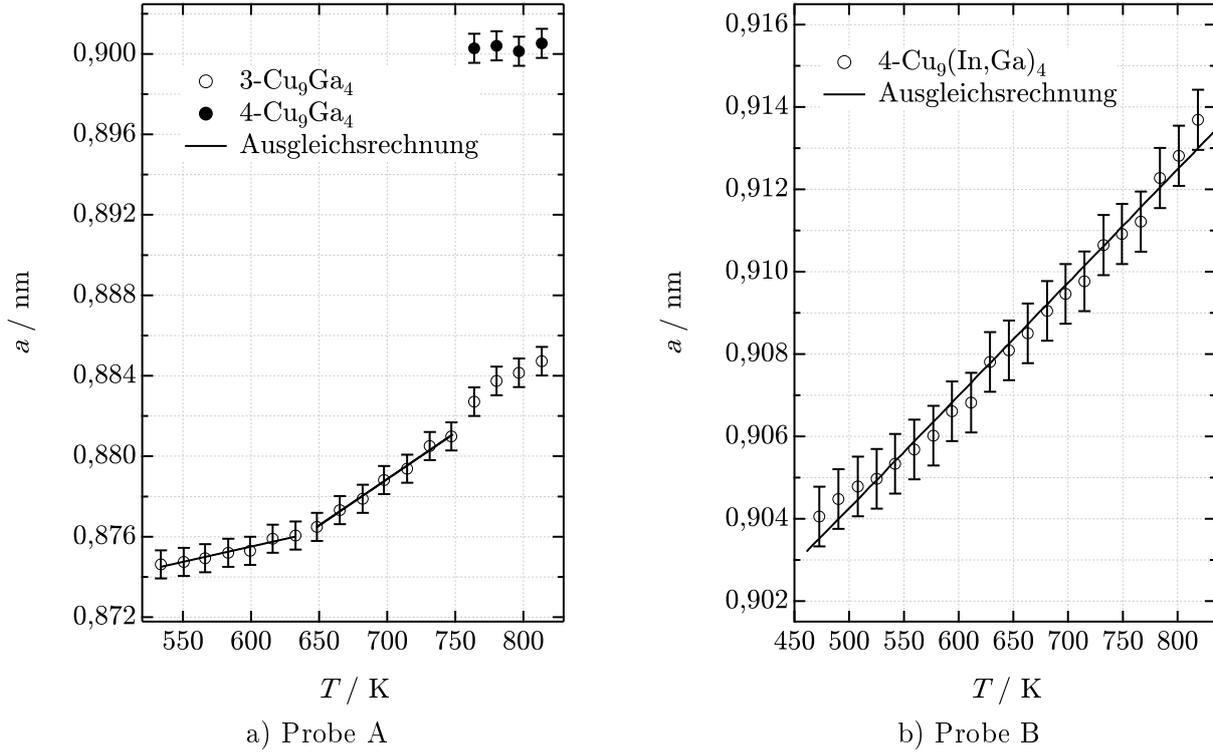


Abbildung 3.14: Gitterparameter a von a) Cu_9Ga_4 und b) $\text{Cu}_9(\text{In}, \text{Ga})_4$ aufgetragen gegen die Substrattemperatur. Als Kreise sind die aus den Messwerten berechneten Gitterparameter eingezeichnet. Berechnet wurden die Werte aus den Maxima des (330)-Reflexes. Die durchgezogenen Linien folgen der Gleichung (3.5), für die der Ausdehnungskoeffizient α durch Ausgleichsrechnung bestimmt wurde.

Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter von Cu_9Ga_4 und $\text{Cu}_9(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$

Aus der Temperaturabhängigkeit der energetischen Lage des (330)-Reflexes der Cu_9Ga_4 - und der $\text{Cu}_9(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ -Phase wurden nach der Bragg-Gleichung (2.3) und mit $a = 3\sqrt{2}d_{330}$ die Gitterparameter bestimmt. Diese sind in Abbildung 3.14 a) für Cu_9Ga_4 und b) für $\text{Cu}_9(\text{In}, \text{Ga})_4$ über der Substrattemperatur aufgetragen.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter wurde ein linearer, thermischer Ausdehnungskoeffizient berechnet, der definiert ist durch $\alpha = \frac{1}{a_0} \frac{da}{dT}$. Unter der Annahme, dass der Ausdehnungskoeffizient in dem betrachteten Temperaturbereich von 460 K bis 820 K näherungsweise unabhängig von der Temperatur ist, erhält man daraus durch Integration den Zusammenhang

$$a(\Delta T) = a_0 \exp(\alpha \cdot \Delta T) \approx a_0 (1 + \alpha \cdot \Delta T). \quad (3.5)$$

Der Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{\text{Cu}_9(\text{In}, \text{Ga})_4}$ wurde durch Minimieren des Fehlerquadrates nach der Levenberg-Marquardt-Methode [Levenberg, 1944, Marquardt, 1963] bestimmt.

Die Temperaturabhängigkeit des Gitterparameters von Cu_9Ga_4 kann in drei Bereiche geteilt werden, mit einem linearen Anstieg von 530 K bis 640 K, einem steileren linearen Anstieg von 640 K bis 750 K und einem Bereich von 750 K bis 820 K, in dem zwei Modifikationen der Phase mit unterschiedlichen Gitterparametern gleichzeitig existieren. Es wurden die linearen, thermischen Ausdehnungskoeffizienten der ersten beiden linearen Bereiche bestimmt:

$$\alpha_{\text{Cu}_9\text{Ga}_4,1} = (1,7 \pm 0,2) \text{ nm} \quad (3.6)$$

und

$$\alpha_{\text{Cu}_9\text{Ga}_4,2} = (5,3 \pm 0,2) \text{ nm}. \quad (3.7)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Gitterparameters von Cu₉(In_{1-x}Ga_x)₄ zeigt dagegen keine klar voneinander unterscheidbaren Bereiche. Es wurde für den gesamten Bereich von 460 K bis 820 K ein linearer, thermischer Ausdehnungskoeffizient bestimmt. Daraus ergaben sich für den linearen, thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Cu₉(In_{1-x}Ga_x)₄:

$$\alpha_{\text{Cu}_9(\text{In,Ga})_4} = (3,02 \pm 0,04) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}. \quad (3.8)$$

Aus den Werten erhält man für Raumtemperatur den Gitterparameter $a(300 \text{ K}) = 0,895 \text{ nm}$ für Cu₉(In_{1-x}Ga_x)₄.

Bei der Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurde davon ausgegangen, dass sich die Komposition der Phase über den beobachteten Temperaturbereich nicht verändert und damit die Änderungen der Gitterebenenabstände nur durch die Änderung der Temperatur beeinflusst wird. Wenn jedoch beispielsweise freies (flüssiges) In vorliegt, das durch Erhöhung der Temperatur vermehrt in der Cu₉(In_{1-x}Ga_x)₄-Phase aufgenommen werden kann, kann diese Konzentrationsänderung der Phase die Änderung des Gitterparameters ebenfalls beeinflussen.

3.7.2 Sulfurisierung mit konstantem Schwefelangebot

In diesem Abschnitt wird die Sulfurisierung einer Cu-Ga/In-Vorläuferschicht mit konstantem Schwefelangebot untersucht. Dabei wird eine starke Verringerung der Umwandlungsgeschwindigkeit von metallischen Phasen in Sulfidphasen beobachtet. Die Zusammensetzung der hier untersuchten Vorläuferschicht war [Cu]:[In]:[Ga]=1,5:0,76:0,24. Die Materialmengen, die durch Sputtern auf das Substrat aufgetragen wurden, sind in Tabelle 3.5 angegeben.

In Abbildung 3.15 sind die in-situ aufgenommenen EDXRD-Spektren während des Sulfurierungsprozesses der Cu-Ga/In-Vorläuferschicht mit konstantem Schwefelangebot in Abhängigkeit zu der Photonen-Energie und der Prozess-Zeit abgebildet.

Zuordnung der Beugungsreflexe

Die Zahlen markieren die Zuordnung der einzelnen Reflexe zu bestimmten Phasen. Sie sind allesamt aus den vorangegangenen Abschnitten bereits bekannt. Die Reflexe, die während des Aufheizens des Substrates bis zu einer Substrattemperatur von 490 K (Zeitpunkt t_2) in Abbildung 3.15 zu sehen sind (1 bis 4), entsprechen denen, die in Abschnitt 3.7.1 beim Erhitzen einer Cu-Ga/In-Vorläuferschicht beobachtet werden konnten. Die Phasenzuordnung dieser Reflexe wird hier aus diesem Abschnitt übernommen: 1-CuIn₂, 2-In, 3-Cu_{1-x}Ga_x, 4-Cu₉(In, Ga)₄. Die Reflexe 4, die der Phase Cu₉(In_{1-x}Ga_x)₄ zugeordnet werden, vollziehen zwischen den Zeitpunkten t_4 und t_5 eine Zunahme der Energien der Maxima der Reflexe. Der größte Reflex 4' (330) bewegt sich von einer Energie von 45,05 keV (entspricht dem Gitterebenenabstand $d_{330} = 0,213 \text{ nm}$ und dem Gitterparameter $a = 0,904 \text{ nm}$) zu einer Energie von 46,15 keV (entspricht $d_{330} = 0,208 \text{ nm}$ und $a = 0,882 \text{ nm}$). Ab t_5 bleibt die Energie des Maximums konstant (Reflex 6') und stimmt mit der energetischen Lage des Reflexes überein, der beim Erhitzen der Cu-Ga/Ga-Vorläuferschicht in Abschnitt 3.7.1 beobachtet wurde und dort dem (330)-Reflex der Cu₉Ga₄-Phase zugeordnet werden konnte. Der (330)-Reflex dieser Phase bleibt bis zum Ende des Prozesses sichtbar. Auf die kontinuierliche Veränderung der energetischen Lage der Cu₉(In_{1-x}Ga_x)₄-Phase wird in der Diskussion weiter unten eingegangen.

Die Reflexe 7 und 8 der Chalkopyrit-Phasen weichen stark von einer Gauß-Form ab. Darauf wird im folgenden Abschnitt eingegangen. Die Reflexe 9 und 10 können der Cu₂S- und CuS-Phase zugeordnet werden. Siehe dazu die Abschnitte 3.5 und 3.6 zur Synthese von CuInS₂ und CuGaS₂.

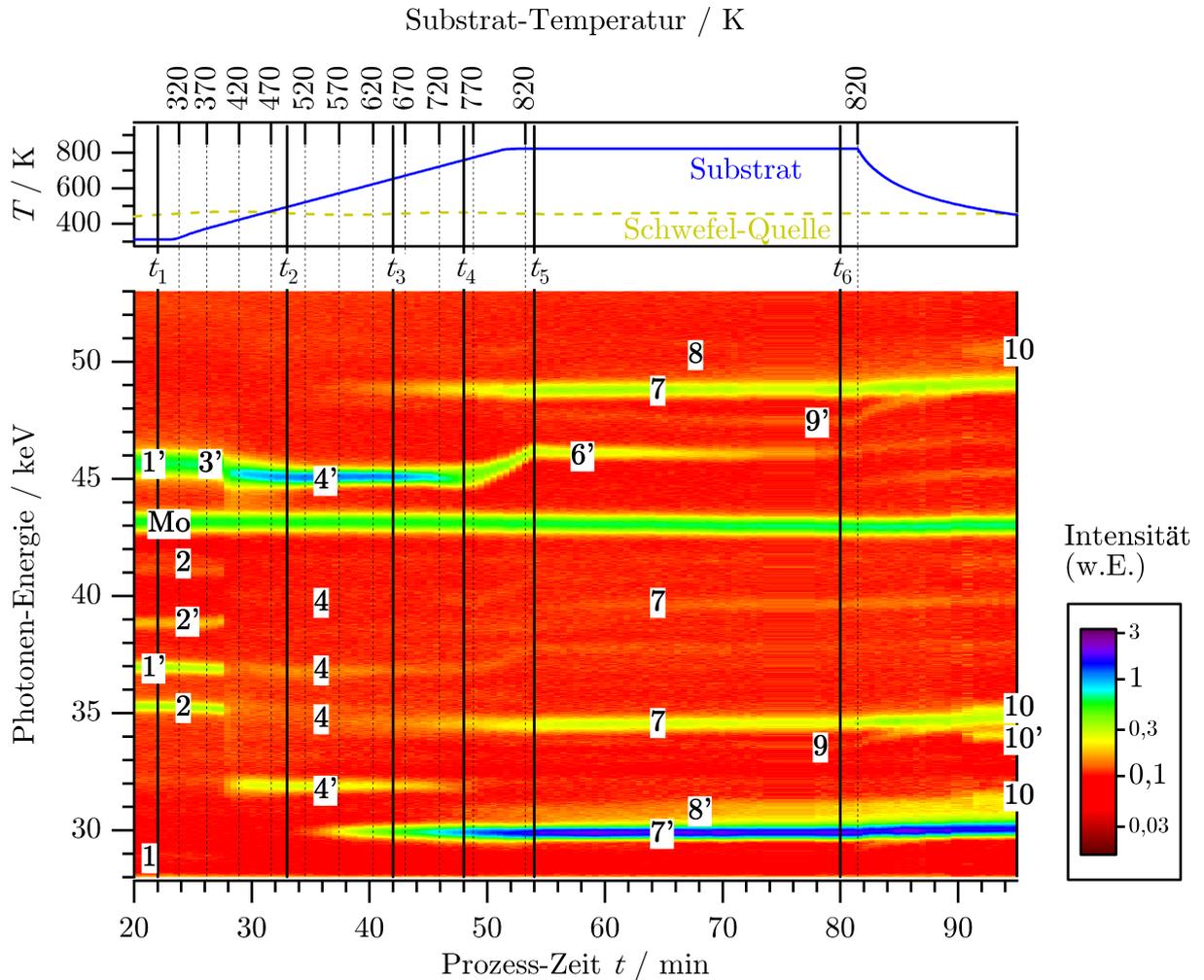


Abbildung 3.15: In-situ EDXRD-Spektren gemessen während eines Sulfurierungsprozesses mit konstantem Schwefelangebot einer Cu-Ga/In-Vorläuferschicht ($[\text{Cu}]:[\text{In}]:[\text{Ga}]=1,5:0,76:0,24$) auf Mo-beschichtetem Glas. Aufgetragen ist die Anzahl der gemessenen Photonen geteilt durch das Integral des gleichzeitig gemessenen Mo- $K\alpha$ -Signals über der Photonen-Energie und der Prozess-Zeit. Die eingetragenen Zahlen markieren die Zuordnung der Reflexe zu den Phasen: 1-CuIn₂, 2-In, 3-Cu_{1-x}Ga_x, 4-Cu₉(In, Ga)₄, 6-Cu₉Ga₄, 7-CuInS₂, 8-Cu(In, Ga)S₂, 9-Cu₂S, 10-CuS. Die Referenzen, die für die Zuordnung verwendet wurden, finden sich in Tabelle C.1 im Anhang. Die Änderung der Energien der Cu₂S-Reflexe 9 während des Abkühlens des Substrates wird durch die Temperaturabhängigkeit der Stöchiometrie dieser Phase verursacht [Sorokin et al., 1975]. Die Änderung der Energien der Cu₉(In, Ga)₄-Reflexe 4 wird im Text erläutert. Die Apostrophe hinter den Zahlen markieren die Reflexe, die für Abbildung 3.17 verwendet wurden. Der Beugungswinkel für die Messung war $\theta = 3,705^\circ \pm 0,002^\circ$ (siehe Abb. 2.2). Der obere Teil der Abbildung zeigt den Temperaturverlauf der Probe und der Schwefelquelle. Die Materialmengen der Vorläuferschicht sind in Tabelle 3.5 angegeben.

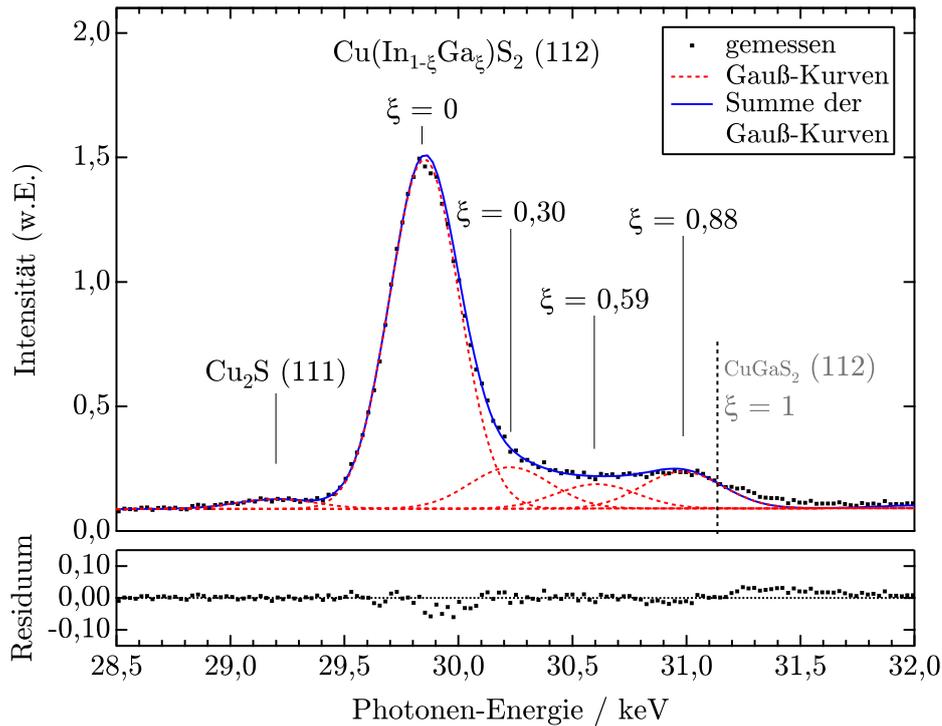


Abbildung 3.16: Ausgleichsrechnung zur Bestimmung der Intensitäten der (112)-Reflexe von $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$. Aufgetragen ist die Anzahl der gemessenen Photonen (schwarze Punkte) geteilt durch das Integral des $\text{Mo-K}\alpha$ -Signals über der Photonen-Energie gemessen während der Sulfurisierung einer Cu-Ga/In-Vorläuferschicht ($[\text{Cu}]:[\text{In}]:[\text{Ga}]=1,5:0,76:0,24$) auf Mo-beschichtetem Glas bei einer Substrattemperatur von 820 K aufgetragen gegen die Prozess-Zeit. Die gestrichelten Linien folgen Gauß-Kurven, deren Parameter durch Ausgleichsrechnung bestimmt wurden. Im Graphen ist außerdem der (111)-Reflex von Cu_2S zu sehen. Im unteren Teil des Graphen ist die Abweichung der Summe der Gauß-Kurven von den Messwerten abgebildet.

Ausgleichsrechnung für den $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ (112)-Reflex

Die Reflexe der Phase $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ (7/8), die während des Sulfurierungsprozesses der Cu-Ga/In-Vorläuferschicht gemessen wurden, zeigen eine stark inhomogene Form, die für den (112)-Reflex in Abbildung 3.16 zu sehen ist. Das wird auf folgende Weise erklärt: Die Gitterparameter der Mischphase $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ hängen linear von dem Parameter ξ ab (dieser Zusammenhang wurde u. a. von [Yamamoto & T.Miyauchi, 1972] nachgewiesen). Damit kann aus den energetischen Lagen der Maxima der Reflexe von $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ der Parameter ξ bestimmt werden. In Abbildung 3.16 ist ein Ausschnitt eines Spektrums, aufgenommen bei einer Temperatur von 820 K, abgebildet (schwarze Punkte), das den gemessenen (112)-Reflex von $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ zeigt. (Zusätzlich ist der (111)-Reflex von Cu_2S zu sehen.) Die Linienform weicht stark von einer Gauß-Form ab. Das ist zu erwarten, wenn die Mischphase $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ nicht in einer homogenen Mischung vorliegt, sondern der Parameter ξ einen Gradienten durch die Schicht aufweist. Dann überlagern sich die Beiträge der Mischungen mit verschiedenen ξ zum Gesamtsignal. Das Gesamtsignal wurde, wie in der Abbildung zu sehen ist, durch vier sich überlappende Gauß-Kurven durch Ausgleichsrechnung angenähert. Das Residuum im unteren Teil des Graphen zeigt, dass dadurch die Form des Gesamtsignals gut wiedergegeben werden kann. Die Lage des ersten Reflexes unter dem Maximum des Gesamtsignals entspricht dem (112)-Reflex der reinen CuInS_2 -Phase. Die drei weiteren Reflexe wurden so positioniert, dass die Abstände der ξ -Werte zwischen ihnen gleich groß sind. Die Lage des Reflexes mit dem

größten ξ -Wert wurde so gewählt, dass, mit insgesamt vier äquidistanten Gauß-Kurven, die Differenz zu den Messwerten minimiert wurde. (Eine Erhöhung der Anzahl der Gauß-Kurven konnte die Differenz zu den Messwerten nur geringfügig verbessern.) Bei allen durchgeführten Sulfurisierungsexperimenten von Cu-Ga/In-Vorläuferschichten ergab dieser Vorgang für den Reflex mit dem größten ξ -Wert einen Wert von $\xi = 0,88 \pm 2$. Zusätzlich zu den energetischen Positionen der Maxima der vier Gauß-Kurven ist die Lage des (112)-Reflexes für reines CuGaS₂ eingezeichnet. Ein zusätzliches Hinzufügen eines Gauß-Peaks an dieser Stelle ergab eine Höhe dieses Peaks, die weniger als 10% von der Höhe des Peaks bei $\xi = 0,88$ betrug. Ein Beitrag durch eine reine CuGaS₂-Phase wird durch die Näherungsrechnungen des (112)-Reflexes von Cu(In_{1- ξ Ga ξ)S₂ daher nicht berücksichtigt.}

Es wird betont, dass nicht davon ausgegangen wird, dass Cu(In_{1- ξ Ga ξ)S₂ nur in den vier für die Ausgleichsrechnung verwendeten Mischungsverhältnissen (repräsentiert durch ξ) vorliegt. Vielmehr wird ein kontinuierlicher Übergang des Mischungsverhältnisses zwischen den beiden Extremwerten $\xi = 0$ und $\xi = 0,88$ erwartet. Die vier Werte wurden gewählt, da sie das gemessene Spektrum gut annähern können und eine Erhöhung der Anzahl der einbezogenen ξ -Werte das Auflösungsvermögen der Messmethode übersteigt.}

Phasenexistenzverlauf

Das Cu(In_{1- ξ Ga ξ)S₂ (112)-Signal wurde für jedes Messintervall während des Syntheseprozesses aus Abbildung 3.15 nach dem im vorherigen Abschnitt gezeigten Verfahren durch Gauß-Kurven angenähert und anschließend aus den Flächen unter den Gauß-Kurven die Intensität der Beiträge der Reflexe für $\xi = 0$, $\xi = 0,30$, $\xi = 0,59$ und $\xi = 0,88$ zum Gesamtsignal bestimmt. Diese Intensitäten sind in Abbildung 3.17 gegen die Prozess-Zeit aufgetragen. Der Reflex für $\xi = 0$ wird in der Abbildung mit CuInS₂ bezeichnet. (Eine größere Darstellung dieser Reflexe wird in Abbildung 3.24 a) in der Diskussion von 3.7.3 gezeigt.) Alle anderen Reflexintensitäten wurden durch einzelne Gauß-Kurven angenähert (siehe Abschn. 2.3).}

In der Abbildung 3.17 ist zu sehen, dass der Cu₉(In, Ga)₄ (330)-Reflex insbesondere zwischen Zeitpunkt t_3 und t_5 deutlich abnimmt, ab Punkt t_5 über längere Zeit nahezu konstant bleibt und bis zum Ende nicht vollständig verschwindet. Die Abnahme der Intensität des Reflexes zwischen Punkt t_4 und t_5 korreliert mit einer Verschiebung der energetischen Lage dieses Reflexes. Während der Abnahme dieses Reflexes nimmt die Intensität des (112)-Reflexes der reinen CuInS₂-Phase ($\xi = 0$) zu. Er beginnt bei einer Temperatur von ca. 500 K an zu wachsen. Die Intensitäten der Ga-haltigen Reflexe sind ebenfalls ab dieser Temperatur beobachtbar, nehmen aber erst ab einer Temperatur von ca. 650 K deutlich sichtbar zu.

Ein Cu₂S-Reflex ist ab einer Temperatur von 720 K beobachtbar. Während des Abkühlprozesses findet eine Umwandlung der Cu₂S in CuS bei einer Substrattemperatur von ca. 220 K statt. (CuS wird vor der Verarbeitung von Cu(In, Ga)S₂-Absorberschichten durch KCN-Ätzen entfernt.)

Diskussion

Da die Energieverschiebung der Reflexe 4 in Abbildung 3.17 zwischen der 45. und 55. Minute kontinuierlich stattfindet, wird postuliert, dass die Änderung der Reflexe nicht durch eine Phasenumwandlung unter Änderung der Raumgruppe der Phase stattfindet, sondern diese durch eine kontinuierliche Änderung der Gitterparameter der kubischen Phase Cu₉(In_{1- x Ga x)₄ der Raumgruppe P $\bar{4}$ 3m verursacht wird. Mit dieser Annahme kann aus der energetischen Lage des größten Reflexes der Phase, dem (330)-Reflex 4', der sich von einer Energie von 44,05 keV zu 46,15 keV verschiebt, der Gitterparameter a des Gitters aus der Bragg-Gleichung (2.3) (mit}

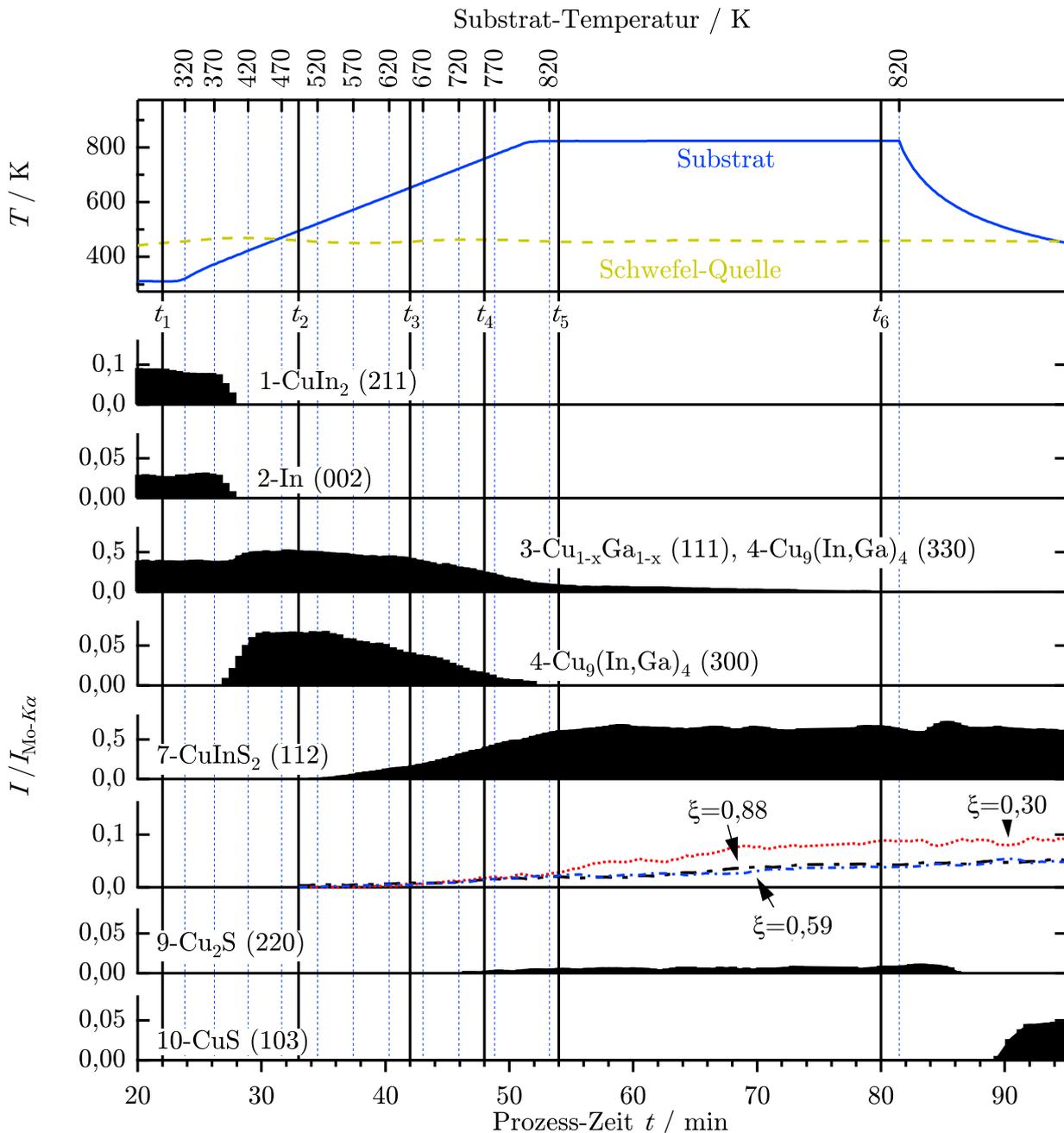


Abbildung 3.17: Intensität von Reflexen von in-situ EDXRD-Spektren gemessen während der Sulfurisierung mit konstantem Schwefelangebot einer Cu-Ga/In-Vorläuferschicht ($[\text{Cu}]:[\text{In}]:[\text{Ga}]=1,5:0,76:0,24$) auf Mo-beschichtetem Glas aufgetragen gegen die Prozess-Zeit. Es werden die Intensitäten der Reflexe gezeigt, die in Abbildung 3.15 mit Apostroph markiert sind. Alle Reflexe wurden durch das Integral des gleichzeitig gemessenen Mo- $K\alpha$ -Signals geteilt. Die unter Punkt 8 aufgetragenen Intensitäten der $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ -Signale wurden mit Hilfe der in Abbildung 3.16 dargestellten Ausgleichsrechnung bestimmt. Eine größere Darstellung dieser Intensitäten wird in Abbildung 3.24 a) in Abschn. 3.7.3 gezeigt. Der obere Teil des Graphen zeigt den Temperaturverlauf des Substrates und der Schwefelquelle.

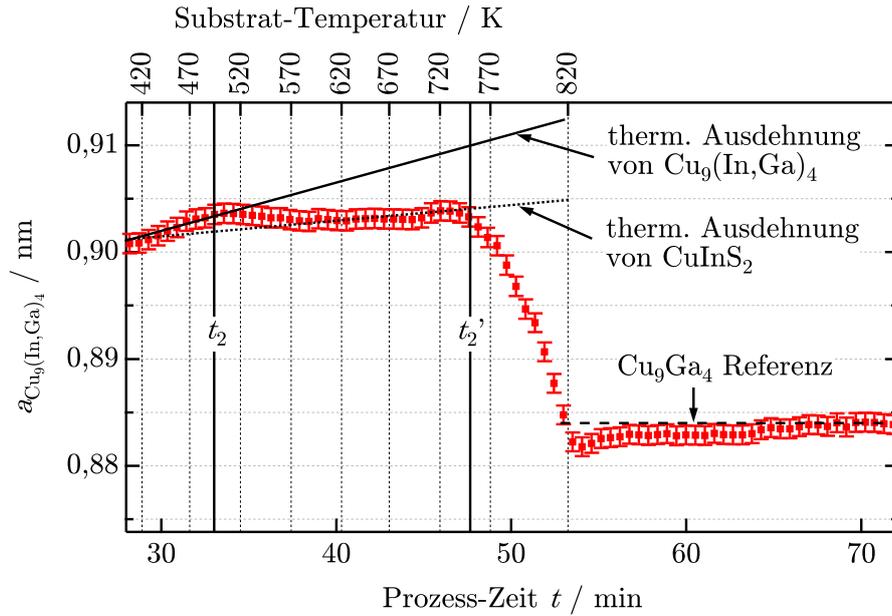


Abbildung 3.18: Gitterparameter von $\text{Cu}_9(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ während der Sulfurisierung mit konstantem Schwefelangebot. Die durchgezogene Linie markiert eine thermische Ausdehnung mit dem linearen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{\text{Cu}_9(\text{In,Ga})_4} = (3,02 \pm 0,04) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, der in Abschn. 3.7.1 bestimmt wurde. Zum Vergleich ist eine Linie eingezeichnet, die der thermischen Ausdehnungsgeschwindigkeit von CuInS_2 entspricht (gepunktete Linie). Zusätzlich ist der Gitterparameter von Cu_9Ga_4 bei 820 K eingezeichnet (gestrichelte Linie), die ebenfalls in 3.7.1 bestimmt wurde.

$\theta = 3,705^\circ$) und mit $a = 3\sqrt{2}d_{330}$ zu jedem Zeitpunkt während der Energieverschiebung berechnet werden. In Abbildung 3.18 sind die Werte für den Gitterparameter, der sich aus dieser Rechnung ergibt, gegen die Prozess-Zeit und die Substrattemperatur aufgetragen. Zusätzlich ist für den Temperaturanstieg von 420 K bis 820 K die Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter als durchgezogene Linie eingezeichnet, die sich aus einer linearen, thermischen Ausdehnung mit dem in Abschnitt 3.7.1 bestimmten thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha_{\text{Cu}_9(\text{In,Ga})_4} = (3,02 \pm 0,04) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ergibt (Gleichung (3.8)). Als gestrichelte Linie ist der Gitterparameter, der für die Phase Cu_9Ga_4 bei einer Temperatur von 820 K bestimmt wurde (ebenfalls in Abschnitt 3.7.1), eingezeichnet.

In Abschnitt 3.7.1 wurde gezeigt, dass der Gitterparameter der $\text{Cu}_9(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ -Phase zwischen dem von Cu_9Ga_4 ($x = 1$) und dem von Cu_9In_4 ($x = 0$) liegt. Mit der Annahme, dass der Gitterparameter von $\text{Cu}_9(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ linear von x abhängt (Vegard'sches Gesetz, [Vegard, 1921]), gilt für den Gitterparameter der Zusammenhang

$$a_{\text{Cu}_9(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_4} = (1 - x) \cdot a_{\text{Cu}_9\text{In}_4} + x \cdot a_{\text{Cu}_9\text{Ga}_4}, \quad (3.9)$$

wobei $a_{\text{Cu}_9\text{Ga}_4} < a_{\text{Cu}_9(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_4} < a_{\text{Cu}_9\text{In}_4}$ ist. Danach wäre die in Abbildung 3.18 gezeigte Abnahme des Gitterparameters durch eine Zunahme von x erklärbar, was eine In-Verarmung der $\text{Cu}_9(\text{In, Ga})_4$ -Phase bedeuten würde.

Der Zeitpunkt, zu dem die Werte des Gitterparameters in Abbildung 3.18 anfangen, von den Werten, die man bei thermischer Ausdehnung erwarten würde, deutlich abzuweichen, fällt zusammen mit dem Zeitpunkt, zu dem CuInS_2 anfängt sich zu bilden (t_2). Es wird daher postuliert, dass eine In-Verarmung von $\text{Cu}_9(\text{In, Ga})_4$ dadurch verursacht wird, dass Indium für die Bildung von CuInS_2 verbraucht wird, während CuGaS_2 noch kaum wächst, so dass der Ga-Gehalt von $\text{Cu}_9(\text{In, Ga})_4$ sich nur sehr langsam ändert. Da die Änderung der energetischen Lagen der Reflexe der $\text{Cu}_9(\text{In, Ga})_4$ -Phase kontinuierlich abläuft und die Reflexe auch nicht

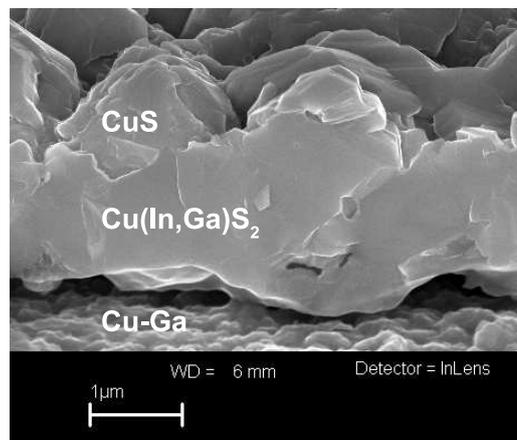
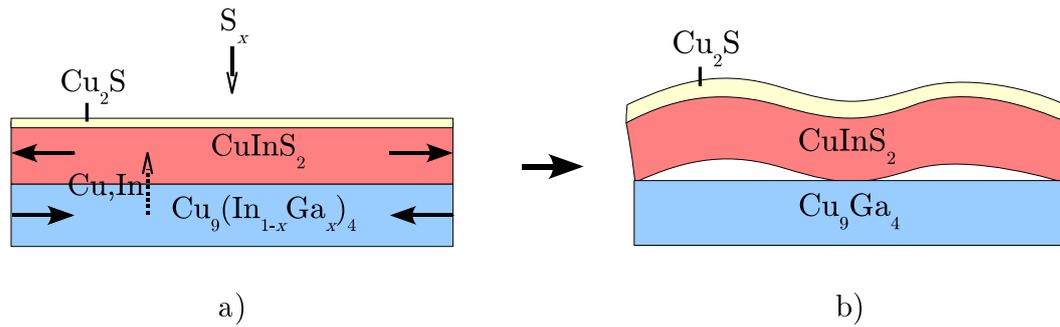


Abbildung 3.19: Schematische Erklärung zur Ablösung der CuInS₂-Schicht von der Cu₉Ga₄-Schicht. a) Die CuInS₂-Schicht dehnt sich während des Aufheizens thermisch aus, während sich das Gitter der Cu₉(In, Ga)₄-Schicht durch die Verringerung des In-Anteils zusammenzieht (zur Änderung des Cu-Anteils der Cu₉(In, Ga)₄-Phase siehe die Diskussion in Abschn. 3.7.3). b) Durch Spannungen löst sich die CuInS₂-Schicht teilweise von der metallischen Schicht ab. c) Ein mit einem Rasterelektronenmikroskop aufgenommenes Bild einer Cu-Ga/In-Vorläuferschicht nach Sulfurierung mit konstantem Schwefelangebot.

aufspalten, wird gefolgert, dass die Reduktion von In durch Diffusion der Elemente innerhalb der Phase ausgeglichen wird und die Schicht dadurch homogen bleibt.

Es wird spekuliert, dass die Abnahme des Gitterparameters von Cu₉(In, Ga)₄ die Ursache für die Reduktion der Umwandlungsgeschwindigkeit von Cu₉Ga₄ zur Chalkopyrit-Phase ist, die weiter oben im Abschnitt gezeigt wurde. Eine Erklärung wird anhand von Abbildung 3.19 veranschaulicht: In a) hat sich eine CuInS₂-Schicht über der Cu₉(In, Ga)₄-Schicht gebildet. (Der Schichtaufbau während der Sulfurierungsprozesse wird in Kapitel 5 behandelt.) Dazu wird der Cu₉(In, Ga)₄-Schicht durch Diffusion Indium und Kupfer entzogen. Dies führt zu einem Zusammenziehen des Gitters der Cu₉(In, Ga)₄-Phase. Gleichzeitig dehnt sich die CuInS₂-Schicht durch den Anstieg der Substrattemperatur thermisch aus. Die Ausdehnung der CuInS₂-Schicht bei gleichzeitigem Zusammenziehen des Gitters der Cu₉(In, Ga)₄-Phase hat zur Folge, dass sich die CuInS₂-Schicht teilweise von der Cu₉(In, Ga)₄-Schicht ablöst. Durch die Zwischenräume, die dadurch entstehen, können weder die verbleibenden Metalle noch der Schwefel hindurchdiffundieren, so dass die Diffusion insgesamt stark verringert wird. Das wiederum hat eine Re-

duktion der Umwandlungsgeschwindigkeit von dem verbliebenen Cu_9Ga_4 zu CuGaS_2 zur Folge. In Abbildung 3.19 c) ist ein mit einem Rasterelektronenmikroskop aufgenommenes Bild einer Cu-Ga/In-Vorläuferschicht nach Sulfurisierung mit konstantem Schwefelangebot abgebildet. In dieser Aufnahme ist die Ablösung zwischen Chalkopyrit-Schicht und einer metallischen Cu-Ga-Schicht deutlich zu sehen. Die Schichten dieser Probe wurden voneinander getrennt und mit winkeldispersiver Röntgenbeugung analysiert. Die Phasen, die über diesen Weg bestimmt wurden, sind in der Abbildung markiert. Dieses Ergebnis unterstützt das Modell der Schichtablösungen während des Sulfurierungsprozesses einer Cu-Ga/In-Vorläuferschicht mit konstantem Schwefelangebot. Im Folgenden wird diskutiert, wie die In-Verarmung der $\text{Cu}_9(\text{In}, \text{Ga})_4$ -Schicht während des Sulfurierungsprozesses verhindert werden kann.

Bei der Sulfurisierung der binären Vorläuferschichten zur Synthese von CuInS_2 und CuGaS_2 konnte beobachtet werden, dass sich CuInS_2 bereits ab einer Substrattemperatur von 430 K bis 470 K bildet, wogegen CuGaS_2 erst ab Temperaturen von 600 K bis 770 K beobachtet werden konnte. Es wird daher vermutet, dass auch im Fall der Sulfurisierung der Cu-Ga/In-Vorläuferschichten bei einer Temperatur bis 770 K die Bildung von CuInS_2 bevorzugt wird. Erst oberhalb dieser Temperatur kann auch das Gallium der metallischen Phase $\text{Cu}_9(\text{In}, \text{Ga})_4$ zur Chalkopyrit-Phase umgesetzt werden. Hat jedoch eine Ablösung der Chalkopyrit-Schicht von der metallischen Schicht aus den zuvor diskutierten Gründen begonnen, so wird die Bildung von Ga-haltigem Chalkopyrit durch die Trennung von Cu_9Ga_4 und Schwefel durch Hohlräume in der Schicht blockiert. Dieser Ablauf des Sulfurierungsprozesses ist in Abbildung 3.20 schematisch dargestellt. Um die Abnahme des Verhältnisses von Indium zu Gallium in der $\text{Cu}_9(\text{In}, \text{Ga})_4$ -Schicht zu verhindern, muss also die Bildung von CuInS_2 unterhalb einer Temperatur von 770 K verhindert oder verringert werden, da oberhalb dieser Temperatur auch Gallium zur Bildung des Chalkopyrits verbraucht wird. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, dass tatsächlich durch eine Verringerung des Schwefelangebotes zu Beginn des Aufheizens der Cu-Ga/In-Vorläuferschicht das Zusammenziehen des Cu_9Ga_4 -Gitters verhindert werden kann.

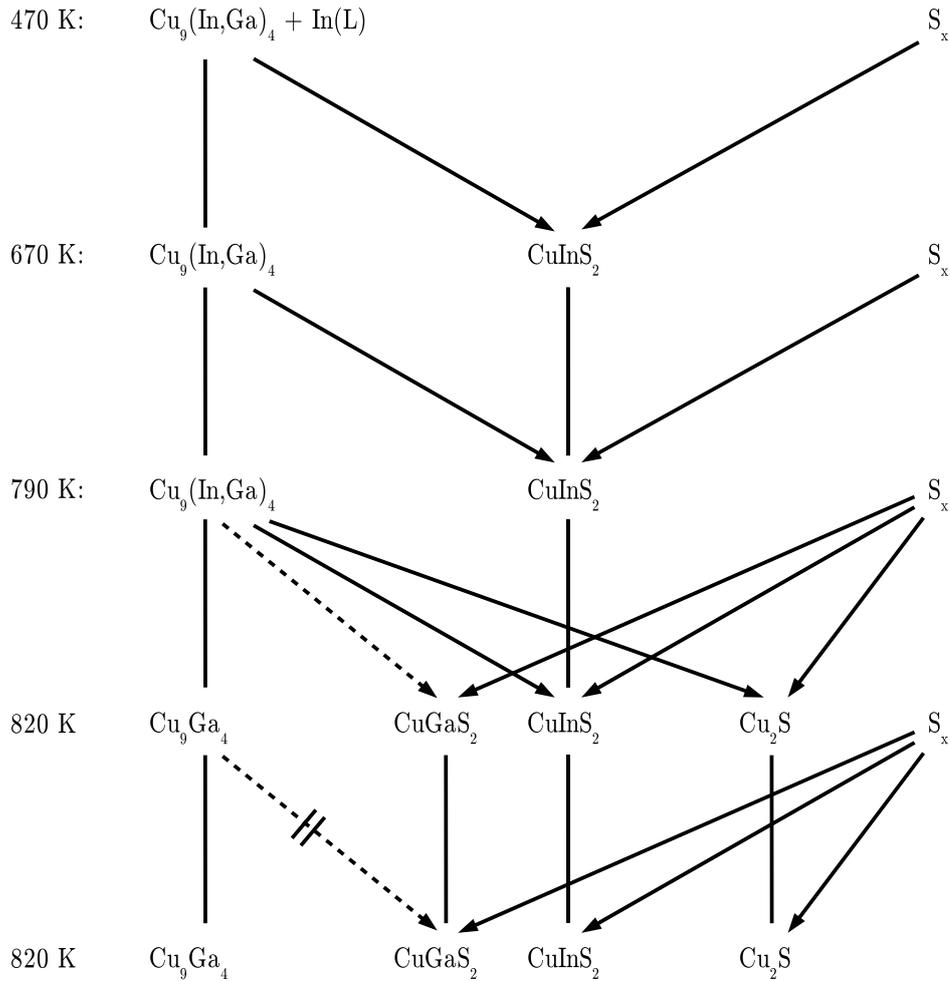


Abbildung 3.20: Schematischer Phasenverlauf während der Sulfurisierung von Cu-Ga/In-Vorläuferschichten ($[\text{Cu}]:[\text{In}]:[\text{Ga}]=1,5:0,76:0,24$) mit konstantem Schwefelangebot. Die gestrichelten Linien symbolisieren einen verringerten Materialtransport. Die durchgestrichene Linie symbolisiert die Blockade der Diffusion durch Hohlräume in der Schicht. Die Existenz einer flüssigen In-Phase In(L) zu Beginn des Prozesses wird am Ende des nächsten Abschnittes diskutiert.

3.7.3 Sulfurisierung mit verzögertem Schwefelangebot

In diesem Abschnitt wird die Sulfurisierung von Cu-Ga/In-Vorläuferschichten mit verzögertem Schwefelangebot gezeigt. Es wird gezeigt, dass sich durch die Verzögerung des Schwefelangebotes die Reaktionshemmungen, die bei einer Sulfurisierung mit konstantem Schwefelangebot auftreten, vermeiden lassen. Die Zusammensetzung der hier untersuchten Vorläuferschicht war [Cu]:[In]:[Ga]=1,5:0,76:0,24. Die Materialmengen, die durch Sputtern auf das Substrat aufgetragen wurden, sind in Tabelle 3.5 angegeben.

In Abbildung 3.21 sind in-situ EDXRD-Spektren in Abhängigkeit zu der Photonen-Energie und der Prozess-Zeit abgebildet, die während eines Sulfurisierungsprozesses einer Cu-Ga/In-Vorläuferschicht mit konstantem Schwefelangebot aufgenommen wurden. (Die vertikalen Linien markieren Zeitpunkte, zu denen in Kapitel 5 Tiefenverteilungen der Elemente Cu, Ga, In und S bestimmt werden.) Im oberen Teil der Abbildung sind die Temperaturen des Substrates und der Schwefelquelle gegen die Prozess-Zeit aufgetragen. Die Substrattemperatur wurde bei diesem Prozess am Ende in einem zweiten Aufheimschritt weiter auf 920 K erhöht, um Diffusion innerhalb der Chalkopyrit-Schicht zu untersuchen (siehe dazu Kapitel 5).

Die Zahlen markieren die Zuordnung der einzelnen Reflexe zu bestimmten Phasen. Diese werden im Text zu der Abbildung aufgeführt. Besonderes Augenmerk wird in diesem Abschnitt auf Unterschiede zu dem Sulfurisierungsprozess von Cu-Ga/In-Vorläuferschichten mit konstantem Schwefelangebot gelegt.

Für die Transformation der Phasen der Vorläuferschicht (1-CuIn₂, 2-In und 3-Cu_{1-x}Ga_x) zur 4-Cu₉(In_{1-x}Ga_x)₄ ist bis zum Zeitpunkt t_2 kein Unterschied zum Prozess mit konstantem Schwefelangebot feststellbar. Im weiteren Verlauf bildet sich - ebenfalls wie zuvor im Prozess mit konstantem Schwefelangebot - die Chalkopyrit-Phase CuInS₂ aus. Zwischen Zeitpunkt t_3 und t_4 erfahren die Reflexe der Phase Cu₉(In_{1-x}Ga_x)₄ eine leichte Verschiebung zu niedrigeren Energien und verschieben dann wieder zu höheren Energien. Die Verschiebung zu höheren Energien fällt jedoch geringer aus, als das beim Prozess mit konstantem Schwefelangebot der Fall ist. Stattdessen bildet sich ein Reflex bei 51,6 keV aus (5). Ordnet man dieses Signal einem (200)-Reflex der festen Lösung Cu_{1-x}Ga_x von Ga in Cu zu, so würde das nach Gleichung (3.4) (Abschn. 3.6) einen Ga-Gehalt dieser Lösung von $x = 0,24$ ergeben. Laut Cu-Ga-Phasen-Diagramm (Anhang C) existiert die feste Lösung Cu_{1-x}Ga_x bei einer Temperatur von 820 K jedoch nur bis zu einem Ga-Anteil von ca. 20 at.%, so dass vermutet wird, dass auch Indium in dieser Phase gelöst ist. Im Folgenden wird diese Lösung mit (Cu) bezeichnet.

Zwischen den Zeitpunkten t_4 und t_5 verschwinden die (Cu)-Signale (5 und 5') innerhalb von 15 Sekunden (das ist die Dauer eines Messintervalls) und gleichzeitig entstehen Reflexe für Cu₂S (9), sowie ein Reflex bei 46,0 keV (6). Diese Energie stimmt mit der Lage des größten Reflexes ((330)-Reflex) der Cu₉Ga₄-Phase überein, der bei einer Cu-Ga/Ga-Vorläuferschicht bei einer Temperatur von 820 K gemessen wurde (siehe Abschn. 3.7.1). Der Reflex wird deshalb der Cu₉Ga₄-Phase zugeordnet.

Phasenexistenzverlauf

In Abbildung 3.22 sind die Phasenexistenzverläufe während des Prozesses abgebildet. Die einzelnen Reflexe wurden dafür durch Gauß-Funktionen angenähert und aus ihnen die Intensität der Reflexe bestimmt. Das Cu(In_{1-ξ}Ga_ξ)S₂ (112)-Signal wurde für jedes Messintervall während des Syntheseprozesses wie zuvor nach dem im Abschnitt 3.7.2 gezeigten Verfahren durch Gauß-Kurven angefitet und anschließend aus den Flächen unter den Gauß-Kurven die Intensität der Beiträge der Reflexe für $\xi = 0$, $\xi = 0,30$, $\xi = 0,59$ und $\xi = 0,88$ zum Gesamtsignal bestimmt. Der Reflex für $\xi = 0$ wird in der Abbildung mit CuInS₂ bezeichnet. Bis zum Zeitpunkt t_2 verläuft die Phasenbildung wie im Prozess mit konstantem Schwefelangebot. Auch die Ausbildung

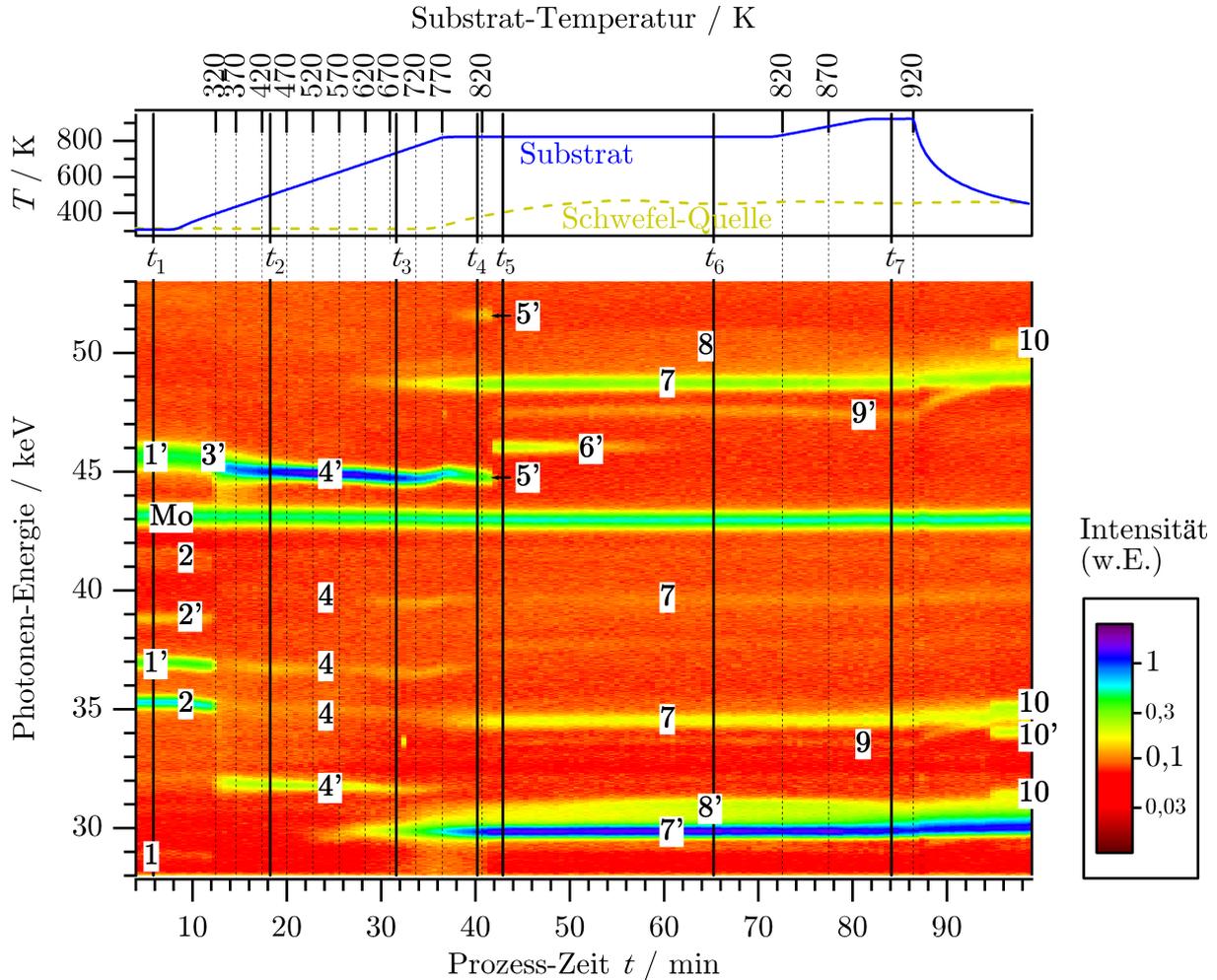


Abbildung 3.21: In-situ EDXRD-Spektren gemessen während eines Sulfurierungsprozesses mit verzögertem Schwefelangebot einer Cu-Ga/In-Vorläuferschicht ($[Cu]:[In]:[Ga]=1,5:0,76:0,24$) auf Mo-beschichtetem Glas. Aufgetragen ist die Anzahl der gemessenen Photonen geteilt durch das Integral des gleichzeitig gemessenen Mo- $K\alpha$ -Signals über der Photonenergie und der Prozesszeit. Die eingetragenen Zahlen markieren die Zuordnung der Reflexe zu den Phasen: 1-CuIn $_2$, 2-In, 3-Cu $_{1-x}$ Ga $_x$, 4-Cu $_9$ (In, Ga) $_4$, 5-(Cu), 6-Cu $_9$ Ga $_4$, 7-CuInS $_2$, 8-Cu(In, Ga)S $_2$, 9-Cu $_2$ S, 10-CuS. Die Referenzen, die für die Zuordnung verwendet wurden, finden sich in Tabelle C.1 im Anhang. Die Apostrophe hinter den Zahlen markieren die Reflexe, die für Abbildung 3.22 verwendet wurden. Der Beugungswinkel für die Messung war $\theta = 3,705^\circ \pm 0,002^\circ$ (siehe Abb. 2.2). Die Materialmengen der Vorläuferschicht sind in Tabelle 3.5 angegeben. Der obere Teil der Abbildung zeigt den Temperaturverlauf der Probe und der Schwefelquelle.

des CuInS₂ (112)-Reflexes beginnt hier ungefähr bei der gleichen Temperatur (500 K) wie beim Prozess mit konstantem Schwefelangebot. Jedoch ist der Anstieg der Intensität des Reflexes hier zunächst geringer. Ebenfalls wie zuvor sind auch die Ga-haltigen Reflexe ab dieser Temperatur beobachtbar. Sie nehmen hier ab einer Temperatur von ca. 750 K deutlich sichtbar zu. Eine detailliertere Ansicht der Cu(In_{1-ξ}Ga_ξ)S₂-Reflexe wird in Abbildung 3.24 b) gezeigt.

Der Reflex für Cu₉Ga₄, der zwischen Zeitpunkt t_4 und t_5 entsteht, verschwindet innerhalb einer Zeitspanne von ca. 16 Minuten. Hierin liegt ein wesentlicher Unterschied dieses Prozesses zu dem mit konstantem Schwefelangebot, bei dem der Cu₉Ga₄-Reflex bis zum Ende des Prozesses beobachtbar war.

Der Cu₂S-Reflex taucht zusammen mit dem Cu₉Ga₄-Reflex und zeitgleich mit dem Verschwinden des (Cu) (200)-Reflexes auf. Während des Abkühlprozesses findet wie in allen anderen dargestellten Sulfurisierungsprozessen die Umwandlung der Cu₂S in CuS bei einer Substrattemperatur von ca. 220 K statt. (CuS wird vor der Verarbeitung von Cu(In, Ga)S₂-Absorberschichten durch KCN-Ätzen entfernt.)

Diskussion

In Abschnitt 3.7.2 wurde gezeigt, dass bei der Sulfurisierung der Cu-Ga/In-Vorläuferschicht mit konstantem Schwefelangebot das Signal, das dem (330)-Reflex der Phase Cu₉(In, Ga)₄ zugeordnet wurde, während des Aufheizens der Probe eine starke Verschiebung zu höheren Energien vollzogen hat. Dies wurde durch eine Verringerung des Gitterparameters der Phase erklärt, die durch eine Indiumverarmung der Phase hervorgerufen wurde. In Abbildung 3.21 kann man im Vergleich mit Abbildung 3.15 sehen, dass bei der Sulfurisierung der Cu-Ga/In-Vorläuferschicht mit verzögertem Schwefelangebot, also einer Verringerung des Schwefelangebotes während des Aufheizens der Probe, der Energieshift dieses Reflexes 4' geringer ausfällt. In Abbildung 3.23 ist der Gitterparameter von Cu₉(In, Ga)₄ abgebildet, der aus der energetischen Lage des (330)-Reflexes von Cu₉(In, Ga)₄ (4) und Cu₉Ga₄ (6) mit der Bragg-Gleichung (2.3) mit $\theta = 3,705^\circ$ und mit $a = 3\sqrt{2}d_{330}$ berechnet wurde. Zu sehen ist hier, dass der Gitterparameter erst ab einer Temperatur von 760 K (t'_2) von einer thermischen Ausdehnung abweicht, wogegen dies beim Prozess mit konstantem Schwefelangebot bereits bei 490 K (t_2) der Fall war. (Die thermische Ausdehnung wurde in Abschnitt 3.7.1 bestimmt.) Statt dem beim Prozess mit konstantem Schwefelangebot gesehenen kontinuierlichen Übergang des Gitterparameters von Cu₉(In, Ga)₄ zu dem von Cu₉Ga₄ findet hier bei 800 K ein erneuter Anstieg des Gitterparameters statt, bevor ein sprunghafter Übergang zur Cu₉Ga₄-Phase stattfindet. Der zweite Anstieg könnte ebenfalls durch thermische Ausdehnung verursacht worden sein, jedoch bildet sich zu dieser Zeit auch der Reflex bei 51,6 keV aus, der dem (200)-Reflex der (Cu)-Phase zugeordnet wurde. Der (111)-Reflex dieser Phase würde sich mit dem (330)-Reflex von Cu₉(In, Ga)₄ überlagern, so dass in dem Bereich des zweiten Anstiegs (ab ca. 800 K) der Reflex, aus dem die Werte berechnet wurden, nicht eindeutig der Cu₉Ga₄-Phase zugeordnet werden kann. Zusätzlich ist in Abbildung 3.23 der Gitterparameter von Cu₉Ga₄ bei 820 K eingezeichnet (gestrichelte Linie), die ebenfalls in 3.7.1 bestimmt wurde.

Insgesamt fällt die kontinuierliche Änderung des Gitterparameters von Cu₉(In, Ga)₄ schwächer aus als beim Prozess mit konstantem Schwefelangebot und bleibt unterhalb der Linie, die der thermischen Ausdehnung von CuInS₂ entspricht. Es wird daher erwartet, dass eine Bildung von Hohlräumen in der Schicht während des Aufheizens der Probe, wie sie für die Sulfurisierung mit konstantem Schwefelangebot postuliert wurde (vgl. Abschn. 3.7.2), bei dem hier gezeigten Prozess nicht stattfindet. Dies konnte durch Rasterelektronen-Mikroskop-Aufnahmen bestätigt werden. Es wird weiterhin vermutet, dass die Bildung von Cu₉Ga₄ über die feste Lösung von Gallium (und Indium) in Cu (fcc) stattfindet und deshalb die Kristallumformung beim Übergang von dieser Lösung zu Cu₉Ga₄ nicht zur Ablösung der Schicht führt.

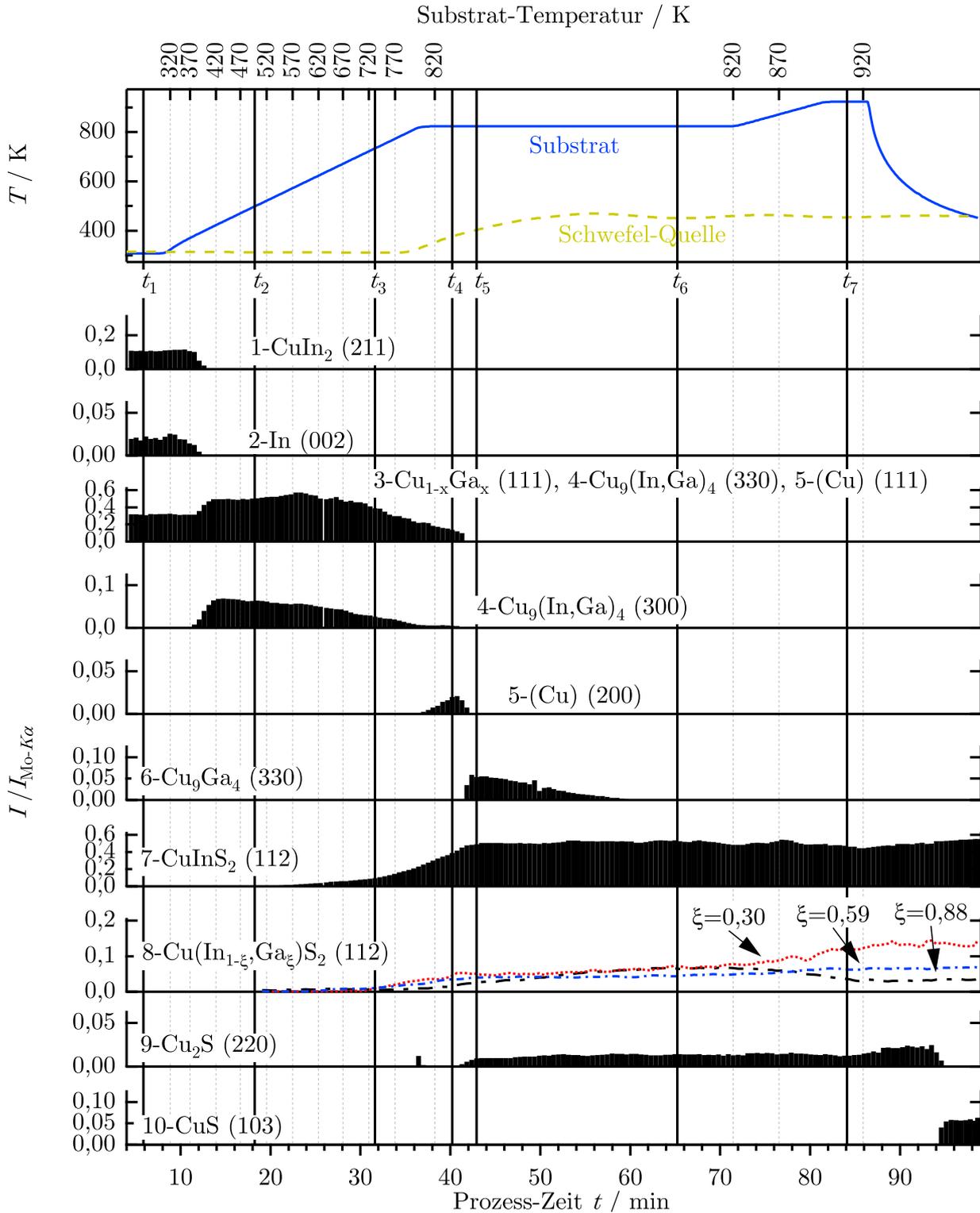


Abbildung 3.22: Intensität von Reflexen von in-situ EDXRD-Spektren gemessen während der Sulfurisierung mit verzögertem Schwefelangebot einer Cu-Ga/In-Vorläuferschicht ($[\text{Cu}]:[\text{In}]:[\text{Ga}]=1,5:0,76:0,24$) auf Mo-beschichtetem Glas aufgetragen gegen die Prozess-Zeit. Es werden die Intensitäten der Reflexe gezeigt, die in Abbildung 3.21 mit Apostroph markiert sind. Alle Reflexe wurden durch das Integral des gleichzeitig gemessenen Mo- $K\alpha$ -Signals geteilt. Die unter Punkt 8 aufgetragenen Intensitäten der $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ -Reflexe wurden mit Hilfe der in Abbildung 3.16 dargestellten Ausgleichsrechnung bestimmt. Eine größere Darstellung dieser Intensitäten ist in Abbildung 3.24 b) in Abschn. 3.7.3 zu sehen. Der obere Teil des Graphen zeigt den Temperaturverlauf des Substrates und der Schwefelquelle.

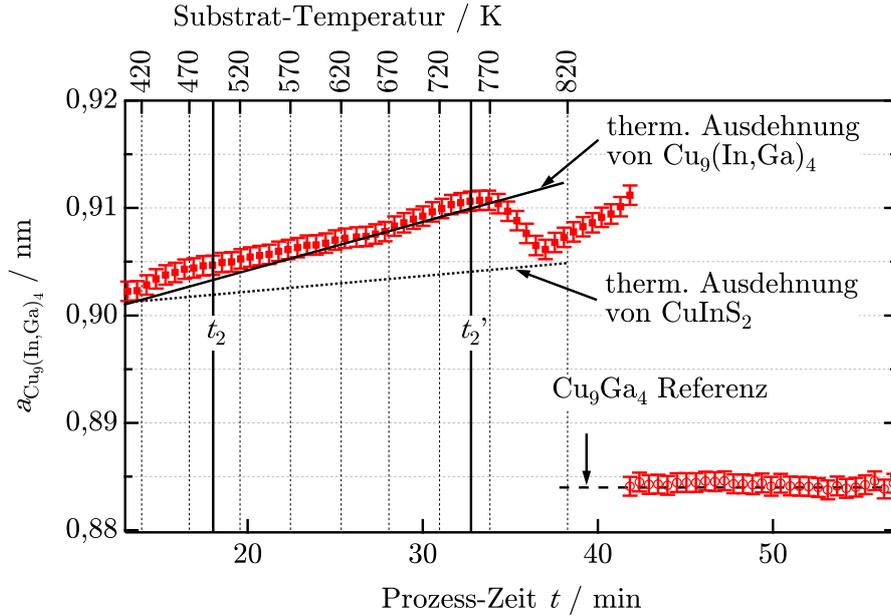


Abbildung 3.23: Gitterparameter von $\text{Cu}_9(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$, bzw. Cu_9Ga_4 während der Sulfurisierung mit verzögertem Schwefelangebot. Die durchgezogene Linie markiert eine thermische Ausdehnung mit dem linearen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{\text{Cu}_9(\text{In, Ga})_4} = (3,02 \pm 0,04) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, der in 3.7.1 bestimmt wurde. Zum Vergleich ist eine Linie eingezeichnet, die der thermischen Ausdehnungsgeschwindigkeit von CuInS_2 entspricht (gepunktete Linie). Zusätzlich ist der Gitterparameter von Cu_9Ga_4 bei 820 K eingezeichnet (gestrichelte Linie), der ebenfalls in 3.7.1 bestimmt wurde.

Um den Zusammenhang zwischen der Änderung des Gitterparameters von $\text{Cu}_9(\text{In, Ga})_4$ und der CuInS_2 -Bildung zu diskutieren, der in Abschnitt 3.7.2 vermutet wurde, werden in Abbildung 3.24 die Intensitäten der $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ -Reflexe für die Sulfurisierungsprozesse mit unterschiedlichem Schwefelangebot verglichen. In den Abbildung 3.24 a) und b) sind die Intensitäten der $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ -Reflexe der EDXRD-Spektren, die während der Sulfurisierung mit a) konstantem Schwefelangebot und b) verzögertem Schwefelangebot einer Cu-Ga/In-Vorläuferschicht ($[\text{Cu}]:[\text{In}]:[\text{Ga}]=1,5:0,76:0,24$) gemessen wurden, aufgetragen gegen die Prozess-Zeit. Die Intensitäten der Reflexe für $\xi = 0$ bis $\xi = 0,88$ wurden nach der Methode bestimmt, die in Abschnitt 3.7.2 beschrieben wurde. Die Größe $I_{\text{Ga-Anteil}}$ ist ein Maß für die Intensität der Reflexe der Galliumhaltigen Anteile der $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ -Phase (d. h. mit $\xi > 0$):

$$I_{\text{Ga-Anteil}} = \sum_n \xi_n \cdot I_{\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi_n}\text{Ga}_{\xi_n})\text{S}_2}. \quad (3.10)$$

Das heißt, die Intensitäten der $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ -Reflexe für $\xi = 0,30$, $\xi = 0,59$ und $\xi = 0,88$ wurden jeweils mit ξ gewichtet und aufsummiert. Durch diese Größe, kann das insgesamt im $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ eingebundene Gallium unabhängig von der Form des $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ (112)-Reflexes in den beiden Prozessen verglichen werden.

Der CuInS_2 -Reflex ($\xi = 0$) des Prozesses mit konstantem Schwefelangebot in 3.24 a) zeigt von dem Zeitpunkt der Entstehung bis kurz vor Erreichen des Maximums einen nahezu linearen Anstieg. Der Beginn der Ausbildung des CuInS_2 -Reflexes (t_2) korreliert hier mit dem Beginn der Abnahme des Gitterparameters von $\text{Cu}_9(\text{In, Ga})_4$ während des selben Prozesses (siehe Abb. 3.18, Abschn. 3.7.2). Im Vergleich dazu zeigt beim Prozess mit verzögertem Schwefelangebot der CuInS_2 -Reflex in 3.24 b) zu Beginn einen flacheren Anstieg. Erst ab dem Punkt t'_2 bei ca. 750 K wird der Anstieg steiler. Dieser Punkt korreliert mit der Abnahme des Gitterparameters von $\text{Cu}_9(\text{In, Ga})_4$ in Abbildung 3.23. Der Wert für $I_{\text{Ga-Anteil}}$ hat bei der Temperatur von 770 K

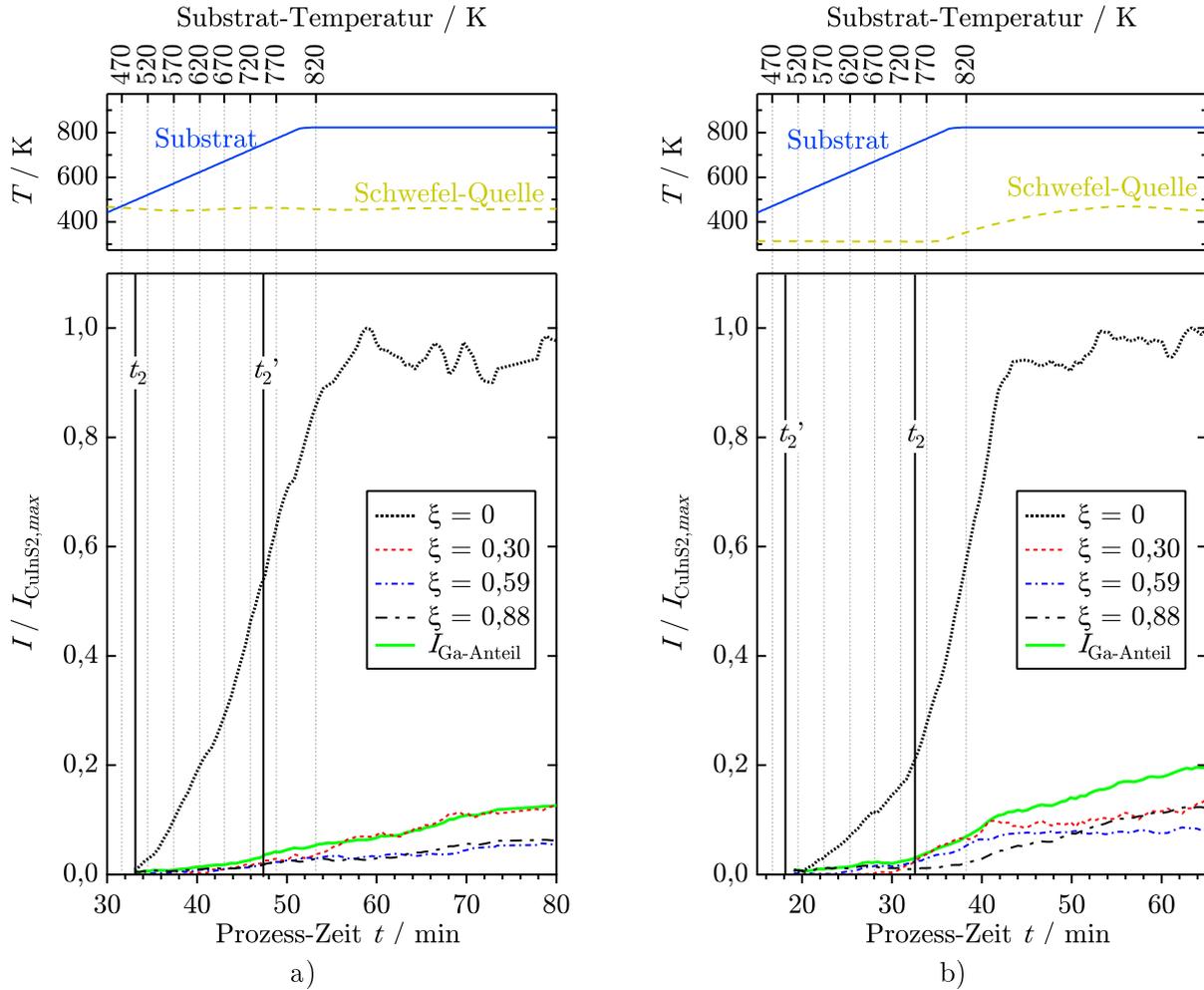


Abbildung 3.24: Intensität der $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ -Reflexe von in-situ EDXRD-Spektren gemessen während der Sulfurisierung mit a) konstantem Schwefelangebot und b) verzögertem Schwefelangebot einer Cu-Ga/In-Vorläuferschicht ($[\text{Cu}]:[\text{In}]:[\text{Ga}]=1,5:0,76:0,24$) auf Mo-beschichtetem Glas aufgetragen gegen die Prozess-Zeit. Es werden die Intensitäten der Reflexe der Prozesse aus Abschnitt 3.7.2 und 3.7.3 gezeigt. Alle Reflexe wurden durch das Maximum des CuInS_2 -(112)-Reflexes geteilt. Der obere Teil des Graphen zeigt den Temperatur-Verlauf des Substrates und der Schwefelquelle.

in beiden Graphen eine sehr geringe Größe erreicht. Diese Beobachtungen unterstützen die in Abschnitt 3.7.2 aufgestellte Vermutung, dass die Verringerung des Gitterparameters durch die Bildung von CuInS_2 verursacht wird, wenn gleichzeitig Gallium nicht oder nur sehr wenig in die Chalkopyrit-Phase eingebaut wird. Weiter unterstützt diese Feststellung die These, dass die Verringerung des Gitterparameters von $\text{Cu}_9(\text{In}, \text{Ga})_4$ von einer In-Verarmung dieser Phase herrührt, die durch den Einbau von Indium in CuInS_2 verursacht wird. Demnach kann eine Abnahme des Gitterparameters nur vermieden werden, wenn gleichzeitig mit Indium auch Gallium der Phase $\text{Cu}_9(\text{In}, \text{Ga})_4$ entnommen wird. Die Abnahme des Gitterparameters fällt im Prozess mit verzögertem Schwefelangebot geringer aus (Abb. 3.23) als in dem mit konstantem Schwefelangebot (Abb. 3.18). Das korreliert mit der Beobachtung, dass, wie in Abbildung 3.24 b) zu sehen ist, der Anstieg von $I_{\text{Ga-Anteil}}$ gleichzeitig mit dem von CuInS_2 zunimmt. Da eine starke Verringerung des Gitterparameters von $\text{Cu}_9(\text{In}, \text{Ga})_4$ ausbleibt und dadurch keine Trennung der Chalkopyrit-Schicht von der metallischen Phase stattfindet, werden im Prozess mit verzögertem Schwefelangebot, wie weiter oben in diesem Abschnitt gezeigt wurde, alle Metalle sulfuriert. Als Konsequenz daraus erreicht der Wert für $I_{\text{Ga-Anteil}}$ in Abbildung 3.24 b) einen

höheren Wert als in 3.24 a).

In Abbildung 3.25 ist als Ergebnis der Diskussion der Verlauf der Phasenbildung während des Sulfurisierungsprozesses der Cu-Ga/In-Vorläuferschicht mit verzögertem Schwefelangebot schematisch dargestellt. Die gestrichelte Linie des Schwefels symbolisiert das verringerte Schwefelangebot am Anfang des Sulfurisierungsprozesses. Da während des ersten, schwächeren Anstiegs des CuInS_2 -Signals bis zum Punkt t'_2 noch keine Abweichung des Gitterparameters von $\text{Cu}_9(\text{In}, \text{Ga})_4$ stattfindet, wird spekuliert, dass ein Teil des Indiums in flüssiger Form in der Probe vorliegt (und deshalb mit EDXRD nicht beobachtet wird), aus dem anfangs das CuInS_2 geformt wird. Des Weiteren muss noch erwähnt werden, dass sich auch der Cu-Gehalt der $\text{Cu}_9(\text{In}, \text{Ga})_4$ -Phase während des Prozesses ändern muss, da für die Bildung von $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ Kupfer, Indium und Gallium im Verhältnis $[\text{Cu}]:([\text{In}]+[\text{Ga}])=1:1$ aufgebraucht wird. Wird das flüssige Indium in CuInS_2 eingebaut, so wird Kupfer aus der $\text{Cu}_9(\text{In}, \text{Ga})_4$ -Phase benötigt - $\text{Cu}_9(\text{In}, \text{Ga})_4$ wird Cu-ärmer. Werden Indium, Gallium und Kupfer aus der $\text{Cu}_9(\text{In}, \text{Ga})_4$ -Phase in $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ eingebaut, so werden die Elemente im Verhältnis $[\text{Cu}]:([\text{In}]+[\text{Ga}])=1:1$ der $\text{Cu}_9(\text{In}, \text{Ga})_4$ -Phase entnommen - die Phase wird Cu-reicher. Die Phase Cu_9Ga_4 hat laut Cu-Ga-Phasendiagramm (Anhang C) einen großen Existenzbereich: Der Cu-Gehalt dieser Phase reicht von 57 at.% bis 70 at.%. Daher wird vermutet, dass auch die Phase $\text{Cu}_9(\text{In}, \text{Ga})_4$ einen ähnlich großen Bereich des Cu-Gehaltes hat. Wird der Cu-Anteil zu groß, geht die Phase $\text{Cu}_9(\text{In}, \text{Ga})_4$ in die feste Lösung von Gallium und Indium in Cu über, die in der Abbildung mit (Cu) bezeichnet wird.

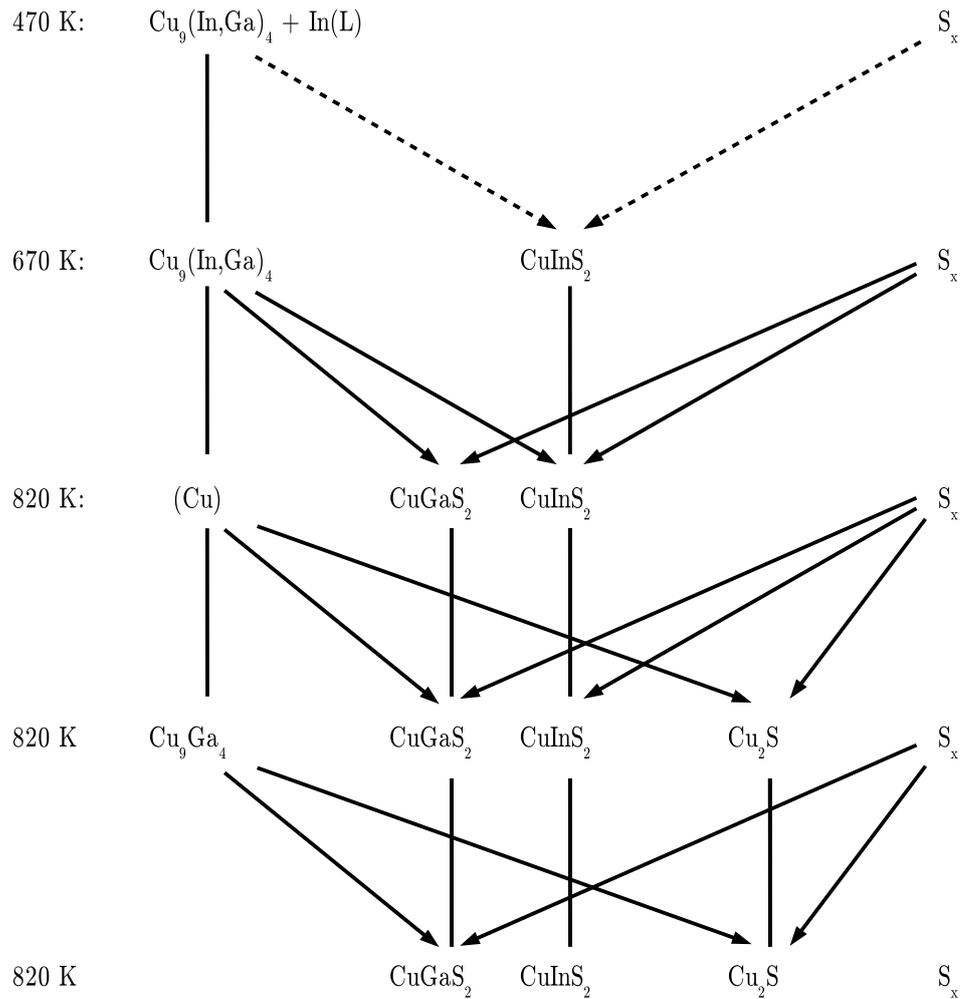


Abbildung 3.25: Schematischer Phasenverlauf während der Sulfurierung von Cu-Ga/In-Vorläuferschichten ([Cu]:[In]:[Ga]=1,5:0,76:0,24) mit verzögertem Schwefelangebot. Die gestrichelten Linien symbolisieren eine verringerte Materialzufuhr.

3.7.4 Zusammenfassung

In den Abschnitten 3.5 und 3.6 wurde gezeigt, dass die Bildung von CuInS₂ bei der Sulfurierung von Cu-In-Vorläuferschichten bei einer niedrigeren Temperatur einsetzt als die Bildung von CuGaS₂ bei der Sulfurierung von Cu-Ga-Vorläuferschichten. In Übereinstimmung mit dieser Beobachtung bildet sich bei der Sulfurierung von Cu-Ga-In-Vorläuferschichten der Ga-freie Anteil der Chalkopyrit-Phase Cu(In_{1-ξ}Ga_ξ)S₂ früher aus als die Ga-haltigen Anteile mit $\xi > 0$. Dies hat zur Folge, dass zu Beginn der Sulfurierung einer Cu-Ga/In-Vorläuferschicht aus der metallischen Phase Cu₉(In, Ga)₄ mehr Indium entnommen wird als Gallium. Dies verursacht eine Verringerung des Gitterparameters dieser Phase. Es wurde postuliert, dass durch die Verringerung des Gitterparameters von Cu₉(In, Ga)₄ bei gleichzeitiger thermischer Ausdehnung der Chalkopyrit-Phase eine Verspannung zwischen der metallischen Phase und der mit dieser im Kontakt stehenden Chalkopyrit-Phase entsteht, die ein teilweises Ablösen der Chalkopyrit-Schicht von der Cu₉(In, Ga)₄-Schicht zur Folge hat. Dadurch wird der Kontakt und damit auch der Materialaustausch zwischen diesen Phasen reduziert. Durch die Reduktion des Materialaustausches wird die Geschwindigkeit der Chalkopyrit-Synthese stark verringert. Dadurch wird erklärt, warum die metallische Phase Cu₉Ga₄ auch nach einer Stunde Prozess-Zeit noch beobachtet werden konnte.

Wird das Schwefelangebot während der Aufheizphase des Substrates der Cu-Ga/In-Vorläuferschicht reduziert, so bildet sich bis zum Erreichen der Temperatur, bei der sich auch Ga-haltige Anteile der Cu(In_{1-ξ}Ga_ξ)S₂-Phase ausbilden können, weniger CuInS₂ als bei konstantem Schwefelangebot. Dadurch wird der Cu₉(In, Ga)₄-Phase Indium und Gallium gleichzeitig entnommen, was eine geringere Änderung des Gitterparameters dieser Phase zur Folge hat. Dadurch ist dann auch der negative Stress auf die Chalkopyrit-Schicht geringer und der Materialaustausch zwischen metallischer Phase und Chalkopyrit-Phase wird nicht durch Ablösungen gestört. Deshalb wird die Phase Cu₉Ga₄ in dem Prozess mit verzögertem Schwefelangebot vollständig abgebaut, so dass nach Entfernen der CuS-Phase eine reine Chalkopyrit-Schicht erhalten bleibt, die zu einer Solarzelle weiterverarbeitet werden kann.

In diesem Kapitel wurden die Proben während der Syntheseprozesse integral analysiert. In den folgenden zwei Kapiteln geht es um eine tiefenaufgelöste Analyse der Proben während der Syntheseprozesse durch in-situ Messungen von Röntgenfluoreszenz und durch Modellierungen der gemessenen Reflexe. Dadurch werden Aussagen über die Tiefenverteilungen der Elemente bzw. die Anordnung der Phasen in der Probe möglich und die Ausbildung eines Galliumgradienten in Chalkopyrit-Schichten wird in-situ beobachtbar.

Kapitel 4

In-situ Analyse von Tiefenverteilungen

Nachdem in Kapitel 2 die Methode der energiedispersiven Röntgenbeugung zur in-situ Bestimmung der chemischen Verbindungen während eines Syntheseprozesses von Dünnschichten behandelt und diese Methode zur Analyse von Sulfurierungsprozessen von Cu-In-Ga-Vorläuferschichten angewandt wurde, geht es in diesem Kapitel um die Bestimmung der Tiefenverteilung der Elemente in einer Schicht während eines Syntheseprozesses. Es wird in diesem Kapitel eine Methode entwickelt, die es ermöglicht, anhand von in-situ gemessenen Fluoreszenz-Signalen und unter Verwendung der Kenntnis, welche Phasen zu einem bestimmten Zeitpunkt in der Probe vorliegen, die zeitabhängigen Tiefenverteilungen der Elemente während eines Prozesses zu bestimmen. (Mit Tiefenverteilung wird die Abhängigkeit der atomaren Dichte eines Elementes von der Tiefe in der Schicht, also vom Abstand zur Schichtoberfläche, bezeichnet.)

Dies wird dadurch ermöglicht, dass die Fluoreszenz-Signale und die energiedispersive Röntgenbeugung simultan gemessen werden können (siehe Kapitel 2). Dadurch können, wie gezeigt wird, die Tiefenverteilungen der Elemente *in-situ* bei festem Ein- bzw. Ausfallwinkel bestimmt werden. Das grundlegende Prinzip, das hier verwendet wird, ist die Abschwächung von Strahlung auf dem Weg durch die Probe. Die Stärke der Abschwächung hängt dabei von der Länge des Weges sowie von der Dichte der Elemente auf diesem Weg und damit von der Tiefenverteilung der Elemente ab. Die Kenntnis der Phasen wird dazu verwendet, die Tiefenverteilungen zu parametrisieren, d.h., die Verteilungsfunktionen durch nur wenige freie Parameter auszudrücken, die dann durch die gemessenen Fluoreszenz-Signale festgelegt werden. Zur Bestimmung dieser Parameter werden die Fluoreszenz-Signale aus den Tiefenverteilungen numerisch berechnet. Die gerechneten Fluoreszenz-Signale werden dabei an die gemessenen Fluoreszenz-Signale durch Modellierung der Tiefenverteilungen angepasst und so aus den gemessenen Fluoreszenz-Signalen Tiefenverteilungen bestimmt.

Diese Methode soll insbesondere dazu verwendet werden, um bei der Synthese von $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ -Schichten die Ausbildung eines Galliumgradienten zu untersuchen. Ergebnisse, die sich aus der Anwendung dieser Methode auf die in Kapitel 3 gezeigten Prozesse ergaben, werden in Kapitel 5 dargestellt.

4.1 Physikalische Grundlagen der Röntgenfluoreszenz

Die Abschwächung der auf die Probe auftreffenden Synchrotronstrahlung sowie der emittierten Fluoreszenz-Strahlung wird von der räumlichen Verteilung der Elemente in der Probe beeinflusst. Je tiefer ein Atom in der Schicht liegt, d.h. je größer der Abstand zur Schichtoberfläche ist, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon den Ort des Atoms erreicht, das Atom angeregt wird und anschließend Fluoreszenz-Strahlung emittiert wird. Die emittierte Fluoreszenz-Strahlung wird auf dem Weg durch die Schicht zur Oberfläche ebenfalls abge-

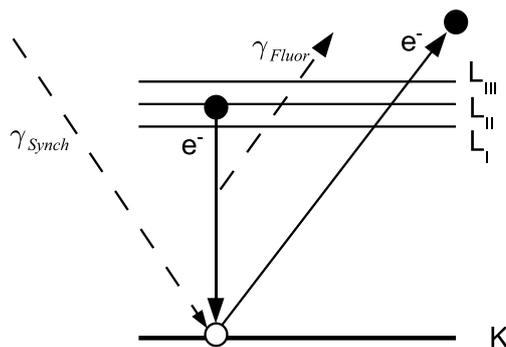


Abbildung 4.1: Ionisation der K-Schale durch ein Röntgen-Photon mit anschließendem Übergang eines Elektrons vom L_I-Niveau zum K-Niveau unter Emission eines Fluoreszenz-Photons.

schwächt. Je mehr Materie sich also zwischen Oberfläche der Schicht und dem Atom eines Elementes befindet, desto weniger trägt es zum gemessenen Fluoreszenz-Signal für dieses Element bei. Die Verteilungen der Elemente sind während eines Prozesses die einzigen variablen Faktoren, die die Intensität der Fluoreszenz-Strahlung beeinflussen. Das heißt, dass die Intensität der gemessenen Fluoreszenz-Strahlung Informationen über die Verteilung der Elemente in der Probe enthält.

Eine sowohl für die Abschwächung der Strahlung als auch für die Erzeugung eines Fluoreszenz-Photons wichtige Größe ist der atomare Wirkungsquerschnitt eines Elementes. Er gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Photon durch ein Atom des Elementes absorbiert wird. Der atomare Wirkungsquerschnitt wird mit σ_A bezeichnet und hat die Einheit einer Fläche.

Absorbiert wird ein Photon durch ein Elektron des Atoms, welches dadurch einen energetisch höheren Zustand einnimmt. In Abbildung 4.1 ist die Ionisation der K-Schale schematisch abgebildet. Ein Synchrotron-Photon (γ_{Synch}) wird von einem Elektron der K-Schale (ein $1s_{1/2}$ -Elektron) absorbiert. Dieses wird durch die Energie des Photons ins Vakuumniveau angeregt und verlässt damit das Atom. Dieser Vorgang wird im Folgenden als Ionisation der K-Schale bezeichnet. Anschließend findet ein Übergang eines Elektrons aus einem energetisch höher liegenden Zustand (hier ein Elektron aus der L_{II}-Schale, bzw. ein $2p_{1/2}$ -Elektron) zum freien Zustand des K-Niveaus statt. Dadurch wird ein Fluoreszenz-Photon (γ_{Fluor}) mit einer Energie frei, die gleich der Differenz der Energien des Elektrons vor und nach dem Übergang ist.

Der in diesen Experimenten beobachtete Energiebereich ist ca. 6 bis 60 keV. Nur die Übergänge in die K-Schale liegen bei den für diese Arbeit relevanten Elementen in diesem Bereich. Die in der Literatur üblichen Bezeichnungen der Übergänge sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Die Nomenklatur mit $K\alpha$ und $K\beta$ ist nicht systematisch, wird in dieser Arbeit aber aufgrund der weiten Verbreitung in der Literatur verwendet. Die Unterscheidung zwischen $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$, bzw. zwischen $K\beta_1$ und $K\beta_3$ liefert keine zusätzliche Information über die Tiefenverteilungen der Elemente in den Proben, da die Energien dieser Übergänge zu dicht beieinander liegen. ($K\beta_2$ wurde nicht detektiert.) Deshalb wird nur die Summe der $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Signale bzw. der $K\beta_1$ - und $K\beta_3$ -Signale für die Auswertungen verwendet und im Folgenden mit $K\alpha$ bzw. $K\beta$ bezeichnet.

Ein Synchrotron-Photon, dessen Energie unterhalb der Ionisations-Energie der K-Schale (E_K) liegt, kann durch ein Elektron der K-Schale nicht absorbiert werden. Es kann dann nur durch die Elektronen des Atoms, die auf energetisch höheren Niveaus liegen, absorbiert werden (L-Schale, M-Schale, ...). Das ändert sich, sobald die Energie eines Photons oberhalb von E_K liegt. Deshalb steigt der frequenzabhängige atomare Wirkungsquerschnitt $\sigma_A(\nu)$ bei $\nu = E_K/h$

Tabelle 4.1: Nomenklatur der Fluoreszenz-Übergänge aus [Tertian & Claisse, 1982]. Die Übergänge $L_I \rightarrow K$ und $M_I \rightarrow K$ sind aufgrund der quantenmechanischen Auswahlregeln unterdrückt.

Bezeichnung	Übergang	quantenmechanische Notation
$K\alpha_1$	$L_{III} \rightarrow K$	$2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$
$K\alpha_2$	$L_{II} \rightarrow K$	$2p_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}$
$K\beta_1$	$M_{III} \rightarrow K$	$3p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$
$K\beta_3$	$M_{II} \rightarrow K$	$3p_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}$
$K\beta_2$	$N_{II,III} \rightarrow K$	$4p_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ $4p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$

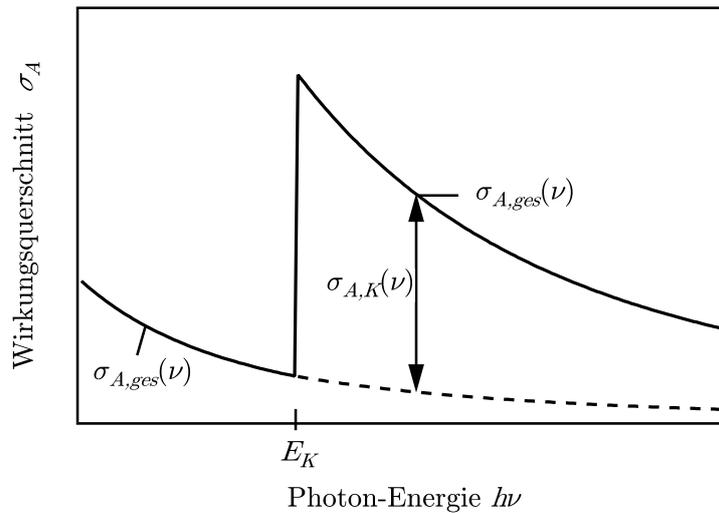


Abbildung 4.2: Qualitativer Verlauf eines atomaren Wirkungsquerschnitts in Abhängigkeit der Photonen-Energie mit Kanten-Sprung der K-Schale bei E_K .

sprunghaft an. (Ein solcher Sprung wird als Absorptionskante bezeichnet). Oberhalb der Absorptionskante einer Schale folgt der Verlauf des Anteils des Wirkungsquerschnittes durch die Absorption einer Schale der Relation [Tertian & Claisse, 1982]

$$\sigma_A(\nu) = C \frac{1}{\nu^\alpha}. \quad (4.1)$$

C ist eine Konstante, deren Wert vom Element abhängt und davon, welche Schalen zur Absorption beitragen. (Sie ist also nur zwischen zwei Absorptionskanten, bzw. oberhalb der Absorptionskante der K-Schale konstant.) Der Wert für α liegt zwischen 2 und 3. Dadurch ergibt sich für den Gesamtwirkungsquerschnitt ein Verlauf, wie er in Abbildung 4.2 qualitativ dargestellt ist.

Auf der linken Seite der Energie der Absorptionskante der K-Schale bei E_K (also für $h\nu < E_K$) setzt sich der Gesamtwirkungsquerschnitt aus den Wirkungsquerschnitten der Absorption durch die Ionisation der Schalen L, M, ... zusammen ($\sigma_{A,ges}(\nu) = \sigma_{A,L}(\nu) + \sigma_{A,M}(\nu) + \dots$). Rechts der Absorptionskante ($h\nu > E_K$) kommt der Anteil der Absorption durch die Ionisation der K-Schale hinzu ($\sigma_{A,ges}(\nu) = \sigma_{A,K}(\nu) + \sigma_{A,L}(\nu) + \sigma_{A,M}(\nu) + \dots$).

Der Gesamtwirkungsquerschnitt wird für die Berechnung der Abschwächung der Strahlung in der Probe gebraucht. Sie folgt dem Gesetz von Lambert

$$dI = -I \cdot \alpha(\nu, s) ds, \quad \text{mit } \alpha(\nu) = \rho_A(s) \cdot \sigma_A(\nu). \quad (4.2)$$

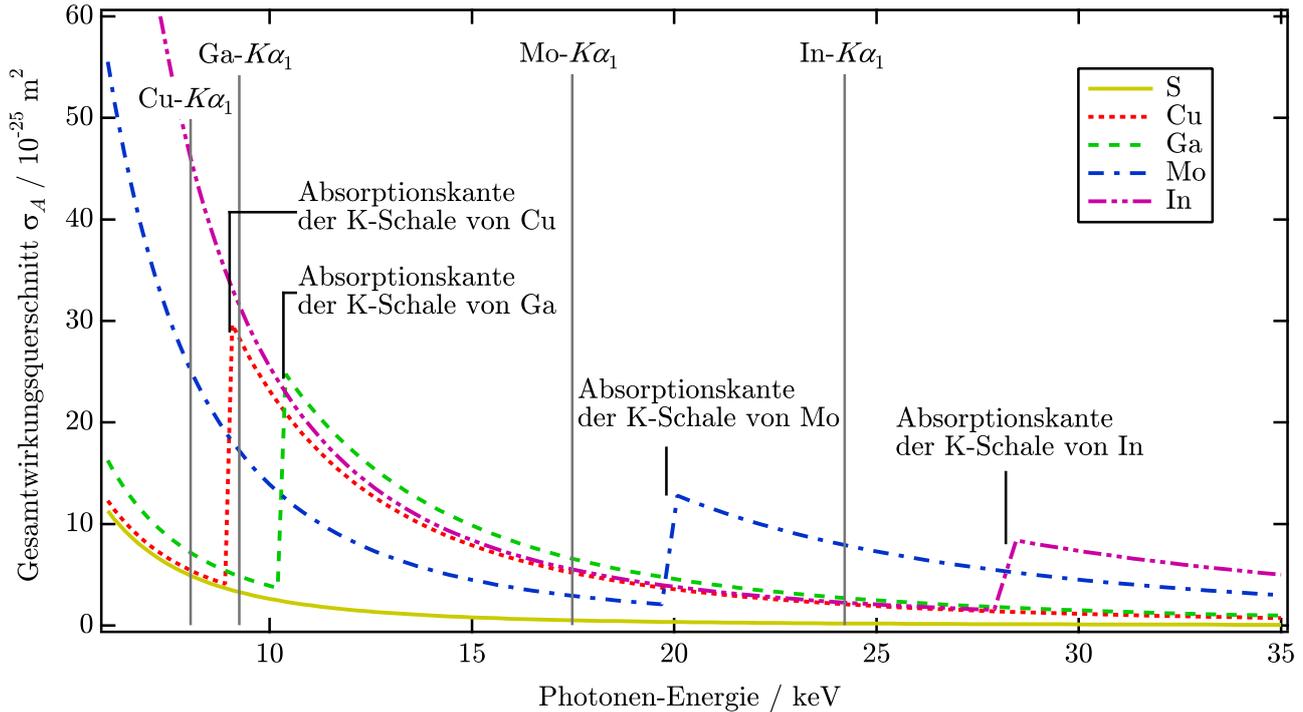


Abbildung 4.3: Atomarer Gesamtwirkungsquerschnitt $\sigma_A(h\nu)$ für die Elemente S, Cu, Ga, Mo und In. Zusätzlich sind die $K\alpha_1$ -Linien von Cu, Ga, Mo und In eingezeichnet. Quelle: [McMaster et al., 1969].

$\rho_A(s)$ ist die ortsabhängige atomare Dichte, bzw. die Verteilung eines Elementes in der Probe und s ist die Strecke, die die Strahlung in der Probe zurücklegt.

Die für die Berechnungen der Intensitäten der Fluoreszenz-Signale benötigten Gesamtwirkungsquerschnitte der für diese Arbeit relevanten Elemente S, Cu, Ga, Mo und In wurden der Literatur entnommen [McMaster et al., 1969]. Die Frequenzabhängigkeit der atomaren Gesamtwirkungsquerschnitte der fünf Elemente sind in Abbildung 4.3 abgebildet. Zu sehen sind hier die Sprünge der Wirkungsquerschnitte an den Absorptionskanten der K-Schalen. Zusätzlich eingetragen sind die energetischen Lagen der $K\alpha_1$ -Übergänge.

Für die Berechnung der Fluoreszenz-Intensitäten wird nun noch die Wahrscheinlichkeit benötigt, mit der ein absorbiertes Photon zu einem Kx -Übergang führt (Kx steht für $K\alpha$ bzw. $K\beta$). Da nur der Teil der absorbierten Photonen zur Erzeugung eines Kx -Übergangs beiträgt, der durch ein Elektron der K-Schale absorbiert wurde, wird der Anteil des Wirkungsquerschnittes benötigt, der von der Ionisation der K-Schale herrührt ($\sigma_{A,K}$). Aus Gleichung (4.1) folgt, dass das Verhältnis von $\sigma_{A,ges}(\nu)$ zu $\sigma_{A,K}(\nu)$ konstant ist. Das heißt, $\sigma_{A,K}(\nu)$ lässt sich für $\nu > E_K/h$ (für $\nu < E_K/h$ ist $\sigma_{A,K}(\nu) = 0$) ausdrücken durch

$$\sigma_{A,K}(\nu) = J_K \cdot \sigma_{A,ges}(\nu) \quad \text{mit } J_K = \text{konst.} \quad (4.3)$$

Die Proportionalitätskonstante J_K lässt sich aus dem Verlauf von $\sigma_{A,ges}(\nu)$ in der Nähe des Kanten-Sprungs bei $\nu_K = E_K/h$ bestimmen durch

$$J_K = 1 - \frac{\sigma_{A,ges}(\nu_K - \epsilon)}{\sigma_{A,ges}(\nu_K + \epsilon)} \quad (4.4)$$

mit $\epsilon \rightarrow 0$. Streng genommen ist der Anstieg von $\sigma_{A,ges}(\nu)$ bei ν_K bei hoher energetischer Auflösung nicht sprunghaft. Jedoch kann der Verlauf links und rechts von ν_K bis zu diesem Punkt extrapoliert werden, um J_K zu bestimmen.

Tabelle 4.2: Aufgelistet sind die Ionisations-Energien der K-Schale E_K , die Energien der $K\alpha_1$ - und $K\beta_1$ -Strahlung sowie die Konstanten $g_{K\alpha}$ und $g_{K\beta}$ [Hansen et al., 1970] und ω_K [McMaster et al., 1969], die für die Berechnung der Fluoreszenz-Strahlung verwendet wurden. Die Proportionalitätskonstanten J_K wurden nach Gleichung (4.4) aus [McMaster et al., 1969] berechnet.

Element	E_K/keV	$E_{K\alpha_1}/\text{keV}$	$E_{K\beta_1}/\text{keV}$	J_K	$g_{K\alpha}$	$g_{K\beta}$	ω_K
Cu	8,98	8,05	8,91	0,87	0,88	0,12	0,43
Ga	10,37	9,25	10,26	0,86	0,88	0,12	0,51
Mo	20,00	17,50	19,61	0,86	0,84	0,16	0,76
In	27,94	24,21	27,28	0,86	0,82	0,18	0,85

Anmerkung: Es wird nur der Wirkungsquerschnitt der Absorption eines Photons durch ein Atom für die Berechnung der Abschwächung der Strahlung berücksichtigt. Genau genommen setzt sich der Gesamtwirkungsquerschnitt jedoch aus dem Wirkungsquerschnitt für Absorption $\sigma_{A,abs}$ und dem für elastische und inelastische Streuung $\sigma_{A,streue}$ zusammen: $\sigma_{A,ges}(\nu) = \sigma_{A,streue}(\nu) + \sigma_{A,abs}(\nu)$. Der Durchschnitt des Wirkungsquerschnittes $\sigma_{A,streue}$ im Messbereich 6 keV bis 60 keV liegt jedoch drei Größenordnungen unterhalb von dem von $\sigma_{A,abs}$ (gerechnet aus [McMaster et al., 1969]). Deshalb wird der Anteil der Streuung vernachlässigt. Der Einfachheit halber wird der atomare Gesamtwirkungsquerschnitt im Folgenden nur noch mit σ_A bezeichnet.

Ist die K-Schale ionisiert, so erfolgt mit der Wahrscheinlichkeit 1 ein Übergang eines Elektrons aus einem höheren Energieniveau in die K-Schale. Mit der Wahrscheinlichkeit $g_{K\alpha}$ bzw. $g_{K\beta}$ erfolgt dieser Übergang durch ein Elektron aus der L-Schale bzw. aus der M-Schale. Die Verhältnisse der Größen $g_{K\alpha}$ und $g_{K\beta}$ lassen sich experimentell bestimmen [Hansen et al., 1970], [Rao et al., 1972].

Der Übergang des Elektrons in die K-Schale hat die Emission eines Photons mit der Energiedifferenz $E_L - E_K$ für $K\alpha$ bzw. $E_M - E_K$ für $K\beta$ zur Folge. Nach der Emission des Photons gibt es zwei konkurrierende Prozesse:

- Das Photon wird durch ein anderes Elektron des Atoms absorbiert.
- Das Photon verlässt das Atom.

Von Interesse ist hier der zweite Prozess. Die Wahrscheinlichkeit, dass dieser anstelle des ersten stattfindet, wird durch die Größe ω_K angegeben. Auch diese Größe ist experimentell messbar [Bambynek et al., 1972].

Damit wird die Wahrscheinlichkeit, dass ein durch ein Atom des Elementes l absorbiertes Photon zur Emission eines Fluoreszenz-Photons Kx führt, gleich

$$W_{Kx,l} = J_{K,l} \cdot g_{Kx,l} \cdot \omega_{K,l}. \quad (4.5)$$

In Tabelle 4.2 sind die Größen J_K , $g_{K\alpha}$, $g_{K\beta}$ und ω_K zusammen mit den Ionisationsenergien sowie den Übergängen in die K-Schale aufgelistet.

Gleichungen (4.2) und (4.5) sind die grundlegenden Gleichungen für die Berechnung der Fluoreszenz-Signale, die entstehen, wenn Synchrotronstrahlung auf die Probe trifft.

4.2 Spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung

Da der Wirkungsquerschnitt σ_A frequenzabhängig ist - und damit auch die Abschwächung sowie die Wahrscheinlichkeit für die Umwandlung eines Synchrotron-Photons in ein Fluoreszenz-

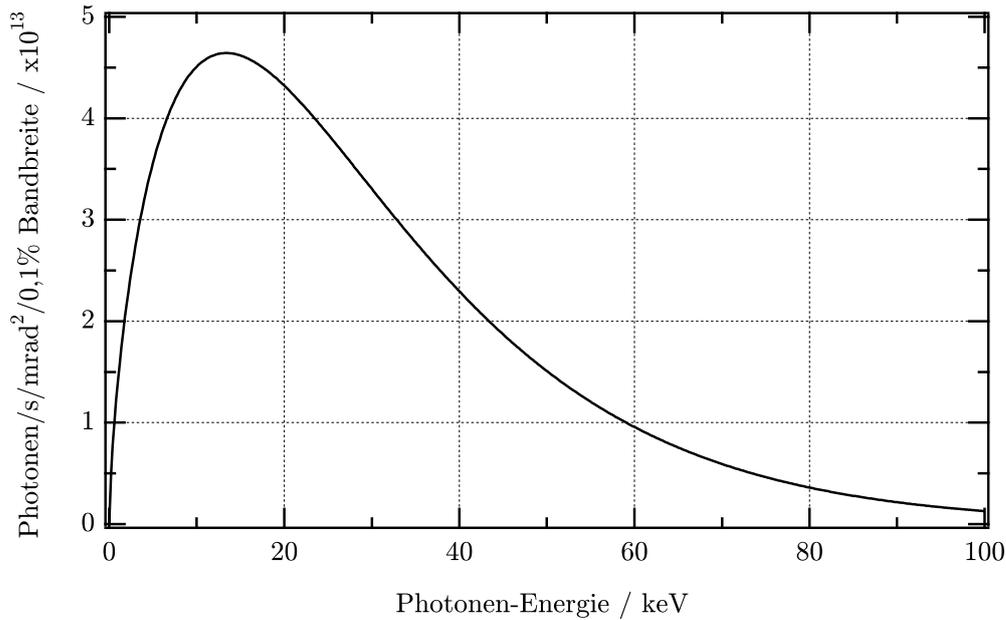


Abbildung 4.4: Photonen-Spektrum der Synchrotronstrahlung an der Beamline F3 am Hasylab in Hamburg, berechnet nach [Gullikson, 2008] aus den Parametern aus Tabelle A.1 in Anhang A.1.

Photon -, hängt die Intensität der Fluoreszenz-Signale von der spektralen Verteilung der Synchrotronstrahlung ab, die auf die Probe auftrifft.

Die spektrale Intensität des Synchrotronstrahls wird in Abbildung 4.4 gezeigt. Die Strahlung wird durch Ablenkung von Positronen durch einen Dipolmagneten erzeugt. Die Parameter der Verwendeten Beamline F3 am Hasylab in Hamburg, aus denen das Spektrum berechnet wurde, sind in Anhang A.1 wiedergegeben. Dargestellt ist im Graph die so genannte *Brightness* der Strahlung. Sie hat die Einheit

$$\frac{\text{Anzahl der Photonen}}{s \cdot \text{mrad}^2 \cdot \Delta\nu/\nu}. \quad (4.6)$$

$\Delta\nu/\nu$ ist die relative Bandbreite. Für die Anpassung der gerechneten Fluoreszenz-Intensitäten an gemessene Intensitäten werden nur die relativen Intensitäten verwendet. Daher ist die absolute Größe der Intensität der Synchrotronstrahls hier nicht relevant.

Abschwächung der Strahlung durch die Kaptonfolien

Die Kaptonfolien am Strahleneingang und -ausgang der Kammer absorbieren einen geringen Teil der Synchrotronstrahlung sowie der von der Probe emittierten Strahlung auf dem Weg zum Detektor. Die Transmission von Kapton kann aus der Zusammensetzung von Kapton, $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$, der Dichte von Kapton, $1,43 \text{ g/cm}^3$ und der entsprechenden Wirkungsquerschnitte für C, H, N und O berechnet werden. Das Ergebnis für Kaptonfolien der Dicke von $40 \mu\text{m}$, wie sie für die Experimente verwendet wurden, ist in Abbildung 4.5 wiedergegeben. Die Transmission nimmt in Richtung kleinerer Energien ab. Sie beträgt jedoch für die niedrigste Energie, die in die Rechnungen noch einfließt, nämlich die der Energie der Cu- $K\alpha$ -Linie, mit $8,05 \text{ keV}$ immerhin noch $0,98$. Das Spektrum der Synchrotronstrahlung muss mit der Transmission der Kaptonfolie multipliziert werden, um die Intensität zu erhalten, die an der Probe ankommt.

Zwischen Probe und Detektor befindet sich ebenfalls eine Kaptonfolie, die die Intensität der Fluoreszenz-Strahlung am Detektor abschwächt. Zusätzlich zur Cu- $K\alpha$ -Linie ist in Abbildung 4.5 die Lage der S- $K\alpha$ -Linie eingezeichnet. Die Absorption durch die Kaptonfolie ist bei dieser

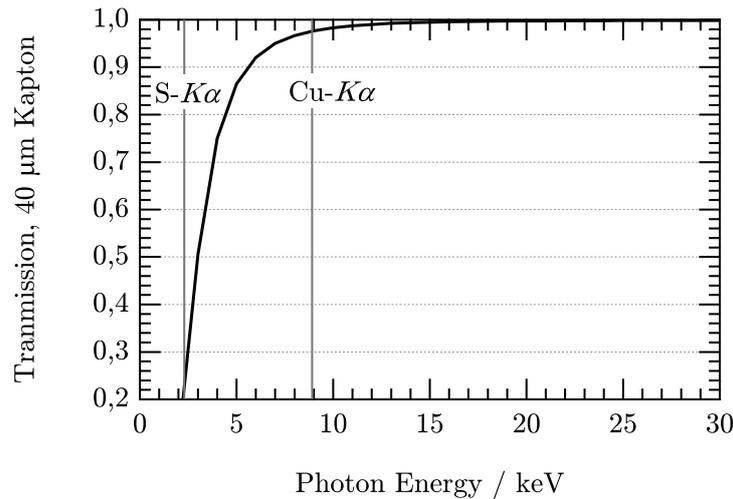


Abbildung 4.5: Transmission einer 40 μm dicken Kaptonfolien. Die vertikalen Linien markieren die Energie der S- $K\alpha$ -Linie und der Cu- $K\alpha$ -Linie, berechnet nach [Henke et al., 1993].

Energie so stark, dass das $K\alpha$ -Signal für Schwefel nicht gemessen werden konnte.

Die Absorption durch Luft zwischen Strahlrohr und Synthesekammer ist noch geringer als die durch die Kaptonfolien und kann vernachlässigt werden.

4.3 Berechnung der Fluoreszenz-Intensität

In den beiden vorangegangenen Abschnitten wurden die für die Berechnung der Intensitäten der Fluoreszenz-Strahlungen benötigten Komponenten (spektrale Verteilung der anregenden Synchrotronstrahlung, Abschwächung der Strahlung in der Probe und Emission von Fluoreszenz-Strahlung) und die zur Berechnung verwendeten Parameter eingeführt. Es wird in diesem Abschnitt die Gleichung zur Berechnung der Intensitäten der Fluoreszenz-Strahlungen aufgestellt.

Ein Fluoreszenz-Photon der Energie $E_{K\alpha,l}$ (l steht für das Element), das die Schicht verlässt und im Detektor gemessen wird, kann durch verschiedene Prozesse erzeugt worden sein:

Der einfachste Prozess ist der, bei dem ein auf die Probe auftreffendes Photon mit der Energie $h\nu_{ein} > E_{K,l}$ (wobei $E_{K,l}$ die Absorptionskante der K-Schale von Element l ist) in der Probe durch ein Atom des Elementes l absorbiert wird und ein Fluoreszenz-Photon der Energie $h\nu_{aus} = E_{K\alpha,l}$ emittiert wird, das auf direktem Weg die Probe in Richtung Detektor verlässt. Dieser Prozess wird hier mit *einfacher Fluoreszenz* bezeichnet.

Ist die Energie des auftreffenden Photons $h\nu_{ein} > E_{K,l'}$, so kann es auch durch ein Atom des Elementes l' absorbiert werden. Hat das durch dieses Atom emittierte Fluoreszenz-Photon eine Energie $h\nu' > E_{K,l}$, so kann es auf dem Weg durch die Probe durch ein Atom des Elementes l absorbiert werden, welches dann wiederum ein Fluoreszenz-Photon der Energie $h\nu_{aus} = E_{K\alpha,l}$ emittieren kann, das dann auf direktem Weg die Probe in Richtung Detektor verlässt. Dieser Prozess wird hier mit *zweifacher Fluoreszenz* bezeichnet.

In Abbildung 4.6 sind die einfache und die zweifache Fluoreszenz schematisch skizziert. Entsprechend kann unter Beteiligung von drei Elementen *dreifache Fluoreszenz* auftreten. Da zwischen den durch die verschiedenen Prozesse erzeugten Photonen nicht unterschieden werden kann, müssen die Intensitäten der einfachen und mehrfachen Fluoreszenzen aufsummiert werden. Da die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Photon absorbiert wird und ein Fluoreszenz-Photon emittiert wird kleiner als Eins ist, ist der Anteil durch einen bestimmten Prozess an der Gesamtintensität eines Fluoreszenz-Signals umso geringer, je öfter ein Fluoreszenz-Photon

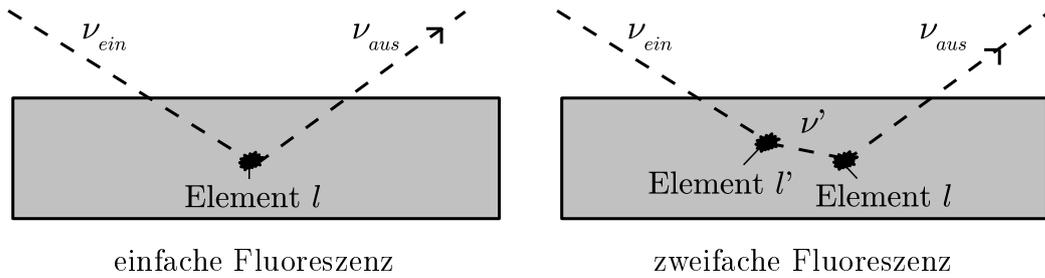


Abbildung 4.6: Zwei Möglichkeiten der Wechselwirkung, durch die ein auf die Probe auftreffendes Synchrotron-Photon mit Energie $h\nu_{ein}$ ein Fluoreszenz-Photon $h\nu_{aus}$ erzeugen kann, das die Probe wieder verlässt.

absorbiert wird und ein neues emittiert wird. Das heißt, der Beitrag der zweifachen Fluoreszenz wird kleiner sein als der der einfachen Fluoreszenz, der der dreifachen Fluoreszenz geringer als der der zweifachen Fluoreszenz, und so weiter. In den folgenden zwei Abschnitten wird zunächst die Berechnung der einfachen Fluoreszenz und anschließend die der zweifachen Fluoreszenz behandelt. Anhand von Beispielrechnungen wird in Abschnitt 4.3.2.1 begründet, warum der Beitrag durch dreifache Fluoreszenz vernachlässigt werden kann.

4.3.1 Einfache Fluoreszenz

Zunächst wird berechnet, wie viel der Synchrotronstrahlung an einer zur Oberfläche planparallelen Ebene in der Probe noch ankommt und wie sich dort die spektrale Verteilung der Strahlung verändert hat.

Für eine homogene Schicht, die nur aus einem Element l besteht, erhält man nach Integration von Gleichung (4.2) (Gesetz von Lambert) die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon der Energie $h\nu$ nach einer Strecke s durch die Probe nicht absorbiert wurde:

$$W^{trans}(\nu, s) = \frac{I(\nu, s)}{I_0(\nu)} = \exp[-\sigma_{A,l}(\nu) \cdot \rho_{A,l} \cdot s]. \quad (4.7)$$

Bei einem Winkel von θ_{ein} zwischen Probenoberfläche und einfallendem Strahl gilt für das Verhältnis zwischen Strecke s und dem Abstand z von der Probenoberfläche $s = z / \sin(\theta_{ein})$ - siehe dazu Abbildung 4.7. Damit wird Gleichung (4.7) zu

$$W^{trans}(\nu, \theta_{ein}, z) = \exp\left[-\sigma_{A,l}(\nu) \cdot \rho_{A,l} \cdot \frac{z}{\sin(\theta_{ein})}\right]. \quad (4.8)$$

Besteht die Probe aus mehreren homogen verteilten Elementen, so wird das Produkt $\sigma_{A,l}(\nu) \cdot \rho_{A,l}$ aufsummiert über alle Elemente

$$W^{trans}(\nu, \theta_{ein}, z) = \exp\left[-\sum_l [\sigma_{A,l}(\nu) \rho_{A,l}] \cdot \frac{z}{\sin(\theta_{ein})}\right]. \quad (4.9)$$

Es soll jedoch die Fluoreszenz-Strahlung von Schichten berechnet werden, die inhomogen in z -Richtung sind. Liegt Inhomogenität nur in z -Richtung vor, so sind die atomaren Dichten Funktionen von z . Bei stufenförmigem Verlauf der atomaren Dichten $\rho_{A,l}(z)$ hat man also homogene Schichten, die parallel zur Oberfläche liegen (im Folgenden mit *planparallel* bezeichnet). Bei kontinuierlichem Verlauf der $\rho_{A,l}(z)$ hat man infinitesimal dünne planparallele, homogene Schichten. Um die Abschwächung von Strahlung in einer solchen Probe numerisch berechnen

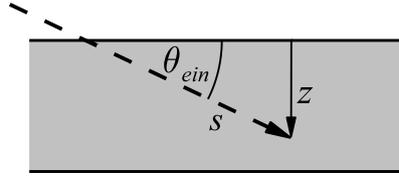


Abbildung 4.7: Definition der geometrischen Variablen

zu können, wird der Verlauf von $\rho_{A,l}(z)$ durch endlich dicke, planparallele, homogene Schichten angenähert; dann ist die atomare Dichte von Element l in Schicht i gleich $\rho_{A,l,i}$. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein auftreffendes Photon $i - 1$ Schichten durchquert, ohne absorbiert zu werden, ist das Produkt der Wahrscheinlichkeiten für die Durchquerung der einzelnen Schichten entsprechend Gleichung (4.9):

$$W_i^{trans}(\nu, \theta_{ein}) = \prod_{i'=0}^{i-1} w_{i'}(\nu) \quad (4.10)$$

mit

$$w_{i'}(\nu, \theta_{ein}) = \exp \left[- \sum_l [\sigma_{A,l}(\nu) \rho_{A,l,i'}] \cdot \frac{\Delta z_{i'}}{\sin(\theta_{ein})} \right], \quad (4.11)$$

wobei $\Delta z_{i'}$ die Dicke der Schicht i' ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein auftreffendes Photon $i - 1$ Schichten durchquert und damit Schicht i in der Tiefe z_i erreicht, ist also

$$W_i^{trans}(\nu, \theta_{ein}) = \exp \left[- \sum_{i'=0}^{i-1} \left[\sum_l [\sigma_{A,l}(\nu) \rho_{A,l,i'}] \cdot \frac{\Delta z_{i'}}{\sin(\theta_{ein})} \right] \right] \text{ mit } \sum_{i'=0}^i \Delta z_{i'} = z_i. \quad (4.12)$$

Mit Gleichung (4.12) kann die spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung berechnet werden, die auf eine Schicht i nach Abschwächung durch die darüber liegenden Schichten auftrifft.

Für eine bestimmte Frequenz ν der auf eine Schicht auftreffenden Strahlung, kann die aus dieser Schicht emittierte Fluoreszenz-Strahlung analytisch berechnet werden (u. a. [Gillam & Heal, 1952, Beattie & Brisse, 1954]). In Anhang B.1 wird die Gleichung zur Bestimmung der Intensität eines Fluoreszenz-Signals in Anlehnung an [Müller, 1972] hergeleitet. Nach Gleichung (B.8) ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein auf eine homogene Schicht i der Dicke Δz_i unter dem Winkel θ_{ein} auftreffendes Photon der Energie $h\nu_{ein}$ in dieser Schicht absorbiert und ein daraufhin emittiertes Fluoreszenz-Photon der Energie $h\nu_{aus} = E_{Kx}$ die Schicht unter dem Winkel θ_{aus} verlässt, gleich

$$\begin{aligned} W_{Kx,l,i}^{1,homo}(\nu_{ein}, \theta_{ein}, \theta_{aus}) &= q H(\nu_{ein} - \nu_{Kx,l}) J_{K,l} g_{Kx,l} \omega_{K,l} \quad (4.13) \\ &\cdot \left(1 - \exp \left[- \Delta z_i \sum_{l'} \left[\rho_{A,l',i} \left(\frac{\sigma_{A,l'}(\nu_{ein})}{\sin(\theta_{ein})} + \frac{\sigma_{A,l'}(\nu_{Kx,l})}{\sin(\theta_{aus})} \right) \right] \right] \right) \\ &\cdot \frac{1}{\sigma_{A,l}(\nu_{ein}) \rho_{A,l,i} \sum_{l'} [\sigma_{A,l'}(\nu_{ein}) \rho_{A,l',i}] + \frac{\sin(\theta_{ein})}{\sin(\theta_{aus})} \sum_{l'} [\sigma_{A,l'}(\nu_{Kx,l}) \rho_{A,l',i}]} \end{aligned}$$

- q ist ein Geometriefaktor, durch den berücksichtigt wird, dass nur ein Teil der emittierten Fluoreszenz-Strahlung in Richtung Detektor abgestrahlt wird. Er muss nicht bestimmt werden, da nur die Verhältnisse der Fluoreszenz-Signale der verschiedenen Elemente zueinander ausgewertet werden. Der Geometriefaktor q ist für alle Fluoreszenz-Signale gleich.

- $H(\nu_{ein} - \nu_{Kx,l})$ ist eine Stufenfunktion, die dafür sorgt, dass $W_{Kx,l,i}^{1,homo}(\nu_{ein}, \theta_{ein}, \theta_{aus}) = 0$ ist, wenn die Energie des auftreffenden Photons $h\nu_{ein}$ unterhalb der Energie der Absorptionskante der K-Schale von Element l liegt (also $h\nu_{ein} < h\nu_{Kx,l} = E_{Kx,l}$) und somit die K-Schale nicht ionisieren kann (siehe Anhang B.1).
- $\rho_{A,l,i}$ ist die atomare Dichte von Element l in Schicht i .
- Die Konstanten $J_{K,l}$, $g_{Kx,l}$ und $\omega_{K,l}$ geben die Wahrscheinlichkeit an, dass ein von Element l absorbiertes Photon die K-Schale ionisiert hat und ein Fluoreszenz-Photon durch den Übergang Kx erzeugt wird und emittiert wird. $J_{K,l}$, $g_{Kx,l}$ und $\omega_{K,l}$ wurden in Abschnitt 4.1 eingeführt.
- Die Summen $\sum_{l'}$ gehen über alle Elemente in der Probe.

Die emittierte Fluoreszenz-Strahlung aus Schicht i wird auf dem Weg zur Oberfläche der Probe ebenfalls abgeschwächt. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Fluoreszenz-Photon mit der Energie $h\nu_{Kx,l}$ aus Schicht i die Oberfläche erreicht und die Probe unter einem Winkel von θ_{aus} zur Oberfläche verlässt, ist analog zur Abschwächung der einfallenden Strahlung (Gleichung 4.12) gleich

$$W_i^{trans}(\nu_{Kx,l}, \theta_{aus}) = \exp \left[- \sum_{i'=0}^{i-1} \left[\sum_{l'} [\sigma_{A,l'}(\nu_{Kx,l}) \rho_{A,l',i'}] \cdot \frac{\Delta z_{i'}}{\sin(\theta_{aus})} \right] \right]. \quad (4.14)$$

Somit ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon mit $h\nu_{ein}$, das unter θ_{ein} auf die Probe auftrifft, in Schicht i zur Emission eines Fluoreszenz-Photons Kx durch ein Atom des Elements l führt, das die Probe unter dem Winkel θ_{aus} verlässt, gleich dem Produkt aus Gleichungen (4.12), (4.13) und (4.14). Um die Wahrscheinlichkeit für die Gesamtschicht zu erhalten muss über alle Teilschichten der Probe summiert werden:

$$W_{Kx,l}^{1,inhomo}(\nu_{ein}, \theta_{ein}, \theta_{aus}) = \sum_i W_i^{trans}(\nu_{ein}, \theta_{ein}) \cdot W_{Kx,l,i}^{1,homo}(\nu_{ein}, \theta_{ein}, \theta_{aus}) \cdot W_i^{trans}(\nu_{Kx,l}, \theta_{aus}). \quad (4.15)$$

Die Intensität der gesamten Fluoreszenz-Strahlung, die bei monochromatischer Anregung aus der in z -Richtung inhomogenen Probe emittiert wird, erhält man nun durch Multiplikation der Wahrscheinlichkeit $W_{Kx,l}^{1,inhomo}$ mit der Intensität der auftreffenden Strahlung der Energie $h\nu_{ein}$:

$$I_{Kx,l}^{1,inhomo}(\nu_{ein}, \theta_{ein}, \theta_{aus}) = I_0(\nu_{ein}) \cdot W_{Kx,l}^{1,inhomo}(\nu_{ein}, \theta_{ein}, \theta_{aus}) \quad (4.16)$$

Da die in dieser Arbeit durchgeführten Fluoreszenz-Messungen simultan zur energiedispersiven Röntgendiffraktometrie (EDXRD) durchgeführt wurden, wurde jedoch mit polychromatischer Strahlung angeregt. Die Intensität der Fluoreszenz mit polychromatischer Anregung erhält man durch Integration über die Frequenz der auftreffenden Strahlung. Zur numerischen Berechnung wird das Integral durch eine Summe über n angenähert. Die gesamte aus dem aktiven Volumen und unter dem Winkel θ_{aus} abgestrahlte Kx -Strahlung des Elementes l ist

damit:

$$\begin{aligned}
I_{Kx,l}^{1,inhomo,poly}(\theta_{ein}, \theta_{aus}) &\approx \sum_{n=n_{min}}^{n_{max}} I_0(\nu_{ein,n}) \cdot W_{Kx,l}^{1,inhomo}(\nu_{ein}, \theta_{ein}, \theta_{aus}) \\
&= \sum_{n=n_{min}}^{n_{max}} I_0(\nu_{ein,n}) \sum_i \left\{ \exp \left[- \sum_{i'=0}^{i-1} \left[\sum_{l'} [\sigma_{A,l'}(\nu) \rho_{A,l',i'}] \cdot \frac{\Delta z_{i'}}{\sin(\theta_{ein,n})} \right] \right] \right. \\
&\quad \cdot q \cdot H(\nu_{ein,n} - \nu_{Kx,l}) \cdot J_{K,l} g_{Kx,l} \omega_{K,l} \\
&\quad \cdot \left(1 - \exp \left[- \Delta z_i \sum_{l'} \left[\rho_{A,l'} \left(\frac{\sigma_{A,l'}(\nu_{ein,n})}{\sin(\theta_{ein,n})} + \frac{\sigma_{A,l'}(\nu_{Kx,l})}{\sin(\theta_{aus})} \right) \right] \right] \right) \\
&\quad \cdot \sigma_{A,l}(\nu_{ein,n}) \rho_{A,l,i} \\
&\quad \cdot \frac{1}{\sum_{l'} [\sigma_{A,l'}(\nu_{ein,n}) \rho_{A,l',i}] + \frac{\sin(\theta_{ein,n})}{\sin(\theta_{aus})} \sum_{l'} [\sigma_{A,l'}(\nu_{Kx,l}) \rho_{A,l',i}]} \\
&\quad \cdot \left. \exp \left[- \sum_{i'=0}^{i-1} \left[\sum_{l'} [\sigma_{A,l'}(\nu_{Kx,l}) \rho_{A,l',i'}] \cdot \frac{\Delta z_{i'}}{\sin(\theta_{aus})} \right] \right] \right\}.
\end{aligned} \tag{4.17}$$

$\nu_{ein,n_{min}}$ ist dabei die unterste Frequenz der Synchrotronstrahlung, die für die Berechnung berücksichtigt werden muss. Sie entspricht der niedrigsten Ionisationsenergie der K-Schale des leichtesten Elementes, für das die Fluoreszenz-Signale berechnet werden sollen. In dieser Arbeit ist dieses Element das Kupfer mit der Ionisationsenergie $E_{K,Cu} = 8,98$ keV (siehe Tabelle 4.2, Seite 75). Die Fluoreszenz-Signale von Schwefel wurden in dieser Arbeit nicht gemessen. Photonen unterhalb dieser Energie können nicht durch die K-Schale eines der Elemente absorbiert werden und tragen damit weder zur $K\alpha$ - noch zur $K\beta$ -Strahlung bei. Nach oben ist die Energie der Photonen, die zur Fluoreszenz-Strahlung beitragen, theoretisch nicht begrenzt; sie tragen aber oberhalb der höchsten Ionisationsenergie (in dieser Arbeit die von Indium bei $E_{K,In} = 27,94$ keV) mit zunehmender Energie immer weniger bei. Gleichzeitig nimmt die Intensität der Synchrotronstrahlung für große Energien ab (siehe Abb. 4.4). Für die Rechnungen in dieser Arbeit wurden Photonen bis zur Energie $h\nu_{ein,n_{max}} = 100$ keV berücksichtigt. Der Beitrag durch Synchrotron-Photonen oberhalb dieser Energie ist kleiner als 0.1%.

4.3.2 Zweifache Fluoreszenz

Bei der zweifachen Fluoreszenz wird das auf die Probe auftreffende Photon wie bei der einfachen Fluoreszenz durch ein Atom absorbiert und ein Fluoreszenz-Photon wird emittiert. Dieses Photon wird jedoch bevor es die Oberfläche der Probe erreicht durch ein Atom eines anderen Elementes absorbiert und ein zweites Fluoreszenz-Photon wird emittiert, welches die Oberfläche der Probe erreicht und somit die Probe verlässt.

Ob zweifache Fluoreszenz auftreten kann, hängt von der Zusammensetzung der Schicht ab. Besteht die Schicht aus nur einem Element, kann bei der $K\alpha$ - und $K\beta$ -Strahlung nur die einfache Fluoreszenz auftreten, da die Energie der emittierten Fluoreszenz-Strahlung kleiner ist als die Ionisations-Energie der K-Schale des Elementes. Die Voraussetzung dafür, dass zweifache Fluoreszenz bei Anwesenheit eines zweiten Elementes auftreten kann, ist die, dass die Ionisations-Energie der K-Schale eines der Elemente ($E_{K,1}$) unterhalb der Energie der Fluoreszenz-Strahlung des anderen Elementes liegt ($E_{Kx,2}$). In Tabelle 4.3 ist aufgelistet, welche Kombinationen aus zwei der Elemente Cu, Ga, In und Mo die Bedingung $E_{Kx,2} < E_{K,1}$

Tabelle 4.3: Mögliche Kombinationen von je zwei Elementen, die zu zweifacher Fluoreszenz führen können.

Element 1	$E_{K\alpha_1}/\text{keV}$	$E_{K\beta_1}/\text{keV}$	Element 2	E_K/keV
Ga	9,25	10,26	Cu	8,98
Mo	17,50	19,61	Cu	8,98
			Ga	10,37
In	24,21	27,28	Cu	8,98
			Ga	10,37
			Mo	20,00

erfüllen. Die Fluoreszenz-Strahlung $K\alpha$ und $K\beta$ von Indium hat demnach keinen Anteil durch zweifache Fluoreszenz, da keines der anderen Elemente Fluoreszenz-Strahlung emittiert, deren Energie über der Ionisationsenergie der K-Schale von Indium liegt.

Die zweifache Fluoreszenz kann für eine homogene Schicht im Gegensatz zur einfachen Fluoreszenz nicht mehr analytisch berechnet werden. Die zweifache Fluoreszenz wurde zum ersten mal von [Gillam & Heal, 1952] für monochromatische anregende Strahlung berechnet. Später wurde die zweifache Fluoreszenz für den allgemeineren Fall homogener Schichten mit polychromatischer Anregung von [Scherman, 1955] und [Shiraiwa & Fujino, 1966] berechnet. Die Gleichung für die zweifache Fluoreszenz wird in Anhang B.2 für den Fall homogener Proben hergeleitet und hier wie bei der einfachen Fluoreszenz für den Fall inhomogener Proben erweitert.

Für homogene Schichten ist die Intensität der zweifachen Fluoreszenz bei Bestrahlung mit Photonen der Frequenz ν_{ein} nach Gleichung (B.17) im Anhang gleich

$$\begin{aligned}
 I_{Kx,l_2}^{2,homo}(\nu_{ein}, \theta_{ein}, \theta_{aus}) &= I_0(\nu_{ein}) \cdot \sum_{\nu_{Kx,l_1}} \int_{z_1=0}^{z_{max}} \int_{z_2=0}^{z_{max}} & (4.18) \\
 & H(\nu_{ein} - \nu_{K,l_1}) \cdot J_{K,l_1} g_{Kx,l_1} \omega_{K,l_1} \cdot \sigma_{A,l_1}(\nu_{ein}) \rho_{A,l_1} \cdot \frac{dz_1}{\sin(\theta_{ein})} \\
 & \cdot \int_1^\infty \frac{dt}{t} \exp\left(-\sum_l [\sigma_{A,l}(\nu_{Kx,l_1}) \rho_{A,l} \cdot (z_2 - z_1)] \cdot t\right) \\
 & \cdot \frac{1}{2} \cdot q \cdot H(\nu_{Kx,l_1} - \nu_{K,l_2}) \cdot J_{K,l_2} g_{Kx,l_2} \omega_{K,l_2} \cdot \sigma_{A,l_2}(\nu_{Kx,l_1}) \cdot \rho_{A,l_2} \cdot dz_2 \\
 & \cdot \exp\left(-\sum_l [\sigma_{A,l}(\nu_{ein}) \rho_{A,l}] \frac{z_1}{\sin(\theta_{ein})}\right) \\
 & \cdot \exp\left(-\sum_l [\sigma_{A,l}(\nu_{Kx,l_2}) \rho_{A,l}] \frac{z_2}{\sin(\theta_{aus})}\right) \cdot
 \end{aligned}$$

- Die Summe $\sum_{\nu_{Kx,l_1}}$ steht für die Summe über alle Übergänge Kx zur K-Schale ($K\alpha$, $K\beta$) aller Elemente l in der Probe. Durch die beiden Stufenfunktionen $H(\nu_{ein} - \nu_{K,l_1})$ und $H(\nu_{Kx,l_1} - \nu_{K,l_2})$ sind Übergänge ungleich Null, für die $\nu_{ein} > \nu_{K,l_1}$ und $\nu_{Kx,l_1} > \nu_{K,l_2}$ gilt.
- q ist wie zuvor ein Geometriefaktor, durch den berücksichtigt wird, dass nur ein Teil der emittierten Fluoreszenz-Strahlung in Richtung Detektor abgestrahlt wird. Er ist derselbe wie für den Fall der einfachen Fluoreszenz.

- Die Konstanten $J_{K,l}$, $g_{Kx,l}$ und $\omega_{K,l}$ geben die Wahrscheinlichkeit an, dass ein von Element l absorbiertes Photon die K-Schale ionisiert hat und ein Fluoreszenz-Photon durch den Übergang Kx erzeugt wird und emittiert wird (siehe Abschn. 4.1).
- $\sigma_{A,l}$ ist der atomare Wirkungsquerschnitt von Element l . Die Abhängigkeit von der Frequenz der Strahlung wurden für die Elemente Cu, Ga, In, Mo und S in Abbildung 4.3 gezeigt.
- z_{max} gibt die Dicke der Schicht an.
- $\rho_{A,l}$ ist die atomare Dichte von Element l in der Schicht.

Numerische Berechnung:

Die Integrale in Gleichung (4.18) können nur numerisch gelöst werden. Die Integrale über z_1 und z_2 werden für die numerische Umsetzung durch Summen ersetzt. Das Integral über t muss dazu umgeformt werden:

$$\int_1^\infty \frac{e^{-at}}{t} dt \stackrel{x = -t}{=} \int_{-1}^{-\infty} \frac{e^{ax}}{x} dx = - \int_{-\infty}^{-1} \frac{e^{ax}}{x} dx \stackrel{y = ax}{=} - \int_{-\infty}^{-a} \frac{e^y}{y} dy. \quad (4.19)$$

Nach [Bronstein et al., 1997] kann letzteres Integral auf folgende Weise in eine Reihe zerlegt werden:

$$- \int_{-\infty}^{-a} \frac{e^y}{y} dy = - \left(C + \ln |a| + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-a)^n}{n \cdot n!} \right) =: \mathcal{E}(a). \quad (4.20)$$

C ist die Euler'sche Konstante. Die Reihe wurde in den numerischen Berechnungen nach Erreichen einer vorgegebenen relativen Genauigkeit abgebrochen. Die Anzahl der dafür nötigen Summanden hängt stark von der Größe von a ab.

Inhomogene Schichten:

Um Gleichung (4.18) für den Fall inhomogener Schichten zu erweitern, muss die Gleichung an fünf Stellen verändert werden. Dazu wird die Gesamtschicht in - mit i indizierte - Teilschichten unterteilt:

- Die Strahlung wird auf dem Weg zur Schicht i_1 wie im Fall der einfachen Fluoreszenz in Abhängigkeit der nicht konstanten Tiefenverteilungen abgeschwächt:

$$\exp \left(- \sum_l [\sigma_{A,l}(\nu_{ein}) \rho_{A,l}] \frac{z_1}{\sin(\theta_{ein})} \right) \rightarrow \exp \left(- \sum_{i=1}^{i_1} \left[\sum_l [\sigma_{A,l}(\nu_{ein}) \rho_{A,l,i}] \frac{z_i - z_{i-1}}{\sin(\theta_{ein})} \right] \right). \quad (4.21)$$

- Die Transformation des Synchrotron-Photons zum ersten Fluoreszenz-Photon hängt von der Dichte von Element l_1 in Schicht i_1 ab, die wiederum von der Tiefe von Schicht i_1 abhängt:

$$\rho_{A,l_1} dz_1 \rightarrow \rho_{A,l_1}(z_1) dz_1 \rightarrow \rho_{A,l_1,i_1} \Delta z_{i_1}. \quad (4.22)$$

- Die Abschwächung der ersten Fluoreszenz-Strahlung, die aus Schicht i_1 emittiert wird, wird auf dem Weg zur Schicht i_2 in Abhängigkeit der nicht konstanten Tiefenverteilungen abgeschwächt:

$$\exp\left(-\sum_{i=i_1+1}^{i_2} \sum_l [\sigma_{A,l}(\nu_{Kx,l_1}) \rho_{A,l,i}] (z_i - z_{i-1})\right). \quad (4.23)$$

Damit wird zusammen mit Gleichung (4.20) und (4.20) das Integral

$$\int_1^\infty \frac{1}{t} \exp\left(-\sum_l [\sigma_{A,l}(\nu_{Kx,l_1}) \rho_{A,l}] (z_2 - z_1) \cdot t\right) \quad (4.24)$$

zu

$$\mathcal{E}\left(\sum_{i=i_1+1}^{i_2} \left[\sum_l [\sigma_{A,l}(\nu_{Kx,l_1}) \rho_{A,l,i}] (z_i - z_{i-1})\right]\right). \quad (4.25)$$

- Die Transformation des ersten Fluoreszenz-Photons zum zweiten Fluoreszenz-Photon hängt von der Dichte von Element l_2 in Schicht i_2 ab, die wiederum von der Tiefe von Schicht i_2 abhängt:

$$\rho_{A,l_2} dz_2 \rightarrow \rho_{A,l_2}(z_2) dz_2 \rightarrow \rho_{A,l_2,i_2} \Delta z_{i_2}. \quad (4.26)$$

- Die Abschwächung der zweiten Fluoreszenz-Strahlung, die aus Schicht i_2 emittiert wird, wird auf dem Weg zur Oberfläche der Probe in Abhängigkeit der nicht konstanten Tiefenverteilungen abgeschwächt:

$$\exp\left(-\sum_l [\sigma_{A,l}(\nu_{Kx,l_2}) \rho_{A,l}] \frac{z_2}{\sin(\theta_{aus})}\right) \rightarrow \exp\left(-\sum_{i=1}^{i_2} \left[\sum_l [\sigma_{A,l}(\nu_{Kx,l_2}) \rho_{A,l,i}] \frac{z_i - z_{i-1}}{\sin(\theta_{aus})}\right]\right) \quad (4.27)$$

Um die gesamte Intensität der zweifachen Fluoreszenz-Strahlung zu erhalten, muss wie bei der einfachen Fluoreszenz über den Frequenzbereich des Synchrotronspektrums summiert werden (vgl. Abschn. 4.3.1). Nach Ersetzen der Integrale durch Summen und nach Erweiterung für inhomogene Schichten, wird Gleichung (4.18) zu

$$\begin{aligned} I_{Kx,l_2}^{2,inhomo,poly}(\theta_{ein}, \theta_{aus}) &= \sum_{n=n_{min}}^{n_{max}} I_0(\nu_{ein,n}) \cdot \sum_{\nu_{Kx,l_1}}^{i_{max}} \sum_{i_1=0}^{i_{max}} \sum_{i_2=0}^{i_{max}} \quad (4.28) \\ &H(\nu_{ein,n} - \nu_{K,l_1}) \cdot J_{K,l_1} g_{Kx,l_1} \omega_{K,l_1} \cdot \sigma_{A,l_1}(\nu_{ein,n}) \rho_{A,l_1,i_1} \cdot \frac{\Delta z_{i_1}}{\sin(\theta_{ein})} \\ &\cdot \mathcal{E}\left(\sum_{i=i_1+1}^{i_2} \left[\sum_l [\sigma_{A,l}(\nu_{Kx,l_1}) \rho_{A,l,i}] (z_i - z_{i-1})\right]\right) \\ &\cdot \frac{1}{2} q H(\nu_{Kx,l_1} - \nu_{K,l_2}) \cdot J_{K,l_2} g_{Kx,l_2} \omega_{K,l_2} \cdot \sigma_{A,l_2}(\nu_{Kx,l_1}) \rho_{A,l_2,i_2} \cdot \Delta z_{i_2} \\ &\cdot \exp\left(-\sum_{i=1}^{i_1} \left[\sum_l [\sigma_{A,l}(\nu_{ein,n}) \rho_{A,l,i}] \frac{z_i - z_{i-1}}{\sin(\theta_{ein})}\right]\right) \\ &\cdot \exp\left(-\sum_{i=1}^{i_2} \left[\sum_l [\sigma_{A,l}(\nu_{Kx,l_2}) \rho_{A,l,i}] \frac{z_i - z_{i-1}}{\sin(\theta_{aus})}\right]\right). \end{aligned}$$

Diese Gleichung wurde zur numerischen Berechnung des Beitrags der zweifachen Fluoreszenz zur Gesamtfluoreszenz verwendet.

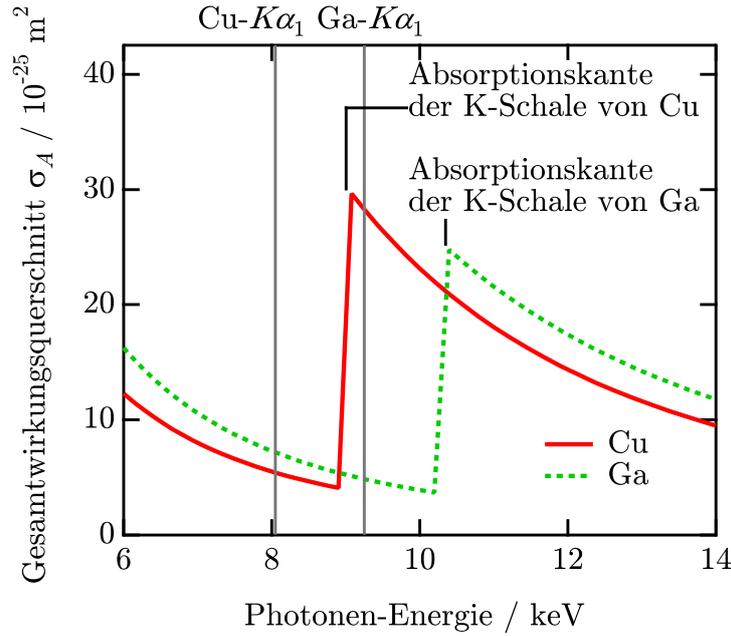


Abbildung 4.8: Frequenzabhängige Wirkungsquerschnitte von Cu und Ga. Markiert sind die energetischen Positionen der Absorptionskanten sowie der $K\alpha_1$ -Strahlung der beiden Elemente.

4.3.2.1 Relativer Beitrag durch zweifache Fluoreszenz

Die Gesamtintensität der Fluoreszenz setzt sich zusammen aus

$$I^{ges} = I^1 + I^2 + I^3 + \dots, \quad (4.29)$$

wobei I^1 die Intensität der einfachen Fluoreszenz ist, I^2 die der zweifachen, usw. Die dreifache Fluoreszenz kann bei einer Probe, die aus mehr als drei Elementen besteht, auftauchen, wenn die Bedingungen

$$\nu_{ein} > \nu_{K,l_1}, \quad \nu_{Kx,l_1} > \nu_{K,l_2} \quad \text{und} \quad \nu_{Kx,l_2} > \nu_{K,l_3} \quad (4.30)$$

erfüllt sind. Das ist bei den in dieser Arbeit untersuchten Elementen z. B. bei In, Ga und Cu der Fall. Wie in Abschnitt 4.3 argumentiert wurde, ist der Beitrag durch die dreifache Fluoreszenz kleiner als der Beitrag durch die zweifache Fluoreszenz. Um abschätzen zu können, ob die dreifache Fluoreszenz einen relevanten Anteil zur Gesamtintensität der Fluoreszenz beiträgt, wird in diesem Abschnitt der Beitrag der zweifachen Fluoreszenz im Verhältnis zum Beitrag der einfachen Fluoreszenz für einige Schichtsysteme berechnet (I^2/I^1).

Die in den untersuchten Schichten vorkommenden Elemente Cu, Ga, Mo und In können in jeder Paarung an zweifacher Fluoreszenz beteiligt sein. Mit $l_1 \rightarrow l_2$, wobei Element l_1 das erste Fluoreszenz-Photon emittiert und Element l_2 das zweite, tritt zweifache Fluoreszenz auf bei: In \rightarrow Mo, In \rightarrow Ga, In \rightarrow Cu, Mo \rightarrow Ga, Mo \rightarrow Cu und Ga \rightarrow Cu (siehe auch Tabelle 4.3). Das größte Verhältnis von zweifacher zu einfacher Fluoreszenz ist bei der Paarung Ga \rightarrow Cu zu erwarten, da die Energie der Ga- $K\alpha$ -Strahlung nur wenig über der Energie der Absorptionskante der K-Schale von Cu liegt und die K-Schale direkt oberhalb der Absorptionskante am stärksten absorbiert. Deutlich zu sehen ist das in Abbildung 4.8. Hier sind die frequenzabhängigen Wirkungsquerschnitte von Cu und Ga abgebildet und die energetische Lage der Absorptionskanten sowie der $K\alpha$ -Strahlung eingezeichnet. (Die Wirkungsquerschnitte der Elemente S, Mo und In sind zusammen mit denen von Cu und Ga in Abbildung 4.3, Seite 74 abgebildet.)

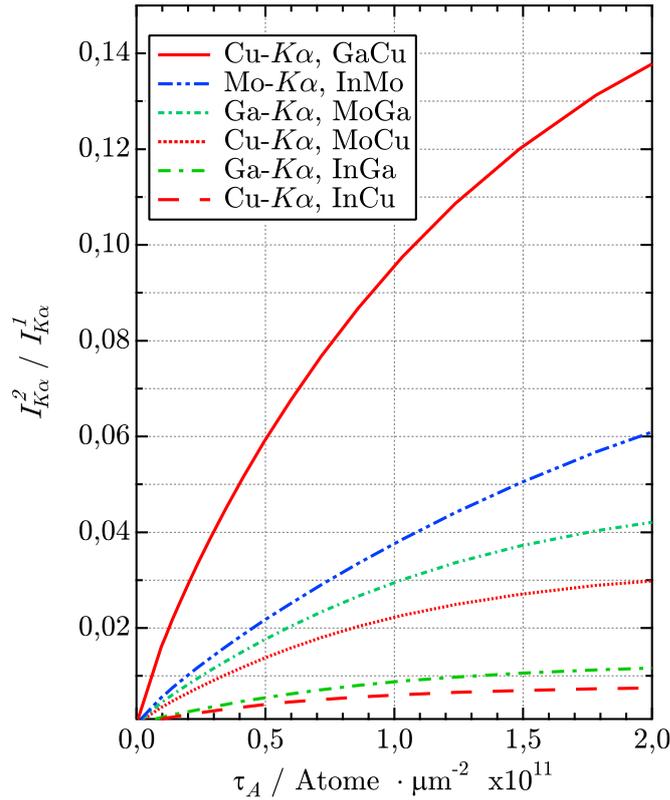


Abbildung 4.9: Verhältnis von zweifacher zu einfacher Fluoreszenz $I_{K\alpha}^2/I_{K\alpha}^1$ für verschiedene Schichten aufgetragen über der atomaren Flächendichte der Schichten. Ein- und Ausfallwinkel für die Rechnung: $\theta_{ein} = \theta_{aus} = 3,7^\circ$.

In Abbildung 4.9 sind die gerechneten relativen Intensitäten I^2/I^1 der $K\alpha$ -Strahlung für Schichten bestehend aus einer homogenen Mischung aus Atomen von zwei verschiedenen Elementen zu gleichen Teilen (GaCu, InMo, MoGa, MoCu, InGa, InCu) abgebildet. Aufgetragen sind die Intensitäten über der Anzahl der Atome pro Fläche der Schicht (im Folgenden *atomare Flächendichte* oder τ_A genannt; damit wird die Integration der atomaren Dichte $\rho_A(z)$ in z -Richtung bezeichnet: $\int \rho_A(z)dz = \tau_A$). Nur das $K\alpha$ -Signal eines der beiden Elemente in den Schichten hat einen Anteil durch zweifache Fluoreszenz.

Die atomaren Flächendichten der in dieser Arbeit untersuchten Schichten liegen in der Größenordnung 10^{10} bis 10^{11} Atome/ μm^2 . Das Verhältnis I^2/I^1 für die Cu- $K\alpha$ -Strahlung der GaCu-Schicht ist bei $\tau_A = 10^{11}$ Atome/ μm^2 etwa 0,095, also knapp 10%.

Die Abnahme des Verhältnisses zweifacher zu einfacher Fluoreszenz lässt sich anschaulich dadurch erklären, dass bei dünnen Schichten, ein großer Anteil der ersten Fluoreszenz-Photonen die Schicht verlässt, ohne dass sie (aufgrund des kurzen Weges durch die Schicht) in der Schicht absorbiert wird. Mit zunehmender Dicke der Schicht (bzw. mit zunehmender Anzahl von Atomen pro Fläche) nimmt auch der Anteil der ersten Fluoreszenz-Photonen zu, der innerhalb der Schicht wieder absorbiert wird und damit ein zweites Fluoreszenz-Photon erzeugen kann.

In Tabelle 4.4 ist das Verhältnis $I_{K\alpha}^2/I_{K\alpha}^1$ für Schichtsysteme, die in dieser Arbeit untersucht wurden, wiedergegeben. Es wurden dabei die Atommengen pro Fläche für die Berechnungen verwendet, die auch in den untersuchten Proben vorlagen. Der maximale Wert für $I_{K\alpha}^2/I_{K\alpha}^1$ in dieser Tabelle ist der des Cu- $K\alpha$ -Signals für die CuGaS₂-Schicht. Er beträgt 0,053, bzw. 5,3%.

Tabelle 4.4: Verhältnis von zweifacher zu einfacher Fluoreszenz $I_{K\alpha}^2/I_{K\alpha}^1$ für verschiedene Schichtsysteme. Ein- und Ausfallwinkel für die Rechnung: $\theta_{ein} = \theta_{aus} = 3,7^\circ$.

Schichtsequenz	$\tau_A / 10^{10} \text{ At.} \cdot \mu\text{m}^{-2}$	$I_{K\alpha, \text{Mo}}^2 / I_{K\alpha, \text{Mo}}^1$	$I_{K\alpha, \text{Ga}}^2 / I_{K\alpha, \text{Ga}}^1$	$I_{K\alpha, \text{Cu}}^2 / I_{K\alpha, \text{Cu}}^1$
Cu _{0,86} Ga _{0,14}	4,3	-	0	0,015
CuInS ₂	5,0	-	-	0,004
CuGaS ₂	5,0	-	0	0,053
Mo/CuInS ₂ /Cu ₂ S	15,0	0,021	-	0,007
Mo/CuGaS ₂ /CuInS ₂ /Cu ₂ S	15,0	0,016	0,028	0,012

Fazit: Da das Verhältnis der dreifachen Fluoreszenz zur zweifachen die gleiche Größenordnung hat, wie das Verhältnis der zweifachen zur einfachen, welches in den hier dargestellten Schichten maximal einen Beitrag von etwa 5% liefert, wird der Beitrag der dreifachen Fluoreszenz in dieser Arbeit vernachlässigt. Der Anteil der zweifachen Fluoreszenz wird jedoch in allen Rechnungen in dieser Arbeit berücksichtigt.

4.4 Parametrisierung der Tiefenverteilungen

In den vorangegangenen Abschnitten 4.3.1 und 4.3.2 wurde gezeigt, wie die Intensitäten der Fluoreszenzstrahlung von den Tiefenverteilungen der Elemente in einer Schicht (ausgedrückt durch $\rho_A(z)$) abhängen. Umgekehrt können dadurch aus Messungen der Fluoreszenz-Strahlung einer Probe Rückschlüsse auf die Tiefenverteilung der Elemente in der Probe gemacht werden.

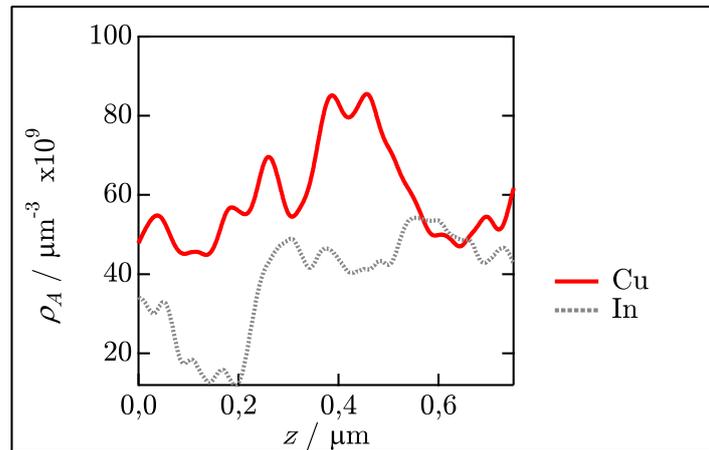


Abbildung 4.10: Beispiel für eine Tiefenverteilung von Cu und In als Funktion von z mit vielen Freiheitsgraden. Ein solcher Verlauf kann durch die Messung einzelner Fluoreszenz-Signale nicht identifiziert werden.

In diesem Abschnitt wird untersucht, in wie weit sich die Tiefenverteilungen durch Messung der Fluoreszenz-Strahlung festlegen lassen. Gemessen wird eine endliche Anzahl an Fluoreszenz-Signalen. Daher muss eine Tiefenverteilung sich durch ebenfalls endlich viele Parameter beschreiben lassen, die durch die gemessenen Werte bestimmt werden können. Die Form einer

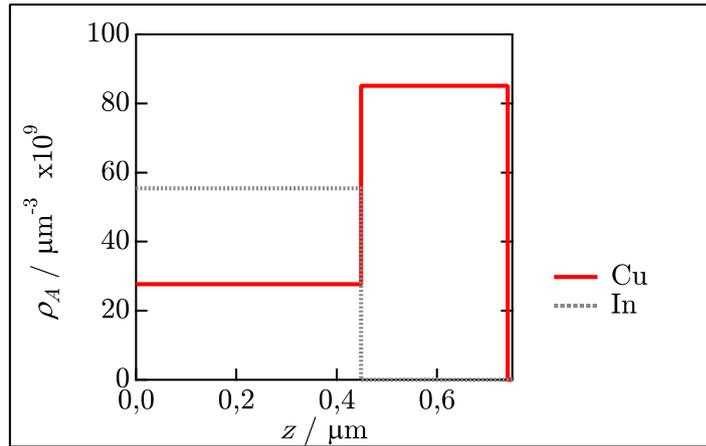


Abbildung 4.11: Beispiel für eine Tiefenverteilung von Cu und In mit eingeschränkten Freiheitsgraden. Aufgetragen sind die atomaren Dichten als Funktion von z . Ein solcher Verlauf kann durch eine geringe Anzahl von Parametern beschrieben werden, die durch Messung weniger Fluoreszenz-Signale festgelegt werden können.

Funktion $\rho_A(z)$, die keinerlei Einschränkungen unterliegt (Abb. 4.10), hat unendlich viele Freiheitsgrade. Damit ist gemeint, dass eine beliebige Funktion im Allgemeinen durch unendlich viele Parameter beschrieben werden muss, die die Form der Funktion bestimmen.

Da durch eine Messung nur eine endliche Anzahl von Parametern bestimmt werden kann, müssen die Freiheitsgrade (also die Anzahl der Parameter) zur Beschreibung der Tiefenverteilungen reduziert werden. Dazu wird die durch die energiedispersive Röntgenbeugung (EDXRD, Kapitel 2.2) gewonnene Information ausgenutzt, in welchen Verbindungen (*Phasen*) die Elemente in der Schicht vorliegen (als Beispiel siehe Abb. 4.11).

Da es sich bei den Messungen in dieser Arbeit um in-situ Messungen handelt, wird der Einfallswinkel während der Messungen nicht variiert. Daher stehen pro Messung für die Bestimmung der Tiefenverteilungen für jedes Element (bis auf Schwefel, siehe Abschn. 4.2) zwei Fluoreszenz-Signale ($K\alpha$ -Signal und $K\beta$ -Signal) für die Bestimmung der Tiefenverteilungen zur Verfügung.

In diesem Abschnitt wird untersucht, wie weit sich die Freiheitsgrade für die Form der Tiefenverteilungen durch die Kenntnis der in der Schicht vorliegenden Phasen einschränken lassen.

4.4.1 Einschränkung der Freiheitsgrade

Eine Tiefenverteilung eines Elementes l in einer Schicht, für die in lateraler Richtung Homogenität vorausgesetzt wird, kann die atomare Dichte $\rho_{A,l}$ als eine Funktion der Tiefe z in der Schicht beschrieben werden: $\rho_{A,l}(z)$.

Als erste Einschränkung wird angenommen, dass die *atomare Flächendichte* $\tau_{A,l}$ des Elementes l bekannt ist. Mit atomarer Flächendichte wird die Anzahl der Atome in der Probe pro lateraler Flächeneinheit bezeichnet. Sie ist die Projektion der räumlich verteilten Atome auf die $x-y$ -Ebene und man erhält sie durch Integration der atomaren Dichte $\rho_A(z)$ nach z . Das heißt es muss gelten:

$$\int_{z=0}^{z=d} dz \rho_{A,l}(z) = \tau_{A,l}. \quad (4.31)$$

Bei $z = 0$ befindet sich die Oberfläche der Probe, d ist ihre Dicke. Diese Größe der atomaren Flächendichte wird hier verwendet, da die Flächendichte eines Elementes unabhängig davon

ist, in welchen Verbindungen dieses Element in der Schicht vorliegt und daher während eines Syntheseprozesses konstant bleibt.

Für eine weitere Einschränkung wird angenommen, dass eine endliche Anzahl von verschiedenen Phasen in der Schicht vorliegt und die atomaren Dichten der Elemente innerhalb dieser Phasen konstant sind. Mit dieser Einschränkung wird die Funktion $\rho_{A,l}(z)$ zu einer Stufenfunktion:

$$\rho_{A,l}(z) = \begin{cases} \rho_{A,l}^1 & , z_0 \leq z < z_1 \\ \rho_{A,l}^2 & , z_1 \leq z < z_2 \\ \vdots & \\ \rho_{A,l}^n & , z_{n-1} \leq z < z_n \end{cases} \quad (4.32)$$

und Gleichung (4.31) wird zu

$$\sum_{i=1}^n \rho_{A,l}^i \cdot \Delta z_i = \tau_{A,l} \quad (4.33)$$

mit $\Delta z_i = z_i - z_{i-1}$ und $\sum_{i=1}^n \Delta z_i = d$. Es soll nun betrachtet werden, wie viele Freiheitsgrade ein Schichtsystem aus Gleichung (4.32) hat. Gleichung (4.33) kann umgeschrieben werden in

$$\sum_{i=1}^n \tau_{A,l}^i = \tau_{A,l} \quad \text{mit} \quad \tau_{A,l}^i = \rho_{A,l}^i \cdot \Delta z_i. \quad (4.34)$$

$\tau_{A,l,i}$ ist die atomare Flächendichte der Teilschicht i . Die atomare Flächendichte einer Teilschicht gibt an, wie viele Atome pro Flächeneinheit sich in dieser Teilschicht befinden. Das Verhältnis der atomaren Flächendichte einer Teilschicht zur atomaren Flächendichte der Gesamtschicht ist gleich dem Verhältnis der Anzahl der Atome in dieser Teilschicht zur gesamten Anzahl der Atome.

Aus Gleichung (4.34) folgt, dass es $n - 1$ Freiheitsgrade für jedes Element gibt, die atomare Gesamtflächendichte des Elementes auf die n Teilschichten aufzuteilen - also für alle m Elemente $m(n - 1)$ Freiheitsgrade.

Um die Freiheitsgrade weiter einzuschränken, wird jetzt noch die Kenntnis der chemischen Verbindung (*Phase*) in den n Teilschichten, die aus den EDXRD-Messungen gewonnen werden, mit einbezogen. Durch Kenntnis der chemischen Verbindung in einer Teilschicht i ist bekannt, in welchem Verhältnis die Anzahl der Atome der Elemente in dieser Teilschicht zueinander stehen. Damit ist auch das Verhältnis der atomaren Dichten der Elemente zueinander bekannt. Beispielsweise ist das Verhältnis von In-Atomen zu Cu-Atomen in der Verbindung CuIn_2 gleich 2. Besteht Teilschicht i also aus der Phase CuIn_2 , so gilt für die atomaren Flächendichten von Cu und In in dieser Schicht:

$$\rho_{A,\text{In}}^i / \rho_{A,\text{Cu}}^i = 2. \quad (4.35)$$

Das bedeutet pro Teilschicht eine Einschränkung von $m - 1$ Freiheitsgraden - also insgesamt $n(m - 1)$ Einschränkungen. Man erhält also insgesamt

$$f_{m,n} = m(n - 1) - n(m - 1) = n - m \quad (4.36)$$

Freiheitsgrade.

Beispiel

Die in dieser Arbeit untersuchten Schichten bestehen aus Kupfer, Gallium und Indium, also ist $m = 3$. Das heißt, dass bei einer Schicht aus drei Teilschichten ($n = 3$, $f_{m,n} = 0$), bzw.

drei Phasen, die Menge der Atome in den Teilschichten ($\tau_{A,l}^i$) durch die Kenntnis der Gesamtmaterialmengen und der Verhältnisse der Elemente innerhalb einer Phase eindeutig bestimmt werden kann. Die Verhältnisse der Elemente in einer Teilschicht i werden durch die Größen a_l^i angegeben, wobei l für das Element steht. So kann eine Phase, bestehend aus allen drei Elementen Cu, Ga und In geschrieben werden als



Die Werte für die a_l^i werden durch die Messungen der Phasen festgelegt. So sind beispielsweise die a_l^i für die Phase CuIn_2 : $a_{\text{Cu}}^i = 1$, $a_{\text{Ga}}^i = 0$ und $a_{\text{In}}^i = 2$. Für die Verhältnisse von zwei Elementen l' und l'' innerhalb einer Phase gilt:

$$\frac{\rho_{A,l'}^i}{\rho_{A,l''}^i} = \frac{\tau_{A,l'}^i}{\tau_{A,l''}^i} = \frac{a_{l'}^i}{a_{l''}^i}. \quad (4.38)$$

Liegen in der Probe vier Teilschichten und drei Elemente vor ($f_{m,n} = 1$), so muss ein weiterer Parameter (zusätzlich zu den a_l^i) durch Messung bestimmt werden, um die Menge der Atome in den Teilschichten berechnen zu können.

Im Folgenden wird gezeigt, wie die $m \cdot n$ atomaren Flächendichten $\tau_{A,l}^i$ der m Elemente in den n Teilschichten berechnet werden.

Berechnung der atomaren Flächendichten

Liegen genauso viele Phasen vor wie es Elemente in der Gesamtschicht gibt ($n = m \Rightarrow f_{m,n} = 0$), so werden die atomaren Flächendichten der einzelnen Schichten, die aus jeweils einer der Phasen bestehen, durch die Kenntnis der atomaren Gesamtflächendichten der m Elemente und der Verhältnisse der Elemente innerhalb einer Teilschicht festgelegt.

Zur Bestimmung $\tau_{A,l}^i$ wird ein lineares Gleichungssystem aufgestellt, das aus $m \cdot n$ Gleichungen und ebenso vielen Unbekannten (nämlich den $\tau_{A,l}^i$ der m Elemente in den n Teilschichten) besteht:

$$\sum_{i=1}^n \tau_{A,l}^i = \tau_{A,l}, \quad \forall l = 0, 1, \dots, m \quad (4.39)$$

$$\frac{a_{l'}^i}{a_{l''}^i} = \frac{\tau_{A,l'}^i}{\tau_{A,l''}^i} \Rightarrow a_{l'}^i \tau_{A,l''+1}^i - a_{l''+1}^i \tau_{A,l'}^i = 0, \quad \forall l' \text{ und } l'' \text{ mit } l' < l''; \forall i \quad (4.40)$$

(4.39) liefert m Gleichungen und (4.40) liefert $n \cdot (\frac{1}{2}m \cdot (m-1))$ Gleichungen. Jedoch sind nur $n \cdot (m-1)$ der Gleichungen (4.40) linear unabhängig voneinander (siehe Anhang B.3). Damit erhält man insgesamt $m + n \cdot (m-1)$ Gleichungen. Für den Fall $m = n$ erhält man demnach $m \cdot n$ Gleichungen zur Bestimmung der $m \cdot n$ Flächendichten $\tau_{A,l}^i$.

Ist $f_{m,n} > 0$, so ist das Gleichungssystem unterbestimmt. Um es lösen zu können, werden $f_{m,n}$ weitere linear unabhängige Gleichungen benötigt. Hierzu müssen $f_{m,n}$ τ_l^i 's aus unterschiedlichen Teilschichten festgelegt werden.

Zur Berechnung der atomaren Flächendichten τ_l^i wurde ein automatisiertes Verfahren programmiert, durch das nach den Regeln aus Anhang B.3 das Gleichungssystem aufgestellt wird. Zur Lösung des Gleichungssystems wurde das Gauß'sche Eliminationsverfahren verwendet, das für ein automatisiertes Lösen in einem C-Code umgesetzt wurde.

Ist $f_{m,n} < 0$, so ist das Gleichungssystem überbestimmt. Für diesen Fall wurden die $\tau_{A,l}^i$ aus den vorgegebenen a_l^i durch Ausgleichsrechnung mittels des Levenberg-Marquardt-Verfahrens bestimmt [Levenberg, 1944, Marquardt, 1963].

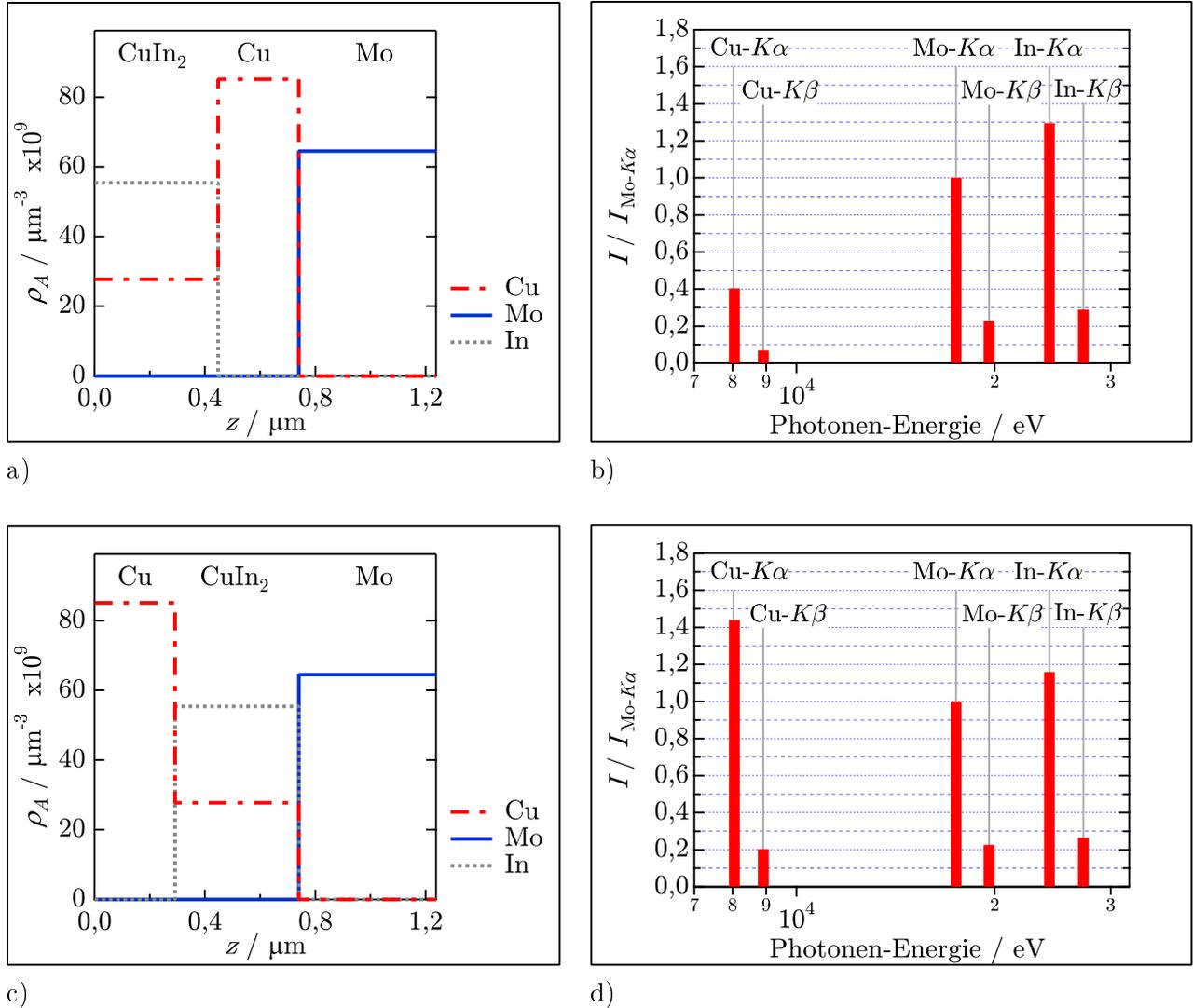


Abbildung 4.12: In a) und c) sind zwei verschiedene Tiefenverteilungen von Cu, In und Mo für eine Schicht, die aus planparallelen, diskreten Teilschichten aus Cu und CuIn₂ bestehen, abgebildet. Das Integral der atomaren Dichten ergibt die Anzahl der Atome in der Schicht pro μm^2 . Verwendet wurden die Mengen der Atome für Cu, In und Mo, die für die in Kapitel 3 in Abschn. 3.5 verwendeten Cu/In-Vorläuferschichten auf das Substrat aufgetragen wurden (siehe Tabelle 3.1). Die Dichten der einzelnen Elemente in den unvermischten Phasen wurden aus den Werten in Tabelle C.2 berechnet. In b) und d) sind die gerechneten Fluoreszenz-Signale der beiden Schichtfolgen im Verhältnis zur Intensität von Mo-K α abgebildet. Ein- und Ausfallwinkel für die Rechnungen war $\theta = 3,7^\circ$. Unter diesem Winkel wurden die EDXRD- und XRF-Messungen durchgeführt (siehe Kapitel 2).

Beispiel

Als Beispiel wird eine Schicht betrachtet, die aus den Elementen Cu und In besteht, d. h. $m = 2$. Die atomaren Flächendichten der beiden Elemente sind $\tau_{A,Cu} = 3,73 \cdot 10^{10}$ Atome/ μm^2 und $\tau_{A,In} = 2,48 \cdot 10^{10}$ Atome/ μm^2 .

Aus EDXRD-Messungen können die beiden Phasen Cu und CuIn_2 identifiziert werden, d. h. $n = 2$. Mit $m = 2$ und $n = 2$ ist die Anzahl der Freiheitsgrade $f_{m,n} = 0$. D. h. die Elemente lassen sich eindeutig auf die zwei Schichten aufteilen.

Für die Parameter a_i^1 und a_i^2 für die Verhältnisse der Anzahl der Atome innerhalb der Teilschichten 1 und 2 für die beiden Phasen ergibt sich aus den Verbindungen Cu und CuIn_2 :

$$\text{CuIn}_2 \rightarrow a_{\text{Cu}}^1 = 1, a_{\text{In}}^1 = 2, \quad (4.41)$$

$$\text{Cu} \rightarrow a_{\text{Cu}}^2 = 1, a_{\text{In}}^2 = 0. \quad (4.42)$$

Die Zuordnung von Cu zu Schicht 1 und CuIn_2 ist willkürlich. Damit lässt sich die Lösungsmatrix zur Bestimmung der atomaren Flächendichten der Elemente in den einzelnen Teilschichten aufstellen: $x \cdot A = y$ mit

$$x = \begin{pmatrix} \tau_{A,Cu}^1 \\ \tau_{A,Cu}^2 \\ \tau_{A,In}^1 \\ \tau_{A,In}^2 \end{pmatrix}, \quad A = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ a_{\text{In}}^1 & 0 & -a_{\text{Cu}}^1 & 0 \\ 0 & a_{\text{In}}^2 & 0 & -a_{\text{Cu}}^2 \end{pmatrix}, \quad y = \begin{pmatrix} \tau_{A,Cu} \\ \tau_{A,In} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.43)$$

Als Lösung ergibt sich für die atomaren Flächendichten der Teilschichten 1 und 2:

$$\tau_{A,Cu}^1 = 1,242 \cdot 10^{10} \text{ Atome}/\mu\text{m}^2, \quad \tau_{A,In}^1 = 2,484 \cdot 10^{10} \text{ Atome}/\mu\text{m}^2, \quad (4.44)$$

$$\tau_{A,Cu}^2 = 2,486 \cdot 10^{10} \text{ Atome}/\mu\text{m}^2, \quad \tau_{A,In}^2 = 0. \quad (4.45)$$

Um die Anordnung der beiden Schichten in der Probe zu bestimmen, können nun die Fluoreszenz-Signale - wie zuvor in diesem Kapitel beschrieben - berechnet werden. In Abbildung 4.12 a) und c) sind die Tiefenverteilungen für zwei verschiedene Schichtfolgen abgebildet (zusätzlich zu der Cu- und CuIn_2 -Schicht ist eine Molybdän-Schicht zu sehen; bei allen untersuchten Proben war die unterste Schicht eine Schicht aus reinem Molybdän). Rechts davon, in b) und d), sind die Intensitäten der Fluoreszenz-Signale für die Elemente Cu, Ga, Mo und In abgebildet, die anhand der Tiefenverteilungen auf der linken Seite berechnet wurden. Die Intensität des Cu- $K\alpha$ -Signals ist für die untere Schichtfolge etwa das 3,5-fache des Signals der oberen Schichtfolge. Das heißt: Liegen die Phasen in einer Probe tatsächlich in planparallelen, diskreten Schichten vor, wie sie in Abbildung 4.12 a) und c) zu sehen sind, so lässt sich die Schichtfolge anhand von Messungen der Fluoreszenz-Signale für den gezeigten Fall eindeutig bestimmen.

Fazit: Mit der Kombination aus XRF und EDXRD lassen sich also auf diesem Weg Aussagen über Tiefenverteilungen der Elemente machen. Da XRF und EDXRD durch die Verwendung von Synchrotronstrahlung und bei Wahl eines geeigneten Streuwinkels gleichzeitig gemessen werden können, lassen sich zeitaufgelöste Tiefenverteilungen in-situ während eines Syntheseprozesses bestimmen.

4.4.2 Schichten mit Kompositionsgradienten

Im vorherigen Abschnitt wurde davon ausgegangen, dass die in der Gesamtschicht vorliegenden Phasen vollständig voneinander getrennt in diskreten, homogenen Teilschichten auftreten (die atomare Dichte ist dann in z -Richtung eine Stufenfunktion).

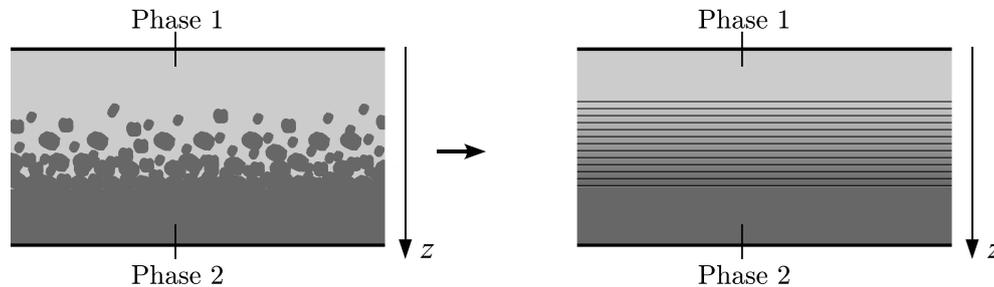


Abbildung 4.13: Durchmischung der Kristallite zweier Phasen (links) und Näherung mit Änderung der Tiefenverteilungen nur in z -Richtung (rechts).

In diesem Abschnitt wird der Einfluss von quasi-kontinuierlichen Übergängen in z -Richtung zwischen Phasen auf die Fluoreszenz-Signale untersucht. Diese Untersuchung dient folgenden Zielen:

- Im untersuchten System Cu-In-Ga-S ist zu erwarten, dass eine Mischung von CuInS_2 und CuGaS_2 mit kontinuierlicher Variation der Zusammensetzung in z -Richtung auftritt [Neisser, 2001]. Es wird geprüft, in wie weit durch Messungen der Fluoreszenz-Signale Aussagen über den Verlauf des Galliums (d. h. die Ortsabhängigkeit der atomaren Dichte von Gallium) innerhalb einer $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}, \text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ -Schicht gemacht werden können.
- Es soll die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass eine *Durchmischung* der Kristallite zweier Phasen in einer Probe vorliegen kann. Die dreidimensionale Inhomogenität einer solchen Schicht wird hier durch eine Änderung der Verteilung der Phasen (bzw. der Elemente) nur in z -Richtung angenähert (Abb. 4.13). Es wird untersucht, welchen Einfluss eine Mischung von Phasen auf die Intensitäten der Fluoreszenz-Signale hat, bzw. welche Aussagen über Tiefenverteilungen mit Gradienten anhand von Messungen von Fluoreszenz-Signalen gemacht werden können.

Um Aussagen über Tiefenverteilungen mit Gradienten durch Fluoreszenz-Messungen mit festem Ein- und Ausfallwinkel machen zu können, muss, wie zuvor im Fall der Stufenfunktionen, diskutiert werden, wie die Anzahl der Parameter zur Beschreibung der Tiefenverteilungen der Elemente als Funktion von z eingeschränkt werden kann. Um Anhand eines einzelnen Fluoreszenz-Signals Aussagen über Gradienten der Tiefenverteilungen machen zu können, müssen die Freiheitsgrade zur Beschreibung des Verlaufs der Tiefenverteilung auf einen einzigen Parameter reduziert werden.

4.4.2.1 Zwei-Phasen-Mischungsmodell

Die Mischung von zwei Phasen wird durch $(1 - \xi)P_1 + \xi P_2$ ausgedrückt, mit $0 < \xi < 1$. Ist $\xi = 0$ so liegt Phase P_1 in reiner Form vor, bei $\xi = 1$ gilt dies für Phase P_2 . (Für den Fall der Mischung von beispielsweise CuInS_2 und CuGaS_2 entspricht $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ der Summe

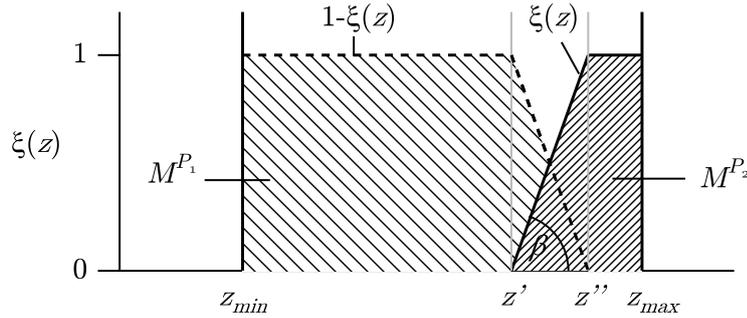


Abbildung 4.14: Veranschaulichung zur Mischung von zwei Phasen mit drei Teilbereichen. $\xi(z)$ und $1 - \xi(z)$ sind Wichtungsfaktoren der Phasen P_2 und P_1 , die den Anteil der Phasen in der Schicht in Abhängigkeit der Tiefe z bezeichnen. Dargestellt sind die Wichtungsfaktoren einer Schicht mit Mischung, aufgeteilt in drei Teilbereiche. Der Mischungsparameter β ist definiert durch $\beta = \arctan(b \cdot \mu\text{m})$. β ist kein Winkel im geometrischen Sinn. Der Mischungsparameter ist ein Maß für den Grad der Vermischung zwischen den Phasen.

($1 - \xi$) · CuInS₂ + ξ · CuGaS₂.) Da sich der Grad der Durchmischung in z -Richtung ändern kann, ist ξ eine Funktion von z . Für die gesamte atomare Dichte dieser Mischung bedeutet das

$$\rho_A(z) = (1 - \xi(z)) \cdot \rho_A^{P_1} + \xi(z) \cdot \rho_A^{P_2}. \quad (4.46)$$

ρ_A^P ist hier die atomare Dichte von Phase P . (Dabei wird davon ausgegangen, dass die Gesamtdichte im Fall einer Mischung dem Vegard'schen Gesetz gehorcht [Vegard, 1921].)

Um die Freiheitsgrade einzuschränken, wird als Modell ein linearer Verlauf der Tiefenverteilungen, also von $\xi(z)$ angenommen. Im Folgenden wird gezeigt, unter welchen Voraussetzungen der Verlauf der Tiefenverteilungen für einen solchen Fall durch einen einzigen Parameter repräsentiert werden kann.

Der Bereich der z -Achse, in dem die beiden Phasen auftreten ($z_{min} < z < z_{max}$), wird in drei Teile unterteilt. Der Parameter $\xi(z)$ wird im ersten Bereich ($z_{min} < z < z'$) als Null angenommen (nur Phase P_1 existiert), im Bereich des Übergangs ($z' < z < z''$) als lineare Funktion von z mit $\xi(z') = 0$ und $\xi(z'') = 1$ (Phasen P_1 und P_2 liegen als Mischung vor) und im dritten Bereich ($z'' < z < z_{max}$) als 1 (nur Phase P_2 existiert). Ein solcher Verlauf von ξ ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Die Funktion $\xi(z)$ wird demnach wie folgt definiert:

$$\xi(z) = \begin{cases} 0, & z_{min} < z < z' \\ \frac{z-z'}{z''-z'}, & z' < z < z'' \\ 1, & z'' < z < z_{max} \end{cases} \quad (4.47)$$

Es wird untersucht, wie die Parameter in (4.47) voneinander abhängen und wie die Parameter reduziert werden können. Es wird dazu gefordert, dass die Menge der in den beiden Phasen vorliegenden Atome pro Flächeneinheit durch die Durchmischung unverändert bleibt. Diese wird ausgedrückt durch die Größe τ_A^P und sie ergibt sich aus der Integration der z -abhängigen atomaren Dichte über die gesamte Schichtdicke. Für die atomare Flächendichte von Phase P_2 gilt demnach

$$\tau_A^{P_2} = \rho_A^{P_2} \cdot \int_{z_{min}}^{z_{max}} dz \cdot \xi(z) =: \rho_A^{P_2} \cdot M^{P_2}, \quad (4.48)$$

wobei $\rho_A^{P_2}$ die atomare Dichte der reinen Phase P_2 ist. In Gleichung (4.48) wurde die Größe $M^{P_2} = \int_{z_{min}}^{z_{max}} dz \cdot \xi(z) = \tau_A^{P_2} / \rho_A^{P_2}$ eingeführt. Sie ist die Fläche unter der Kurve $\xi(z)$ (siehe Abb.

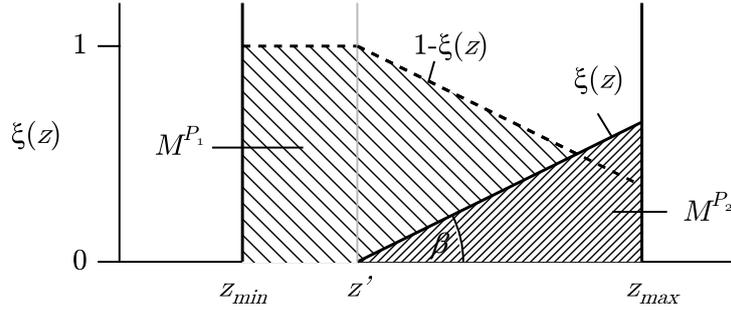


Abbildung 4.15: Schicht mit zwei Teilbereichen, $b < \frac{1}{2M^{P_2}}$ und $b > 2M^{P_1} / (M^{P_1} + M^{P_2})^2$.

4.14). Sie hat die Einheit einer Länge und gibt bei nicht durchmischten Phasen (planparallele, homogene Schichten) die Schichtdicken an. Da $\tau_A^{P_2}$ und $\rho_A^{P_2}$ durch eine Durchmischung unverändert bleiben, muss auch M^{P_2} konstant bleiben. Dies schränkt die Freiheit für den Verlauf von $\xi(z)$ ein. Mit Gleichung (4.47) erhält man aus Gleichung (4.48) die Bedingung

$$\begin{aligned} \int_{z_{min}}^{z_{max}} dz \cdot \xi(z) &= \int_{z_{min}}^{z'} dz \cdot 0 + \int_{z'}^{z''} dz \cdot \frac{z - z'}{z'' - z'} + \int_{z''}^{z_{max}} dz \cdot 1 \\ &= \frac{1}{2} (z'' - z') + (z_{max} - z'') = M^{P_2}. \end{aligned} \quad (4.49)$$

Für Phase P_1 gilt analog dazu

$$\int_{z_{min}}^{z_{max}} dz \cdot (1 - \xi(z)) = (z_{max} - z_{min}) - \int_{z_{min}}^{z_{max}} dz \cdot \xi(z) = M^{P_1}. \quad (4.50)$$

Der Wert z_{min} gibt den Ort der Oberfläche von Phase P_1 an und kann beliebig festgelegt werden (siehe Abb. 4.14). Damit hat man zwei Gleichungen und drei Unbekannte: z' , z'' und z_{max} . Demnach werden mit einem Parameter alle anderen Parameter festgelegt. Zwecks Einfachheit wird ein weiterer Parameter eingeführt, durch den alle anderen Parameter ausgedrückt werden sollen:

$$b = \frac{d\xi}{dz} = \frac{1}{z'' - z'}. \quad (4.51)$$

b ist der Gradient von $\xi(z)$ im Übergangsbereich zwischen z' und z'' . Der Gradient wird später aufgrund besserer Anschaulichkeit durch den Mischungsparameter

$$\beta = \arctan(b \cdot \mu m) \quad (4.52)$$

ausgedrückt, der von -90° ($b = -\infty$) und $+90^\circ$ ($b = +\infty$) reicht. Es wird betont, dass β kein Winkel im geometrischen Sinn ist (der Gradient b hat laut der Definition (4.51) die Einheit einer Länge; damit ist das Produkt $b \cdot \mu m$ einheitslos). Deswegen wird er hier einfach als Mischungsparameter bezeichnet. Dieser wird allein aus Gründen der besseren Handhabung bei der Darstellung von Mischungsgraden zwischen den Schichten eingeführt. β wurde in Abbildung 4.14 und 4.15 eingezeichnet, um dem Leser einen anschaulichen Anhaltspunkt für die Bedeutung des Mischungsparameters zu bieten. Aus Gleichungen (4.49), (4.50) und (4.51) ergeben sich damit für den Fall, dass $z' > z_{min}$ und $z'' < z_{max}$ (siehe Abb. 4.14) die Relationen für z' , z'' und z_{max} und man erhält mit $z_{min} = 0$ für ξ die Funktion

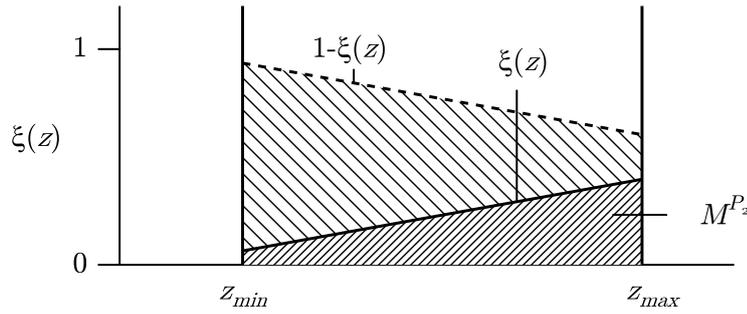


Abbildung 4.16: Schicht mit einem Teilbereich, $b < 2M^{P_1} / (M^{P_1} + M^{P_2})^2$.

$$\xi(z, b, M^{P_1}, M^{P_2}) = \begin{cases} 0, & 0 < z < z' \\ \frac{z - z'(b, M^{P_1})}{z''(b, M^{P_1}) - z'(b, M^{P_1})}, & z' < z < z'' \\ 1, & z'' < z < z_{max}(M^{P_1}, M^{P_2}) \end{cases} \quad (4.53)$$

mit

$$\begin{aligned} z''(b, M^{P_1}) &= \frac{1}{2b} + M^{P_1} \\ z'(b, M^{P_1}) &= -\frac{1}{b} + z'' = -\frac{1}{2b} + M^{P_1} \\ z_{max}(M^{P_1}, M^{P_2}) &= M^{P_1} + M^{P_2}. \end{aligned} \quad (4.54)$$

Aus der Bedingung $z'' < z_{max}$ erhält man aus den Gleichungen (4.54) für den Parameter b die Bedingung $b > \frac{1}{2M^{P_2}}$. Ist Phase P_1 stärker vertreten in der Gesamtschicht als Phase P_2 (also $M^{P_2} < M^{P_1}$), ist die Bedingung $z' > z_{min}$ dadurch ebenfalls erfüllt.

Für den Fall $b < \frac{1}{2M^{P_2}}$ und der Bedingung $z' > z_{min}$ besteht die Schicht nur noch aus zwei Teilbereichen anstatt wie zuvor aus dreien (siehe Abb. 4.15). Analog zu der Herleitung der Gleichungen (4.54) erhält man für diesen Fall (mit $z_{min} = 0$)

$$\xi(z, b, M^{P_1}, M^{P_2}) = \begin{cases} 0, & 0 < z < z' \\ b \cdot (z - z'(b, M^{P_1}, M^{P_2})), & z' < z < z_{max}(M^{P_1}, M^{P_2}) \end{cases} \quad (4.55)$$

mit

$$z'(b, M^{P_1}, M^{P_2}) = +M^{P_1} + M^{P_2} - \sqrt{\frac{2M^{P_2}}{b}} \quad (4.56)$$

$$z_{max}(M^{P_1}, M^{P_2}) = M^{P_1} + M^{P_2}. \quad (4.57)$$

Aus der Bedingung $z' > z_{min}$ folgt für den Parameter b die Bedingung $b > 2M^{P_1} / (M^{P_1} + M^{P_2})^2$.

Wird der Parameter b noch kleiner gewählt, so dass $b < 2M^{P_1} / (M^{P_1} + M^{P_2})^2$, besteht die Schicht nur noch aus einem Übergangsbereich. Dies ist in Abbildung 4.16 zu sehen. Für diesen Bereich erhält man - wieder analog zum Fall mit drei Teilbereichen ($z_{min} = 0$):

$$\xi(z, b, M^{P_1}, M^{P_2}) = b \cdot (z - z'(b, M^{P_1}, M^{P_2})), \quad 0 < z < z_{max}(M^{P_1}, M^{P_2}) \quad (4.58)$$

mit

$$z'(b, M^{P_1}, M^{P_2}) = \frac{1}{2} (M^{P_1} + M^{P_2}) - \frac{M^{P_2}}{b(M^{P_1} + M^{P_2})} \quad (4.59)$$

$$z_{max}(M^{P_1}, M^{P_2}) = M^{P_1} + M^{P_2}. \quad (4.60)$$

Damit wurde gezeigt, dass alle Fälle des Modells eines linearen Übergangs der beiden Phasen durch einen einzigen Parameter beschrieben werden können (M^{P_1} und M^{P_2} werden durch die Materialmengen festgelegt, die auf die Schicht aufgetragen wurden). Die Tiefenverteilungen der Elemente in der Gesamtschicht sind Funktionen von b und z . Ist a_l^P der Anteil von Element l an der Gesamtdichte von Phase P , dann ist $a_l^{P_1} \cdot \rho_A^{P_1}$ die atomare Dichte von Element l in der ungemischten Phase P . Die Abhängigkeit der atomaren Dichten der einzelnen Elemente l von z erhält man damit aus $\xi(z, b)$ und Gleichung (4.46):

$$\rho_{A,l}(z) = (1 - \xi(z, b)) \cdot a_l^{P_1} \cdot \rho_A^{P_1} + \xi(z, b) \cdot a_l^{P_2} \cdot \rho_A^{P_2} \quad \text{mit} \quad \sum_l a_l^P = 1. \quad (4.61)$$

4.4.2.2 Einfluss eines Galliumgradienten in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ auf die Fluoreszenz-Signale

Da die absolute Intensität der Fluoreszenz-Signale nicht genau bestimmt werden kann (u. a. weil die Intensität der auftreffenden Synchrotronstrahlung nicht konstant ist), dienen als Information aus den Messungen die Verhältnisse zwischen den Intensitäten der Fluoreszenz-Signale zueinander. Alle in den Experimenten untersuchten Proben haben als unterste Schicht eine Schicht aus Molybdän mit bekannter Schichtdicke. Diese Schicht ändert sich während des Experimentes nicht, es soll daher auch keine Information über sie gewonnen werden. Deshalb werden die Intensitäten der Fluoreszenz-Signale aller anderen Elemente ins Verhältnis zur Intensität des Mo- $K\alpha$ -Signals gesetzt.

Es wird nun demonstriert, wie eine Variation des Galliumgradienten in einer $\text{Cu}(\text{In}_{\xi(z)}, \text{Ga}_{(1-\xi(z))})\text{S}_2$ -Verbindung ($0 \leq \xi(z) \leq 1$) die Fluoreszenz-Signale von Cu, Ga und In im Verhältnis zum Mo- $K\alpha$ -Signal beeinflusst. Es wird dazu das zuvor eingeführte Modell der linearen Mischung zweier Phasen auf die Phasen CuInS_2 und CuGaS_2 angewendet. Der Parameter b , der den Gradient des Anteils der zweiten Phase P_2 (hier CuGaS_2) im Übergangsbereich angibt, soll von $-\infty$ (Abb. 4.17 a)) bis $+\infty$ (Abb. 4.17 b)) variiert werden. Für $b = \pm\infty$ findet keine Mischung zwischen den Phasen statt und $\xi(z)$ ist eine Stufenfunktion. Damit sind auch die Tiefenverteilungen der Elemente Stufenfunktionen. In Abbildung 4.17 c) und d) sind zusätzlich zwei Zwischenschritte mit $b = -1$ und $b = 1$ dargestellt.

Zwecks besserer Darstellbarkeit wird der Gradient b durch die in Gleichung (4.52) eingeführte Größe $\beta = \arctan(b \cdot \mu\text{m})$ repräsentiert (siehe auch Abb. 4.14, das Produkt $b \cdot \mu\text{m}$ ist einheitslos). $b = -\infty$ entspricht dann einem Wert von $\beta = -90^\circ$ und $b = +\infty$ einem Wert von $\beta = +90^\circ$. In Abbildung 4.18 sind die berechneten Intensitäten der Fluoreszenz-Signale gegen β aufgetragen. Das Signal für Ga ist, wie zu erwarten, bei $\beta \rightarrow -90^\circ$ maximal. Dieser Punkt auf der β -Skala entspricht der Tiefenverteilung in Abbildung 4.17 a). Das Gallium liegt hier vollständig *oberhalb* des Indiums (*oben* ist bei $z = 0$) und das Signal von Ga wird daher nur durch das Kupfer und den Schwefel der CuGaS_2 -Phase abgeschwächt. Je weiter das Gallium mit zunehmendem Wert β nach *hinten* wandert (das heißt weg von der bestrahlten Oberfläche bei $z = 0$ zu größeren Werten von z), desto stärker wird die Abschwächung des Ga-Signals durch Cu und In. Bei $\beta \rightarrow 90^\circ$ (Abb. 4.17 b)) ist die Abschwächung maximal. Gleichzeitig nimmt das Signal von Cu ab. Das liegt daran, dass das Cu-Signal durch In stärker abgeschwächt wird als durch Ga, da der Wirkungsquerschnitt von Ga bei der Energie des Cu- $K\alpha$ -Signals ($\sigma_{A,\text{Ga}}(E_{K\alpha,\text{Cu}}) = 7,17 \cdot 10^{-13} \mu\text{m}^2$, [McMaster et al., 1969]) kleiner ist als der Wir-

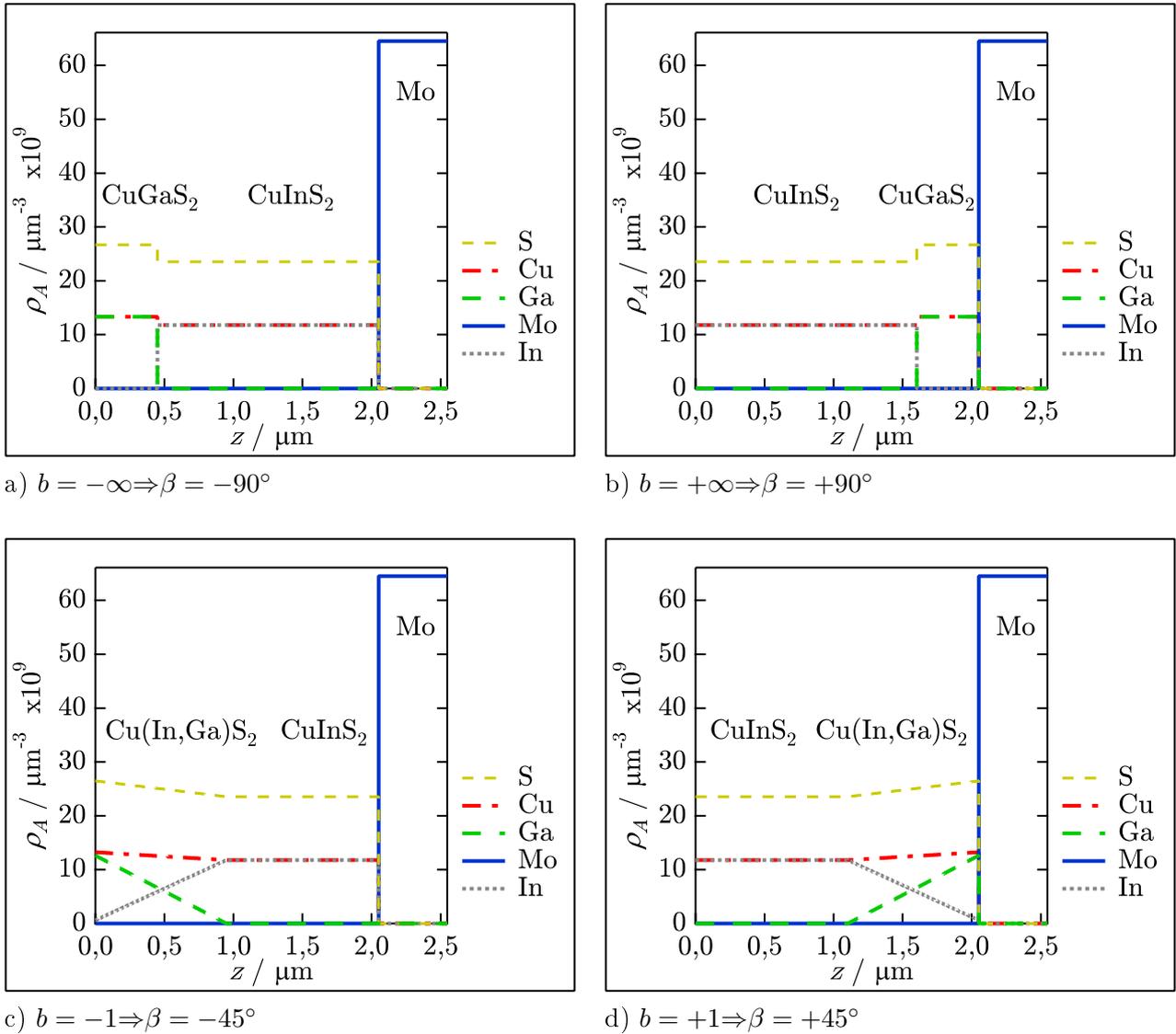


Abbildung 4.17: Tiefenverteilungen von S, Cu, Ga, In und Mo einer Mischung aus CuInS_2 (P_1) und CuGaS_2 (P_2) mit verschiedenen Gradienten b mit linearem Übergang auf einer Mo-Schicht. ρ_A ist die atomare Dichte der Elemente in Abhängigkeit von der Tiefe in der Schicht. z ist der Abstand von der Oberfläche der Schicht. Das Integral der atomaren Dichten ergibt die Anzahl der Atome in der Schicht pro μm^2 . Verwendet wurden die Mengen der Atome für Ga, In und Mo, die für die in Kapitel 3 in Abschnitt 3.7 verwendeten Cu-Ga/In-Vorläuferschichten auf das Substrat aufgetragen wurden (siehe Tabelle 3.5). Für die Menge von Cu wurde die Summe aus den Mengen von In und Ga verwendet, so dass $[\text{Cu}]:[\text{In}]:[\text{Ga}]=1:0,76:0,24$. (Der Fall, in dem, wie in den Vorläuferschichten in Tabelle 3.5, das Verhältnis $[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])>1$ ist, wird in Abschnitt 4.4.2.5 behandelt.) Die Dichten der einzelnen Elemente in den unvermischten Phasen wurden aus den Werten in Tabelle C.2 im Anhang berechnet. Der Mischungsparameter β wurde in Gleichung (4.52) definiert. Für die Modellierungen der Fluoreszenz-Signale wird β zwischen den Extremwerten von -90° bis $+90^\circ$ variiert. Die Fluoreszenz-Signale, die aus dieser Variation berechnet wurden, sind in Abbildung 4.18 zu sehen.

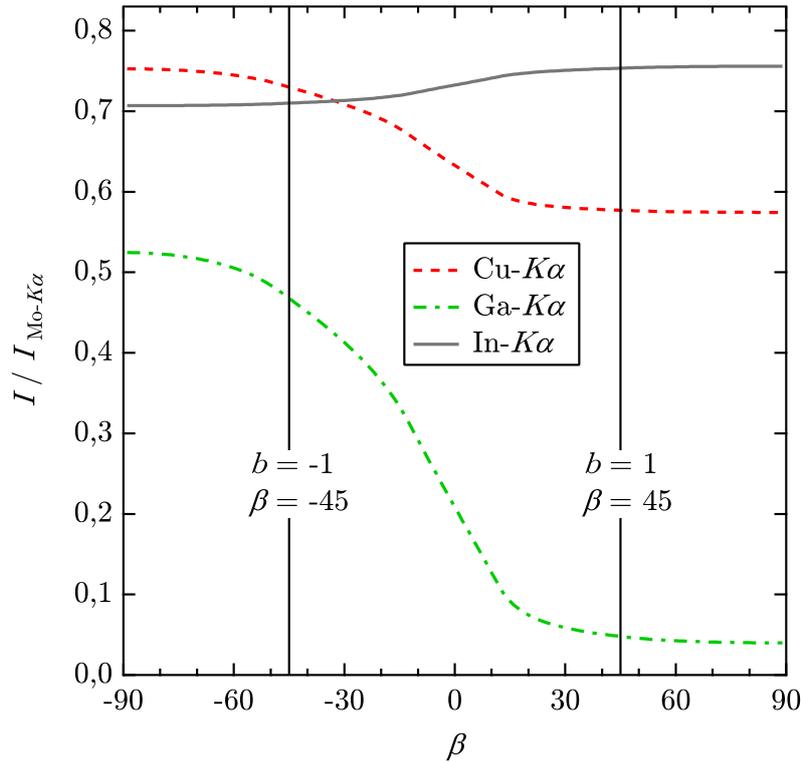


Abbildung 4.18: Gerechnete relative Intensitäten der Fluoreszenz-Signale $K\alpha$ der Elemente Cu, Ga und In (im Verhältnis zum Mo- $K\alpha$ -Signal) für eine Mischung aus CuInS_2 und CuGaS_2 mit linearem Übergang (auf einer Mo-Schicht) in Abhängigkeit vom Mischungsparameter β . Der Mischungsparameter β wurde in Gleichung (4.52) definiert. Die Tiefenverteilungen der Elemente, aus denen die Fluoreszenz-Signale berechnet wurden, sind für die Werte $\beta = -90^\circ$, -45° , $+45^\circ$ und $+90^\circ$ in Abbildung 4.17 dargestellt. Ein- und Ausfallwinkel für die Rechnungen war $\theta = 3,7^\circ$. Unter diesem Winkel wurden die EDXRD- und XRF-Messungen durchgeführt (siehe Kapitel 2).

kungsquerschnitt von In bei der Energie des Cu- $K\alpha$ -Signals ($\sigma_{A,\text{In}}(E_{K\alpha,\text{Cu}}) = 4,61 \cdot 10^{-12} \mu\text{m}^2$, [McMaster et al., 1969]). Das Signal von Indium nimmt dagegen mit größer werdendem β zu, da es in Richtung Oberfläche ($z = 0$) wandert und (mit steigendem β) immer weniger durch das Gallium abgeschwächt wird.

Das Verhältnis von maximalem zu minimalem Fluoreszenz-Signal des Indiums ist deutlich kleiner als beim Signal des Galliums. Das liegt daran, dass der Wirkungsquerschnitt vom Ga bei der Energie des In- $K\alpha$ -Signals ($\sigma_{A,\text{Ga}}(E_{K\alpha,\text{In}}) = 2,71 \cdot 10^{-13} \mu\text{m}^2$, [McMaster et al., 1969]) kleiner ist, als der Wirkungsquerschnitt von In bei der Energie des Ga- $K\alpha$ -Signals ($\sigma_{A,\text{In}}(E_{K\alpha,\text{Ga}}) = 3,15 \cdot 10^{-12} \mu\text{m}^2$, [McMaster et al., 1969]). Daraus folgt, dass das an einer $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ -Schicht gemessene Fluoreszenz-Signal von Ga mehr Informationen über die Tiefenverteilungen der Elemente liefert, insbesondere über den Gradienten von Ga und In, als das Fluoreszenz-Signal von In. Trotzdem wird auch das In- $K\alpha$ -Signal in die Analyse der Tiefenverteilungen durch die Modellierung der gerechneten Fluoreszenz-Signale mit einbezogen. Wie aus gemessenen Fluoreszenz-Signalen der Mischungsparameter bestimmt wird, wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

4.4.2.3 Festlegung des Gradienten durch die Messung

Anhand der Berechnung der Fluoreszenz-Signale in Abhängigkeit vom linearen Gradienten (repräsentiert durch den Mischungsparameter β , Gleichung (4.52)) im Übergangsbereich zwischen

zwei Phasen (wie in Abb. 4.18 zwischen CuInS_2 und CuGaS_2) soll aus gemessenen Fluoreszenz-Signalen einer Schicht der Verlauf der Tiefenverteilungen der Elemente in dieser Schicht bestimmt werden. Dazu wird der Wert von β bestimmt, für den die Abweichung der gerechneten Fluoreszenz-Signale von den gemessenen Fluoreszenz-Signalen minimal ist. Die Abweichung der gerechneten von den gemessenen Fluoreszenz-Signalen wird durch das Fehlerquadrat χ^2 bestimmt, das definiert wird durch

$$\chi^2(\beta) = \sum_{Kx} \sum_l \frac{\left(I_{Kx,l}^{\text{gerechnet}}(\beta) - I_{Kx,l}^{\text{gemessen}} \right)^2}{s_{Kx,l,\text{Messung}}^2}. \quad (4.62)$$

Die Summe \sum_{Kx} geht über die beiden gemessenen Fluoreszenz-Signale $K\alpha$ und $K\beta$ und die Summe \sum_l über die Elemente Cu, Ga und In. $I_{Kx,l}^{\text{gerechnet}}(\beta)$ ist die berechnete Intensität und $I_{Kx,l}^{\text{gemessen}}$ die gemessene Intensität der Fluoreszenz-Signale. $s_{Kx,l,\text{Messung}}$ ist die Standardabweichung der gemessenen Fluoreszenz-Signale. Für die Auswertung der Experimente wurden die Verhältnisse der Intensitäten der Fluoreszenz-Signale zur Intensität des Mo- $K\alpha$ -Signals verwendet. Die Standardabweichung der Verhältnisse der Intensitäten wird in Anhang A.2.3 hergeleitet.

Der Parameter β_m wird durch Minimieren von $\chi^2(\beta)$ bestimmt, so dass $\chi^2(\beta_m) = \chi_{\text{min}}^2$ der minimale Wert von $\chi^2(\beta)$ auf der gesamten Skala von $\beta = -90^\circ$ bis $\beta = +90^\circ$ ist. Ergebnisse für β_m , die sich aus den Modellierung ergaben, werden in Kapitel 5 gezeigt. Für die Modellierungen wurde $I_{Kx,l}^{\text{gerechnet}}$ aus der Summe aus einfacher und zweifacher Fluoreszenz berechnet (siehe Abschn. 4.3.1 und 4.3.2). Die berechneten Intensitäten wurden zusätzlich mit einem energieabhängigen Korrekturfaktor gewichtet, der die Detektor-Effizienz und andere Korrekturen berücksichtigt, die durch die Rechnungen nicht erfasst werden (siehe Anhang A.3.3).

4.4.2.4 Zuverlässigkeit der Ergebnisse

Je weniger die gerechneten Fluoreszenz-Signale in der Nähe von β_m mit β variieren, desto unsicherer ist die Bestimmung von β_m durch die Messung, das heißt, desto stärker wird der Wert β_m durch Mess-Ungenauigkeiten beeinflusst. Wenn die gerechneten Fluoreszenz-Signale sich nur wenig mit zunehmendem Abstand von β_m ändern (also mit der Differenz $\Delta\beta = \beta - \beta_m$), dann steigt auch $\chi^2(\beta_m + \Delta\beta)$ nur langsam mit $\Delta\beta$ an. Das wiederum bedeutet, dass eine geringe Änderung der gemessenen Signale eine große Änderung der Position des Minimums von $\chi^2(\beta)$ zur Folge hat. Umgekehrt bedeutet eine starke Variation der gerechneten Fluoreszenz-Signale mit β in der Nähe von β_m eine zuverlässige Bestimmung von β_m , da dann die Lage des Minimums von $\chi^2(\beta)$ nur gering von Messfehlern beeinflusst wird. Wie zuverlässig die Zuordnung von β_m zu einem Satz gemessener Fluoreszenz-Signale durch Minimierung von $\chi^2(\beta)$ ist, hängt also davon ab, wie schnell $\chi^2(\beta_m + \Delta\beta)$ mit der Differenz $\Delta\beta$ ansteigt.

Dies wird an dem Beispiel der Mischung von CuInS_2 und CuGaS_2 aus Abbildung 4.17 demonstriert. Dazu wird der hypothetische Fall angenommen, dass die gerechneten Fluoreszenz-Signale für β_m exakt mit den gemessenen Fluoreszenz-Signalen übereinstimmen (für so einen Fall wäre $\chi^2(\beta_m) = 0$). Je weiter das für die Berechnung eingesetzte β von β_m abweicht, desto stärker weichen die für β berechneten Fluoreszenz-Signale ($I_{Kx,l}^{\text{gerechnet}}(\beta)$) von den gemessenen ab und desto größer wird $\chi^2(\beta)$. In Abbildung 4.19 ist $\chi^2(\beta)$ gegenüber β für fünf verschiedene β_m abgebildet (für die Schichtanordnung aus dem Beispiel in Abbildung 4.17 und 4.18). Die Kurve für $\beta_m = +90^\circ$ sind die Werte von $\chi^2(\beta)$, die sich für eine Schicht ergeben würden, die aus der Schichtfolge $\text{CuInS}_2/\text{CuGaS}_2$ ohne Mischung besteht (wie in Abbildung 4.17 b) und $\beta_m = -90^\circ$ für eine Schicht mit umgekehrter Schichtfolge. Die Kurve für $\beta_m = 0^\circ$ sind Werte für eine homogene Schicht, bei der CuInS_2 und CuGaS_2 vollständig vermischt sind, der Gradient

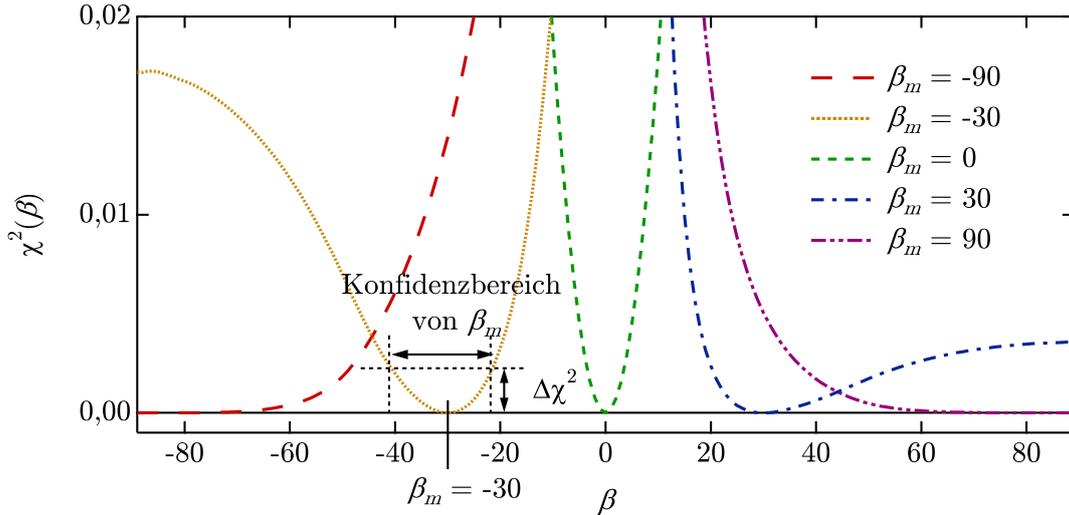


Abbildung 4.19: Das Fehlerquadrat $\chi^2(\beta)$ für fünf verschiedene hypothetische Schichten. Eine Beschreibung findet sich im Text.

der Phasen in der Schicht also Null ist. Die Kurven für $\beta_m = -30^\circ$ und $+30^\circ$ sind Werte, die sich für eine Schicht mit linearer Mischung zwischen den Schichten aus CuInS_2 und CuGaS_2 ergeben.

Da der Wert $\chi^2(\beta)$ für Schichtfolgen mit geringer Mischung ($\beta_m \approx -90^\circ$ oder $\approx +90^\circ$) sich nur wenig ändert, wenn β von β_m abweicht, kann in diesen Fällen aus der Modellierung der Fluoreszenz-Signale der Wert für β_m nur mit einer relativ großen Unsicherheit bestimmt werden. Bei starker Mischung ($\beta_m = 0$) steigt $\chi^2(\beta)$ schneller mit dem Abstand $\beta - \beta_m$ an, so dass für solch einen Fall die Bestimmung von β_m aus der Modellierung der Fluoreszenz-Signale mit größerer Zuverlässigkeit bestimmt werden kann, als im Fall ohne Mischung. Um einen direkten Zusammenhang zwischen Mess- Ungenauigkeit und der Zuverlässigkeit für die Bestimmung des Grades der Vermischung zwischen den Phasen zu erhalten, wurde die Größe $\Delta\chi^2$ bestimmt. $\Delta\chi^2$ gibt an, um wie viel $\chi^2(\beta_m)$ sich ändert, wenn in Gleichung (4.62) anstatt der Messwerte $I_{Kx,l}^{\text{gemessen}}$ die um die Standardabweichung veränderten Messwerte eingesetzt werden ($I_{Kx,l}^{\text{gemessen}} \rightarrow I_{Kx,l}^{\text{gemessen}} \pm s_{Kx,l,\text{Messung}}$). Aus $\Delta\chi^2$ ergibt sich für den Mischungsparameter von β_m (der ja aus den Messwerten bestimmt wurde) ein Konfidenzbereich, der in Abbildung 4.19 eingezeichnet ist.

4.4.2.5 Drei-Phasen-Mischungsmodell

Bis jetzt wurde die Mischung zwischen nur zwei Phasen behandelt. In den in-situ EDXRD-Experimenten in Kapitel 3 wurden jedoch teilweise auch mehr als zwei Phasen gleichzeitig beobachtet. Insbesondere soll der Gradient einer Mischung aus CuInS_2 und CuGaS_2 während der Anwesenheit von beispielsweise Cu_2S bestimmt werden. Liegen mehr als zwei Phasen in einer Probe vor, so kann eine Mischung von jeweils zwei benachbarten Phasen durch einen linearen Gradienten nach dem Modell der linearen Mischung beschrieben werden. Das funktioniert jedoch nur bis zu einem Mischungsgrad, bei dem jeweils nur zwei Phasen sich miteinander mischen. Komplizierter wird die Situation, wenn die Vermischung von beispielsweise der ersten Schicht nicht nur bis in die zweite Schicht, sondern auch bis in die dritte Schicht reicht. Dann können die Gradienten der drei Phasen nicht mehr alle linear verlaufen.

In Abbildung 4.20 a) ist eine Mischung zwischen drei Phasen dargestellt. ξ_a , ξ_b und ξ_c bezeichnen die Anteile der Phasen P_a , P_b und P_c in der Schicht in Abhängigkeit von der Schichttiefe

z . Liegt beispielsweise bei einer Schichttiefe z' nur die Phase P_a vor, so ist $\xi_a(z') = 1$. Liegen P_a und P_b zu gleichen Anteilen vor, so ist $\xi_a(z') = \xi_b(z') = 1/2$. Die Summe $\xi_a + \xi_b + \xi_c$ ist an jedem Ort z gleich 1. Die atomare Dichte eines Elementes in Abhängigkeit von z werden bestimmt durch die Summe der mit ξ_a , ξ_b und ξ_c gewichteten atomaren Dichten, die dieses Element in den unvermischten Phasen P_a , P_b und P_c hat. Analog zu Gleichung (4.46) für die Mischung zwischen zwei Phasen erhält man die atomare Dichte ρ_A aus

$$\rho_A(z) = \xi_a(z) \cdot \rho_A^{P_a} + \xi_b(z) \cdot \rho_A^{P_b} + \xi_c(z) \cdot \rho_A^{P_c}. \quad (4.63)$$

In Abbildung 4.20 b) reicht die Phase P_a bis in einen Bereich der Probentiefe, in dem auch die Phase P_c vorkommt. Damit die Summe $\xi_a + \xi_b + \xi_c$ gleich 1 bleiben kann, können die Gradienten in diesem Fall nicht mehr alle linear verlaufen. Werden jedoch beliebige nicht-lineare Gradienten zugelassen, erhält man zu viele Freiheitsgrade, um anhand der gemessenen Fluoreszenz-Signale vernünftige Aussagen über die Mischung zwischen den Phasen machen zu können. Dieses Problem wird umgangen, indem eine der Phasen (in der Abbildung mit ξ_a gekennzeichnet) mit linearem Gradienten mit der Summe der zwei anderen Phasen vermischt wird (in der Abbildung durch $\xi_b + \xi_c$ ausgedrückt). Mit dem Schema in Abbildung 4.21 wird für ein solches Mischungsmodell die Zuordnung der Mischungsparameter zu der jeweiligen Phasenmischungen gekennzeichnet.

Solange die Vermischungen zwischen erster und zweiter Phase und zwischen zweiter und dritter Phase sich nicht überlappen, entspricht dieses Modell dem des linearen Übergangs zwischen den Phasen. Erst durch die Überlappung treten nicht-lineare Gradienten auf (Abb. 4.20 b)). In Abbildung 4.20 c) ist eine Situation mit noch stärkerer Vermischung von Phase a mit den anderen beiden Phasen b und c abgebildet. Wird der Mischungsparameter β_1 negativ, so dreht sich die Reihenfolge der Phasen a und b plus c um. Ein solcher Fall ist in Abbildung 4.20 d) zu sehen. Wird β_2 negativ, so kehrt sich die Reihenfolge der Phasen b und c um. (Dieser Fall ist nicht abgebildet.)

Die Funktionen $\xi_a(z)$, $\xi_b(z)$ und $\xi_c(z)$ wurden durch zweimaliges anwenden der linearen Mischung nach Abschnitt 4.4.2 analytisch berechnet (siehe dort für die Definitionen der Parameter). Zuerst wird wie zuvor eine Mischung zwischen den Phasen P_b und P_c mit der Funktion $\xi''(z, b_2, M^{P_b}, M^{P_c})$ beschrieben ($b_2 = \tan(\beta_2)/\mu\text{m}$). Dabei muss zwischen den drei Fällen in Abschnitt 4.4.2 unterschieden werden und für ξ'' eine der Gleichungen (4.53), (4.55) oder (4.58) eingesetzt werden. Ohne weitere Mischung mit Phase P_a ist $\xi'' = \xi_c$ und $1 - \xi'' = \xi_b$. Im nächsten Schritt wird die Summe aus Phasen P_b und P_c als *eine* Schicht betrachtet. Eine Mischung von P_a mit der Summe aus Phasen P_b und P_c wird nun ebenfalls durch eine lineare Mischung mit der Funktion $\xi'(z, b_1, M^{P_a}, M^{P_b} + M^{P_c})$ beschrieben ($b_1 = \tan(\beta_1)/\mu\text{m}$), wobei $\xi' = \xi_c + \xi_b$. Die Funktion, die den Verlauf von Phase P_a beschreibt ist dann

$$\xi_a(z) = 1 - \xi'(z). \quad (4.64)$$

Der nicht-lineare Verlauf, der sich aus diesem Mischungsmodell für die Phase P_c ergibt, wird beschrieben durch die Funktion

$$\xi_c(z, b_1, b_2, M^{P_a}, M^{P_b}, M^{P_c}) = \xi'(z, b_1, M^{P_a}, M^{P_b} + M^{P_c}) \cdot \xi''(f(z), b_2, M^{P_b}, M^{P_c}) \quad (4.65)$$

mit

$$f(z) = \int_0^z \xi'(z', b_1, M^{P_a}, M^{P_b} + M^{P_c}) dz'. \quad (4.66)$$

Der ebenfalls nicht-lineare Verlauf des Anteils der Phase P_b ergibt sich aus der Bedingung $\xi_a + \xi_b + \xi_c = 1$ und ist damit

$$\xi_b(z) = 1 - \xi_a(z) - \xi_c(z). \quad (4.67)$$

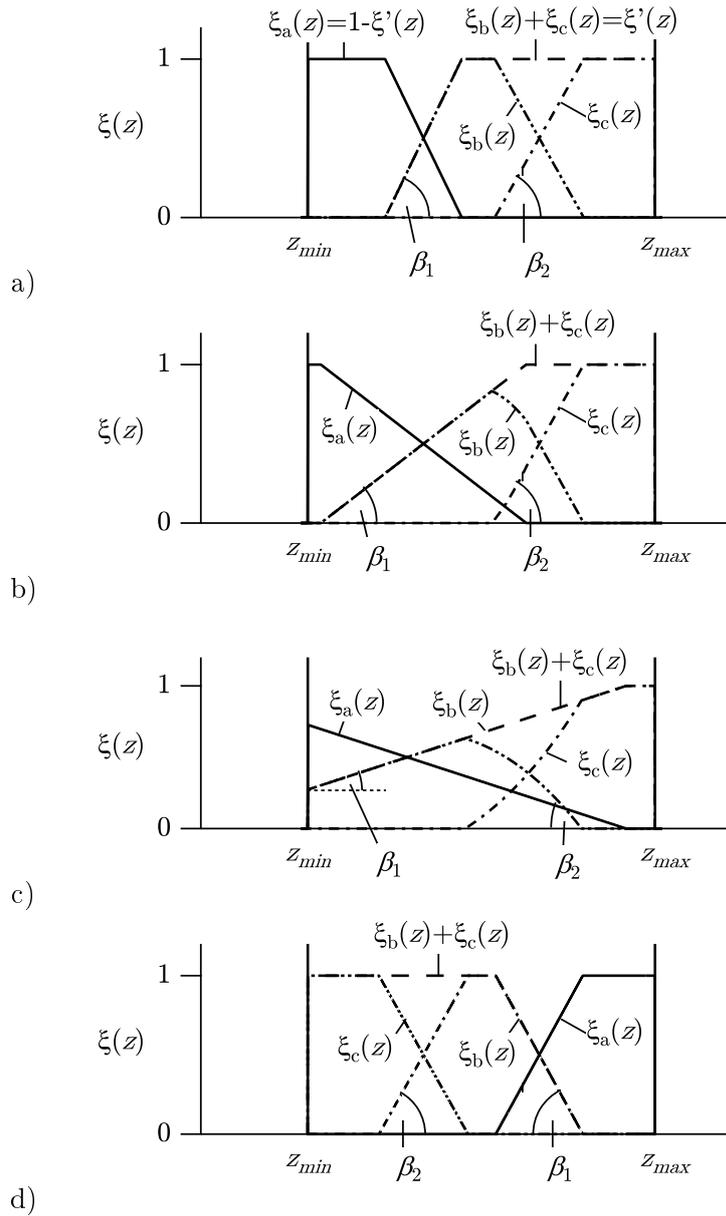


Abbildung 4.20: Veranschaulichung zur Mischung von drei Phasen. $\xi_a(z)$, $\xi_b(z)$ und $\xi_c(z)$ sind Wichtungsfaktoren der Phasen P_a , P_b und P_c , die den Anteil der Phasen in der Schicht in Abhängigkeit der Tiefe z bezeichnen. Zusätzlich sind die Mischungsparameter β_1 und β_2 eingezeichnet. β ist kein Winkel im geometrischen Sinne (siehe Definition in Gl. (4.52)). Die Mischungsparameter sind ein Maß für den Grad der Vermischungen zwischen den Phasen.

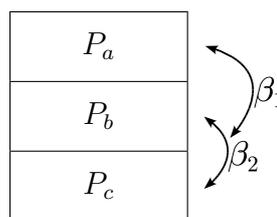


Abbildung 4.21: Veranschaulichung der Bedeutung der Mischungsparameter β_1 und β_2 .

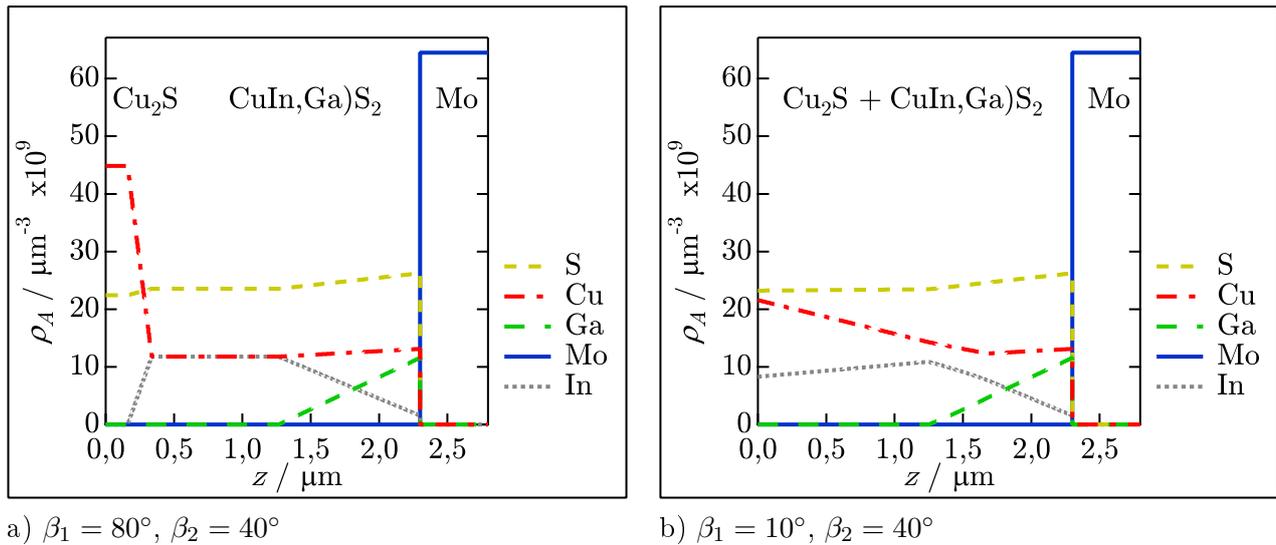


Abbildung 4.22: Tiefenverteilungen von S, Cu, Ga, In und Mo einer Mischung aus Cu_2S (P_a), CuInS_2 (P_b) und CuGaS_2 (P_c) mit verschiedenen Mischungsfaktoren auf einer Mo-Schicht (nach dem Modell aus Abb. 4.20). ρ_A ist die atomare Dichte der Elemente in Abhängigkeit von der Tiefe in der Schicht. z ist der Abstand von der Oberfläche der Schicht. Das Integral der atomaren Dichten ergibt die Anzahl der Atome in der Schicht pro μm^2 . Verwendet wurden die Mengen der Atome für Cu, Ga, In und Mo, die für die in Kapitel 3 in Abschn. 3.7 verwendeten Cu-Ga/In-Vorläuferschichten auf das Substrat aufgetragen wurden mit $[\text{Cu}]:[\text{In}]:[\text{Ga}]=1,5:0,76:0,24$ (siehe Tabelle 3.5). Die Dichten der einzelnen Elemente in den unvermischten Phasen wurden aus den Werten in Tabelle C.2 im Anhang berechnet. Für die Modellierungen der Fluoreszenz-Signale wurden β_1 und β_2 zwischen den Extremwerten von -90° bis $+90^\circ$ variiert. Die Fluoreszenz-Signale, die aus dieser Variation berechnet wurden, sind in Abb. 4.23 zu sehen.

Bei gegebenen Materialmengen M^{P_a} , M^{P_b} und M^{P_c} kann die Mischung von drei Phasen nach diesem Modell also durch zwei Parameter (b_1 und b_2) ausgedrückt werden.

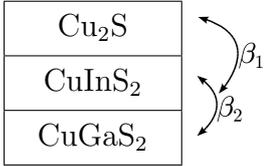
Die Vermischung einer Phase mit der Summe zweier anderer Phasen wird für den Fall eines Schichtsystems aus Cu_2S , CuInS_2 und CuGaS_2 dadurch gerechtfertigt, dass die Mischung aus CuInS_2 und CuGaS_2 als eine Phase betrachtet werden kann, der Mischphase $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$, die sich als Ganzes wiederum mit einer anderen Phase wie z.B. Cu_2S vermischen kann. Dies wird anhand des folgenden Beispiels demonstriert.

Beispiel

Die Mischung von drei Phasen wird anhand des Beispiels einer Schicht aus Cu_2S (P_a), CuInS_2 (P_b) und CuGaS_2 (P_c) demonstriert. Die Phasen CuInS_2 und CuGaS_2 werden mit einem linearen Gradienten miteinander vermischt (repräsentiert durch den Mischungsparameter β_2). Die dadurch entstandene (inhomogene) Mischphase $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ wird dann wiederum linear mit der Cu_2S -Phase gemischt. (Dieses Mischungsmodell wurde in Abb. 4.20 dargestellt.) In Abbildung 4.22 a) und b) werden als konkrete Beispiele die Tiefenverteilungen von S, Cu, Ga, In und Mo für das Schichtsystem $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CuInS}_2/\text{CuGaS}_2$ für zwei verschiedene Mischungszustände gezeigt. Neben dem Gradienten von Ga in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ ist auch der Vermischungsgrad von Cu_2S , das sich aufgrund des Cu und S-Überschusses bildet, von Bedeutung für die Verwendung der $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ -Schicht für Solarzellen. Cu_2S (bzw. CuS) muss nach dem Sulfurierungsprozess entfernt werden (durch KCN-Ätzen) damit die $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ -Schicht zu einer Solarzelle, wie sie in Kapitel 1 schematisch dargestellt wurde, weiterverarbeitet werden kann. Entfernt werden

Tabelle 4.5: Schichtfolgen der Schicht Cu_2S , CuInS_2 und CuGaS_2 für die Extremwerte von β_1 und β_2 von -90° und $+90^\circ$. Für diese Werte von β_1 und β_2 liegt keine Mischung zwischen den Schichten vor.

	Schichtfolge	β_1	β_2
I:	$\text{Cu}_2\text{S} \mid \text{CuInS}_2 \mid \text{CuGaS}_2$	$+90^\circ$	$+90^\circ$
II:	$\text{Cu}_2\text{S} \mid \text{CuGaS}_2 \mid \text{CuInS}_2$	$+90^\circ$	-90°
III:	$\text{CuInS}_2 \mid \text{CuGaS}_2 \mid \text{Cu}_2\text{S}$	-90°	$+90^\circ$
IV:	$\text{CuGaS}_2 \mid \text{CuInS}_2 \mid \text{Cu}_2\text{S}$	-90°	-90°



kann diese Phase nur, wenn sie an der Oberfläche der Schicht vorliegt. Dass Cu_2S sich schon während des Sulfurierungsprozesses an der Oberfläche bildet, wird in Kapitel 5 gezeigt.

Bestimmung der Mischungsparameter

Auch die Mischungsparameter der Mischung von drei Phasen werden durch Modellierungen der Tiefenverteilungen und durch Minimieren der Abweichungen zwischen gerechneten und gemessenen Fluoreszenz-Signalen bestimmt. Dies geschieht analog zu Gleichung (4.62) für die Mischung von zwei Phasen durch Minimieren des Fehlerquadrates

$$\chi^2(\beta_1, \beta_2) = \sum_{Kx} \sum_l \frac{\left(I_{Kx,l}^{\text{gerechnet}}(\beta_1, \beta_2) - I_{Kx,l}^{\text{gemessen}} \right)^2}{s_{Kx,l,\text{Messung}}^2}. \quad (4.68)$$

In Abbildung 4.23 sind die Intensitäten der $K\alpha$ -Signale von Cu, Ga und In zu sehen, die für das Schichtsystem aus dem Drei-Phasen-System $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CuInS}_2/\text{CuGaS}_2$ (siehe Beispiel in Abb. 4.22) mit variierenden Mischungsgraden berechnet wurden. Die Intensitäten der Fluoreszenz-Signale sind im Verhältnis zum Mo- $K\alpha$ -Signal in Form von Höhenlinien in Abhängigkeit der Mischungsparameter β_1 und β_2 dargestellt. Entlang der Linien haben die Intensitäten der Fluoreszenzen einen konstanten Wert. In den vier Eckpunkten des β_1 - β_2 -Feldes, die mit I, II, III und IV markiert sind, liegt keine Mischung der Phasen vor. Die Schichtfolgen der Phase, die den Werten von β_1 und β_2 in den Eckpunkten entsprechen, sind in Tabelle 4.5 wiedergegeben. Zusätzlich zu den gerechneten Fluoreszenz-Signalen sind konkrete Werte der Fluoreszenz-Signale einer Messung an einer Schicht aus Cu_2S , CuInS_2 und CuGaS_2 eingetragen. Diese sind durch die dicken Linien in der Abbildung gekennzeichnet.

Aus den gerechneten und den gemessenen Intensitäten der Fluoreszenz-Signale wurde mit Gleichung (4.68) das Fehlerquadrat als Funktion von β_1 und β_2 berechnet. Durch Minimieren des Fehlerquadrates wurden die Werte $\beta_{1,m}$ und $\beta_{2,m}$ bestimmt, für die gilt: $\chi_{\min}^2 = \chi^2(\beta_{1,m}, \beta_{2,m})$. Das Fehlerquadrat für die Fluoreszenz-Signale aus Abbildung 4.23 ist in Abbildung 4.24 a) in Form von Höhenlinien dargestellt. Der schwarze Punkt markiert das Minimum von χ^2 . Die Mischungsparameter haben an diesem Punkt die Werte $\beta_{1,m} = 90^\circ$ (d.h. keine Mischung zwischen Cu_2S und $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$) und $\beta_{2,m} = 30^\circ$. Die schraffierte Fläche markiert den Konfidenzbereich für $\beta_{1,m}$ und $\beta_{2,m}$, der sich aus der in Abschnitt 4.4.2.4 eingeführten Größe $\Delta\chi^2$ ergibt, die die maximale Änderung von χ_{\min}^2 mit Schwankungen der Messwerte der Fluoreszenz-Signale innerhalb ihrer Standardabweichungen bezeichnet. In Abbildung 4.24 b) sind die Tiefenverteilungen dargestellt, die sich aus den Werten von $\beta_{1,m}$ und $\beta_{2,m}$ für die Schicht aus Cu_2S , CuInS_2 und CuGaS_2 ergeben.

Nach diesem Prinzip wurden die Tiefenverteilungen der Elemente S, Cu, Ga und In während der Sulfurierung einer In-Cu-Ga-Vorläuferschicht bestimmt. Die Ergebnisse werden in Kapitel

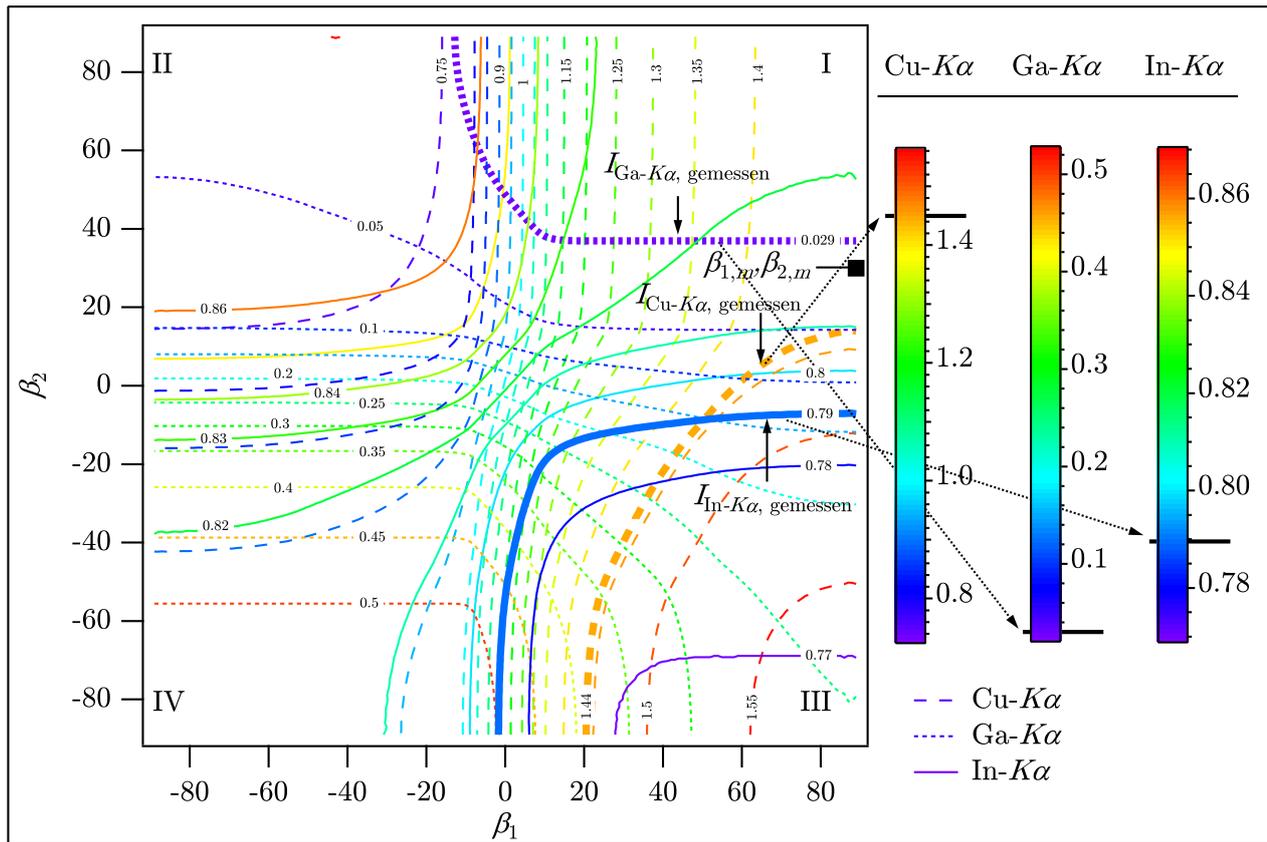


Abbildung 4.23: Gerechnete Intensitäten der $K\alpha$ -Fluoreszenz-Signale (geteilt durch das $\text{Mo-}K\alpha$ -Signal) von Cu, Ga und In für eine Mischung der drei Phasen Cu_2S , CuInS_2 und CuGaS_2 (auf einer Mo-Schicht) nach dem Modell aus Abbildung 4.20. Die Linien laufen entlang konstanter Intensitäten für die Signale $\text{Cu-}K\alpha$, $\text{Ga-}K\alpha$ und $\text{In-}K\alpha$. Die Tiefenverteilungen der Elemente, aus denen die Fluoreszenz-Signale berechnet wurden, sind für jeweils zwei Werte von β_1 und β_2 in Abbildung 4.22 dargestellt. Ein- und Ausfallwinkel für die Rechnungen waren $\theta = 3, 7^\circ$. Unter diesem Winkel wurden die EDXRD- und XRF-Messungen durchgeführt (siehe Kapitel 2). Zusätzlich sind Werte einer Messung an einer Schicht aus Cu_2S , CuInS_2 und CuGaS_2 eingetragen (dicke Linien).

5 zeigt. Wie für den eindimensionalen Fall (mit *einem* Mischungsparameter) wurde für die Modellierungen $I_{Kx,l}^{\text{gerechnet}}$ aus der Summe aus einfacher und zweifacher Fluoreszenz berechnet (siehe Abschn. 4.3.1 und 4.3.2). Die berechneten Intensitäten wurden zusätzlich mit einem energieabhängigen Korrekturfaktor gewichtet, der die Detektor-Effizienz und andere Korrekturen berücksichtigt, die durch die Rechnungen nicht erfasst werden (siehe Anhang A.3.3).

Fazit: Eine Bestimmung der Schichtfolge der in der Probe vorliegenden Phasen ist anhand der Messungen von Fluoreszenz-Signalen unter festem Ein- und Ausfallwinkel für eine Schicht aus Cu_2S , CuInS_2 und CuGaS_2 möglich. Der Grad der Vermischung lässt sich unter der Annahme eines einfachen Mischungsmodells berechnen. Die Zuverlässigkeit des Ergebnisses hängt von der Gültigkeit des Modells und der Genauigkeit der Messung, bzw. der daraus resultierenden Größe des Konfidenzbereiches ab. In Kapitel 5 werden Ergebnisse von Modellierungen der Tiefenverteilungen gezeigt, die sich während der Syntheseprozesse aus Kapitel 3 ausbilden.

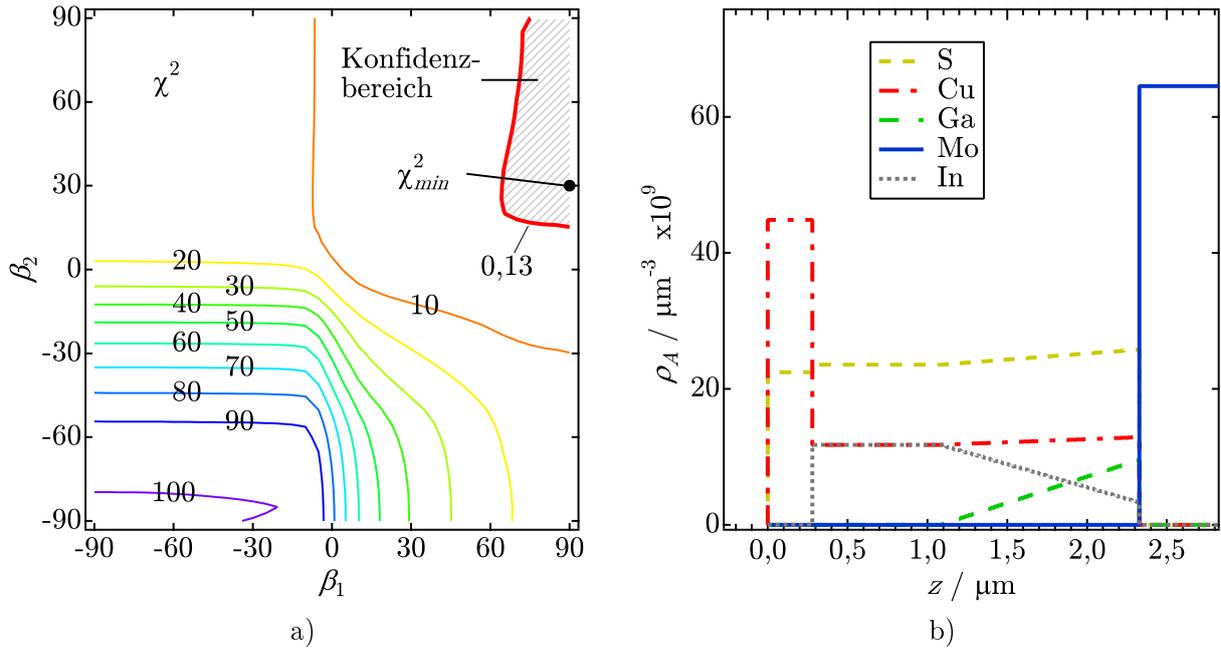


Abbildung 4.24: a) Das Fehlerquadrat $\chi^2(\beta_1, \beta_2)$ aufgetragen als Höhenlinien. Die Werte wurden für das Beispiel aus Abbildung 4.22 und 4.23 berechnet. Der schwarze Punkt markiert das Minimum von χ^2 bei $\beta_{1,m} = 90^\circ$ und $\beta_{2,m} = 90^\circ$. Die schraffierte Fläche markiert den Konfidenzbereich. b) Tiefenverteilungen von S, Cu, Ga, In und Mo, die sich aus den Werten von $\beta_{1,m}$ und $\beta_{2,m}$ für das Phasensystem $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CuInS}_2/\text{CuGaS}_2$ ergeben. Eine Beschreibung der Tiefenverteilungen ist im Text zu Abbildung 4.22 gegeben.

4.4.3 Einfluss von unebenen Grenzflächen auf die Fluoreszenz-Signale

In der bisherigen Betrachtung zur Berechnung der Fluoreszenz-Intensitäten wurde davon ausgegangen, dass sich die Inhomogenität der Gesamtschicht auf eine Variation der Zusammensetzung der Schicht in z -Richtung beschränkt. In diesem Abschnitt wird untersucht, welchen Einfluss der Übergang von planparallelen zu nicht-planparallelen Grenzflächen auf die Intensität der Fluoreszenz-Signale hat. Der Einfluss wird hier anhand einer Schichtfolge aus Cu und CuIn_2 dargestellt und berechnet. Diese Phasen bilden sich in Cu, In-Vorläuferschichten aus, die für die Prozesse in Kapitel 3 und 5 verwendet wurden.

Um den Effekt einer unebenen Grenzfläche zwischen zwei Teilschichten quantitativ untersuchen zu können, wird eine Grenzfläche betrachtet, die durch eine periodische Funktion aus zusammengefügtten Halbkreisen beschrieben werden kann. Das hierfür verwendete Modell ist als Querschnitt in Abbildung 4.25 a) dargestellt.

Die gezeigte Linie der Grenzfläche setzt sich zusammen aus Halbkreisen mit Radius r (hier $r = 0,25 \mu\text{m}$). Ein einfallender Photonenstrahl durchfliegt aufgrund des flachen Einfallwinkels ($\theta = 3,7^\circ$) und der periodischen Form der Grenzfläche abwechselnd die obere und die untere Schicht (Cu und CuIn_2). Die Längen der einzelnen Teilstrecken durch die Schichten wurden anhand der vorgegebenen Geometrie analytisch berechnet.

Die Teilstrecken des einlaufenden Photons hängen davon ab, an welcher Stelle in x -Richtung das einlaufende Photon auftrifft. In Abbildung 4.25 b) und c) sind die atomaren Dichten der Elemente Cu, In und Mo aufgetragen, die ein Photon entlang der Wege 1 und 2 durchquert, die in Abbildung 4.25 a) eingezeichnet sind.

Der Satz von Teilstrecken für die auslaufende Strahlung ändert sich mit dem Auftreffort und der Eindringtiefe. Um nun das Gesamtsignal der Schicht zu erhalten, muss über die un-

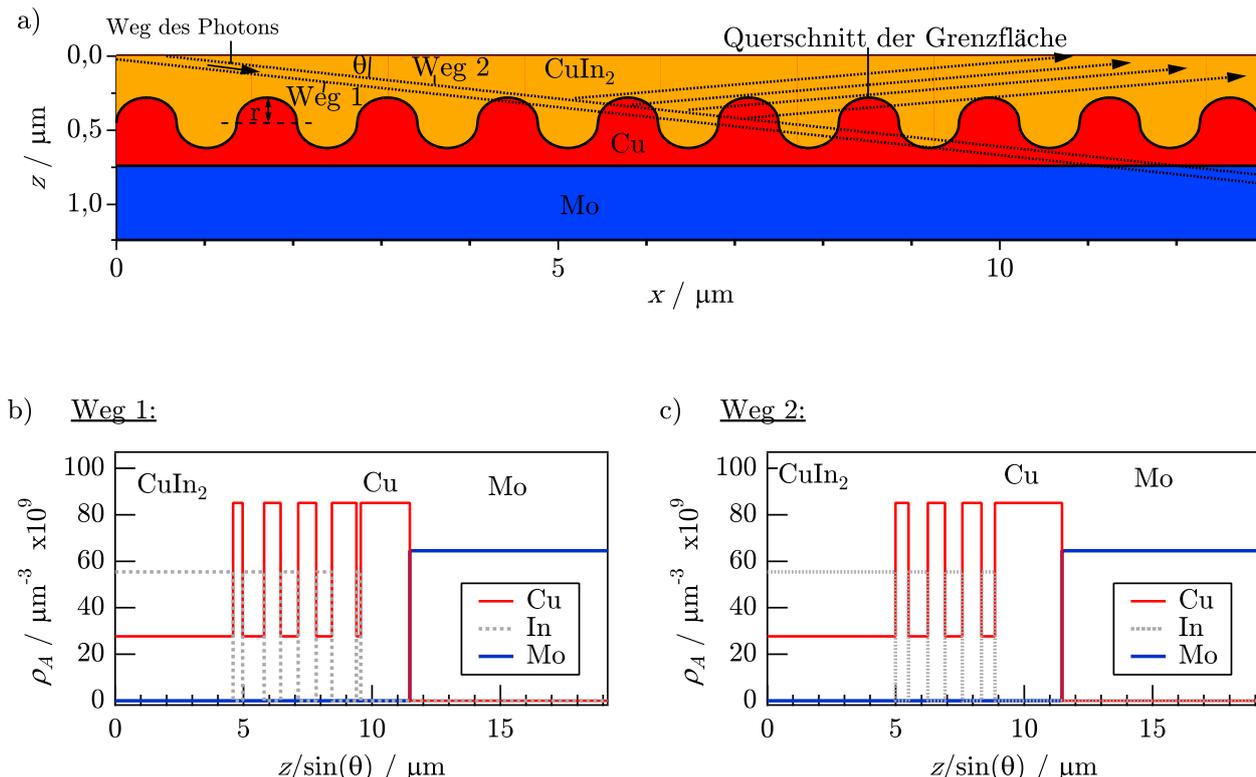


Abbildung 4.25: a) Schichtsystem bestehend aus Mo, Cu und CuIn₂ mit nicht planparalleler Grenzfläche zwischen der Cu und der CuIn₂-Schicht. Eingezeichnet sind zwei Photonenwege mit unterschiedlichem Auftreffpunkt auf die Probe. b) und c) Berechnete atomare Dichten der Elemente Mo, Cu und In in Abhängigkeit von der Strecke, die ein Photon auf Weg 1, bzw. Weg 2 durch das Schichtsystem aus Abbildung a) zurückgelegt hat. Das Integral der atomaren Dichten ergibt die Anzahl der Atome in der Schicht pro μm^2 . Verwendet wurden die Mengen der Atome für Cu, In und Mo, die für die in Kapitel 3 in Abschn. 3.5 verwendeten Cu/In-Vorläuferschichten auf das Substrat aufgetragen wurden (siehe Tabelle 3.1). Die Dichten der einzelnen Elemente in den unvermischten Phasen wurden aus den Werten in Tabelle C.2 berechnet.

terschiedlichen Auftreffpunkte in x -Richtung wie auch über die Eindringtiefe integriert werden, mit denen sich der Satz von Teilstrecken ändert, den die einlaufende und auslaufende Strahlung zurücklegt. Das Verfahren aus den Abschnitten 4.3.1 und 4.3.2 wurde dafür angepasst.

Es wird nun untersucht, in wie weit Informationen über die Form der Grenzflächen anhand der Fluoreszenz-Signale zugänglich sind. Zu diesem Zweck wird die Form der Grenzfläche variiert, indem die in Abbildung 4.25 a) dargestellte Linie einerseits durch den Radius r variiert wird und andererseits durch eine Streckung, bzw. Stauchung der Linie in x -Richtung um einen Faktor s variiert wird. In den Abbildungen 4.26 a) bis d) ist der Effekt der Parameter r und s auf die Form der Linie graphisch dargestellt.

Im Grenzfall $r \rightarrow 0$ wird die Grenzfläche zu einer planparallelen Grenzfläche. Der Grenzfall $s \rightarrow 0$ führt zur Aufhebung der lateralen Inhomogenität der Schicht und es bleibt nur die Inhomogenität in z -Richtung. Die atomaren Dichten aus Abbildung 4.25 b) und c) gehen dann über zu denen in Abbildung 4.27 und die Abhängigkeit vom Auftreffpunkt verschwindet.

Zur quantitativen Bestimmung des Einflusses der Parameter r und s auf das Fluoreszenz-Signal $K\alpha$ von Kupfer wurden die gerechneten Fluoreszenz-Intensitäten für ein Schichtsystem CuIn₂|Cu|Mo mit nicht-planparalleler Grenzfläche ins Verhältnis gesetzt zu der Fluoreszenz-Intensität für dasselbe Schichtsystem mit planparalleler (*glatter*) Grenzfläche: $I_{K\alpha,\text{Cu}}/I_{K\alpha,\text{Cu,glatt}}$. Das heißt, für $r = 0$ - was ja einer planparallelen Grenzfläche entspricht

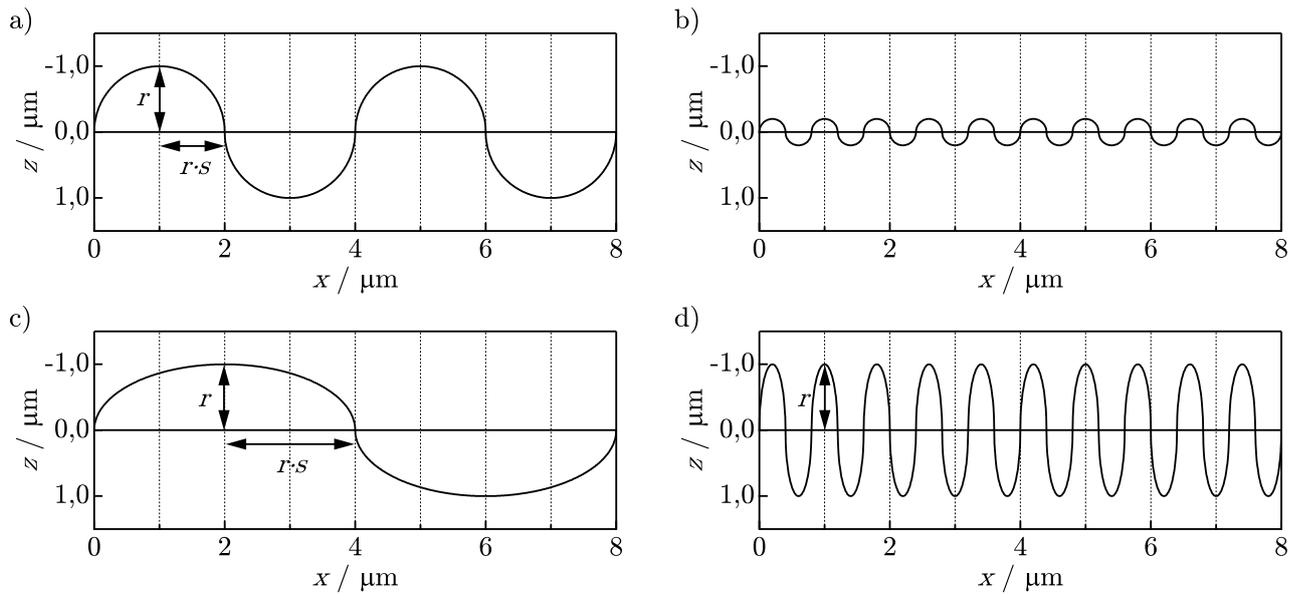


Abbildung 4.26: Variation der Form der Grenzfläche durch die Parameter r und s : a) $r = 1 \mu\text{m}$, $s = 1$; b) $r = 0,2 \mu\text{m}$, $s = 1$; c) $r = 1 \mu\text{m}$, $s = 2$; d) $r = 1 \mu\text{m}$, $s = 0,2$.

- ist das Verhältnis gleich Eins. In Abbildung 4.28 ist die Abhängigkeit dieser Größe von r und die Abhängigkeit von s dargestellt. Während in Abbildung a) eine deutliche Abhängigkeit des Fluoreszenz-Signals von r zu sehen ist, ist in Abbildung b) die Variation von $I_{K\alpha, \text{Cu}}/I_{K\alpha, \text{Cu, glatt}}$ bei Änderung von s in einem Bereich von 0,1 und 4 sehr gering: Für $r = 0,28 \mu\text{m}$ liegt die relative Differenz zwischen dem Wert für $s = 0,1$ und dem für $s = 4$ bei 0,006. Der Grund für letzteres ist der, dass die Abhängigkeit des Signals vom Auftreffpunkt des Photons für große s zwar deutlich zunimmt, bildet man jedoch den Durchschnitt über viele verschiedene Auftreffpunkte, so heben sich die Unterschiede größtenteils gegenseitig wieder auf. Die Abhängigkeit des In- $K\alpha$ -Signals von s ist noch geringer als die des Cu- $K\alpha$ -Signals, da das In- $K\alpha$ -Signal durch Cu weniger abgeschwächt wird als das Cu- $K\alpha$ -Signal durch In (siehe dazu die Darstellung der Wirkungsquerschnitte in Abbildung 4.3).

Wegen der schwachen Abhängigkeit der Fluoreszenz-Signale von der Streckung der Rauigkeit (s), wird für die Modellierung der Fluoreszenz-Messungen nur eine Abhängigkeit der Intensität-

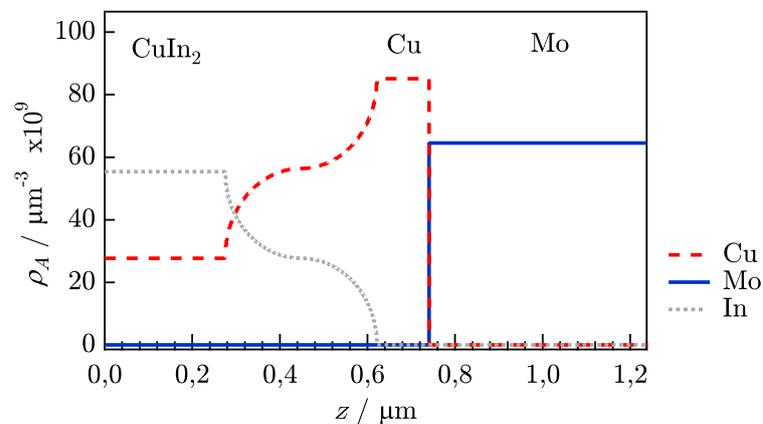


Abbildung 4.27: Berechnete atomare Dichten ρ_A der Elemente Mo, Cu und In in Abhängigkeit von der Strecke für den Grenzfall $s \rightarrow 0$ ($r = 0,15 \mu\text{m}$).

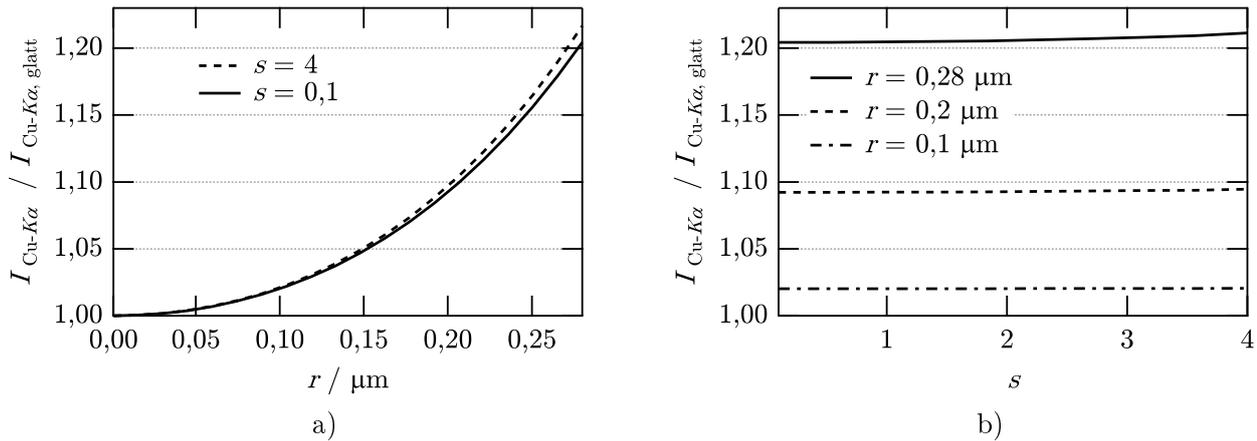


Abbildung 4.28: Abhängigkeit der Größe $I_{K\alpha\text{Cu}}/I_{K\alpha\text{Cu,glatt}}$ von den Parametern r (Tiefe der Rauigkeit) und s (Streckung der Rauigkeit). Der Wert $r = 0,28 \mu\text{m}$ entspricht der Schichtdicke der Cu-Schicht.

ten der Fluoreszenz-Signale von Inhomogenitäten der Proben in z -Richtung berücksichtigt. Der Grenzfall $s \rightarrow 0$ entspricht einer Vermischung der Phasen. Es wird nun noch untersucht, ob die Form des Übergangs, wie sie in Abbildung 4.27 zu sehen ist, anhand der gemessenen Signale unterscheidbar ist von einem linearen Übergang, der zuvor in 4.4.2 für einen linearen Übergang behandelt wurde. Dazu wurden einerseits die Fluoreszenz-Signale aus den Tiefenverteilungen der Elemente mit einem Übergangsbereich der Form aus Abbildung 4.27 in Abhängigkeit vom Parameter r berechnet. Andererseits wurden die Signale aus Tiefenverteilungen mit einem linearen Übergang in Abhängigkeit vom Parameter b (siehe Abschnitt 4.4.2) berechnet. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Abbildung 4.29 abgebildet. Trägt man die Intensitäten aus dem Modell des linearen Übergangs gegen $1/b$ auf, so sieht man bei geeigneter Wahl der Achsenskala, dass die Intensitäten aus beiden Modellen in guter Näherung den gleichen Verlauf haben. Die maximale Abweichung beträgt 0,3%. (Für andere Paare von Phasen als den hier betrachteten (Cu und CuIn_2) hat die maximale Abweichung die gleiche Größenordnung.)

Fazit: Anhand der gemessenen Intensitäten kann nicht zwischen den beiden hier betrachteten Modellen (Modell mit rauer Grenzfläche und Modell mit linearer Mischung) des Übergangs zwischen zwei Phasen unterschieden werden. Für die Berechnungen der Fluoreszenz-Signale wird daher nur das Modell des linearen Übergangs aus Abschnitt 4.4.2 verwendet.

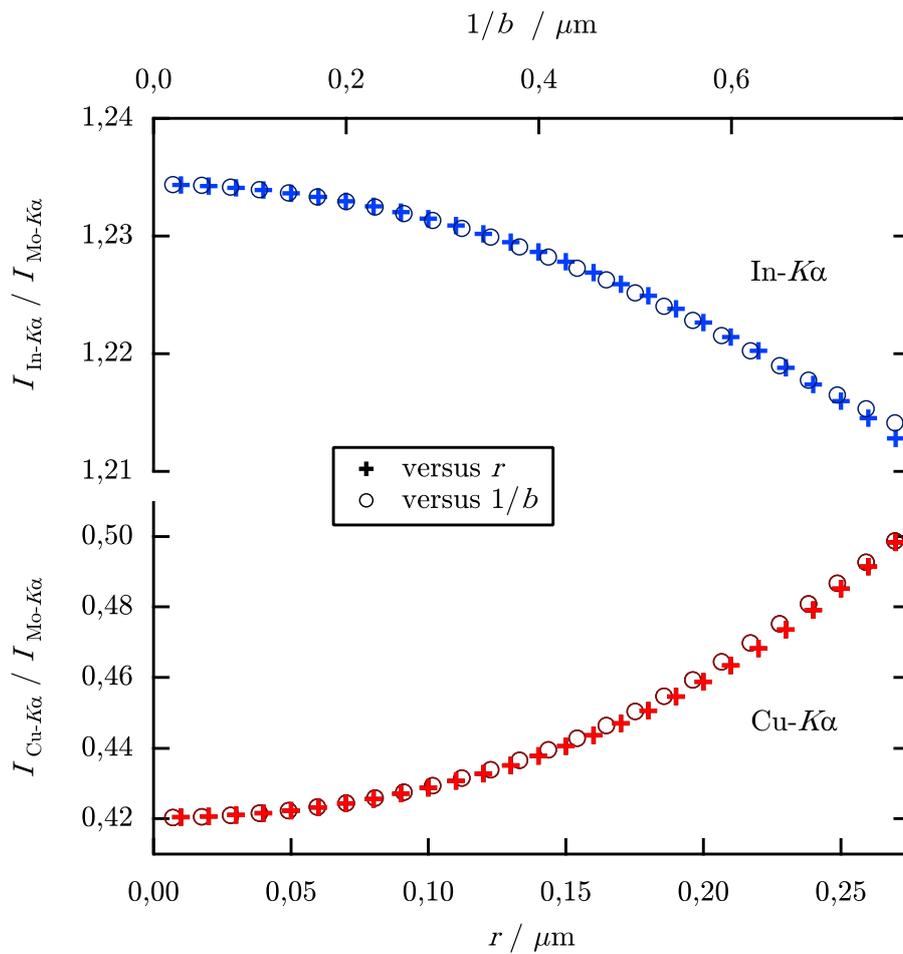


Abbildung 4.29: Vergleich zwischen der Abhängigkeit der Intensitäten der Fluoreszenz-Signale von r nach dem Modell mit rauher Grenzfläche und der Abhängigkeit der Intensitäten der Fluoreszenz-Signale von $1/b$ nach dem Modell mit linearer Mischung für die Schichtfolge $\text{CuIn}_2/\text{Cu}/\text{Mo}$.

Kapitel 5

Modellierung von Tiefenverteilungen während der $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ -Synthese

In diesem Kapitel werden Tiefenverteilungen von Elementen in-situ während der Synthese von CuInS_2 und $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ bestimmt. Um tiefenaufgelöste Informationen über die Verteilungen der Elemente während der Prozesse zu erhalten, wurden zusätzlich zu den Bragg-Reflexen (Kapitel 3) Röntgenfluoreszenz-Signale der Elemente Cu, Ga, In und Mo in-situ gemessen. Diese Messungen wurden zeitgleich zu den Messungen der Bragg-Reflexe mit dem in Kapitel 2 gezeigtem Messaufbau durchgeführt. Die Intensitäten der gemessenen Fluoreszenz-Signale wurden mit gerechneten Fluoreszenz-Signalen durch Variation der Tiefenverteilungen der Elemente in den Schichten angenähert. Dazu wurden die Fluoreszenz-Signale einer vorgegebenen Tiefenverteilung der Elemente in der Schicht, wie in Kapitel 4 beschrieben, berechnet und die Tiefenverteilungen nach dem Modell in 4.4.2 modelliert. Für die Berechnung der Fluoreszenz-Signale wurde die einfache und zweifache Fluoreszenz berechnet (wie in Abschn. 4.3.1 und 4.3.2 beschrieben).

In Abschnitt 5.1 werden zunächst Ergebnisse von Modellierungen von Tiefenverteilungen während der CuInS_2 -Synthese gezeigt. Die Ergebnisse zeigen, dass mit der Modellierungsmethode aus Kapitel 4 gemessene Fluoreszenz-Signale den gerechneten Signalen gut angenähert werden können. Die Tiefenverteilungen der Elemente Cu, In und S, die für verschiedene Zeitpunkte des CuInS_2 -Syntheseprozesses durch die Modellierung in-situ bestimmt wurden, entsprechen qualitativ den Schichtbildungen während der CuInS_2 -Synthese, die von anderen Autoren durch ex-situ Messungen durch Scanning Auger Microscopy bestimmt wurden [Calvo-Barrio et al., 2001]. Deren Ergebnis konnte durch die Auswertung von in-situ EDXRD- und XRF-Messungen mit der in dieser Arbeit entwickelten Modellierungsmethode bestätigt werden.

Der Hauptfokus in dieser Arbeit liegt auf der Synthese von $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ -Schichten mit Galliumgradienten in Abhängigkeit von der Schichttiefe. In Abschnitt 5.2 werden Ergebnisse von Modellierungen der Tiefenverteilungen durch gemessene Fluoreszenz-Signale während der Synthese einer $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ -Schicht gezeigt. Dadurch kann die Ausbildung eines Galliumgradienten schon während der $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ -Bildung beobachtet werden.

5.1 Tiefenverteilungen während der CuInS_2 -Synthese

Hier werden die Ergebnisse der Modellierung der Tiefenverteilungen von S, Cu und In während der Sulfurisierung einer Cu-In-Vorläuferschicht dargestellt. Die Vorläuferschicht wurde wie in Kapitel 3, Abschnitt 3.3 beschrieben im Verhältnis $[\text{Cu}]:[\text{In}]=1,5$ aufgetragen. Die aufgetragenen Materialmengen sind in Tabelle 3.1, Seite 30 angegeben. Die Phasenbildung des hier untersuch-

ten Sulfurierungsprozesses wurde in Abschnitt 3.5.1 in Abbildung 3.4 dargestellt. Die in dieser Abbildung markierten Zeitpunkte werden hier durch die Modellierung der Tiefenverteilungen weiter analysiert. Die folgenden Phasen wurden für diese Zeitpunkte beobachtet (angegeben sind zusätzlich zu den Phasen die Substrattemperaturen):

$t_1 = 4$ min:	310 K,	CuIn ₂ , Cu
$t_2 = 11$ min:	430 K,	Cu ₁₁ In ₉ , Cu
$t_3 = 22$ min:	620 K,	CuInS ₂ , Cu ₁₆ In ₉
$t_4 = 38$ min:	820 K,	CuInS ₂ , Cu ₇ In ₃
$t_5 = 42$ min:	820 K,	Cu ₂ S, CuInS ₂
$t_6 = 78$ min:	470 K,	CuS, CuInS ₂

Zunächst wurden die Intensitäten der Fluoreszenz-Signale Cu- $K\alpha$ und In- $K\alpha$ für Schichtanordnungen berechnet, bei denen die Phasen in diskreten, planparallelen Teilschichten angeordnet sind, das heißt ohne Mischung zwischen den Phasen. Da zu jedem Zeitpunkt zusätzlich zur Mo-Phase des Rückkontaktes jeweils zwei verschiedene Phasen vorliegen, gibt es jeweils zwei verschiedene mögliche Schichtfolgen (z.B. Cu|CuIn₂ und CuIn₂|Cu). Die Intensitäten der Fluoreszenz-Signale Cu- $K\alpha$ und In- $K\alpha$ wurden zu jedem Zeitpunkt für die beiden jeweils möglichen Schichtfolgen berechnet. Anschließend wurde für jede Schichtfolge das Fehlerquadrat χ^2 bestimmt, das ein Maß für die Abweichung der berechneten Werte zu den gemessenen Werten ist (siehe Abschn. 4.4.2.3). In Abbildung 5.1 ist für jeden Zeitpunkt die Schichtfolge der Phasen abgebildet, die zu dem geringsten Fehlerquadrat geführt hat. Die Werte von Cu- $K\alpha$ und In- $K\alpha$ der Rechnungen für diese Schichtfolgen sind in Abbildung 5.2 a) zusammen mit den Messwerten im Verhältnis zur Intensität des Mo- $K\alpha$ -Signals dargestellt. Dort sind die gemessenen Fluoreszenz-Signale, die während des Sulfurierungsprozesses gemessen wurden, gegenüber der Prozesszeit aufgetragen (als Punkte). Für die in den Graphen markierten Zeitintervalle wurden die Mittelwerte der gemessenen Fluoreszenz-Signale gebildet. Diese Mittelwerte sind zusammen mit der Standardabweichung der Werte (dargestellt als Fehlerbalken) in den Graphen als horizontale Linien eingezeichnet. (Zur Bestimmung der Standardabweichung siehe Abschn. A.2.3 im Anhang.) Die gerechneten Fluoreszenz-Signale sind als Kreuze in den Graphen eingezeichnet.

Zum Vergleich wurden auch die Intensitäten der Fluoreszenz-Signale aus Tiefenverteilungen berechnet, in denen die Reihenfolge der Phasen in Abbildung 5.1 oberhalb der Mo-Schicht umgekehrt wurde. Zum Vergleich sind diese Intensitäten in Abbildung 5.2 b) zusammen mit den gemessenen Intensitäten der Fluoreszenz-Signale dargestellt. Zu sehen ist hier, dass bei Umkehr der Schichtfolgen aus Abbildung 5.1 die gerechneten Fluoreszenz-Signale sehr viel stärker von den gemessenen Werten abweichen, als für den Fall in Abbildung 5.2 a).

Im nächsten Abschnitt wird betrachtet, inwieweit die noch bestehenden Differenzen zwischen den Intensitäten der gerechneten und gemessenen Fluoreszenz-Signale aus Abbildung 5.2 a) durch eine Vermischung der Phasen mit linearem Gradienten nach dem Modell aus Abschnitt 4.4.2 in Kapitel 4 zwischen den Phasen erklärt werden können.

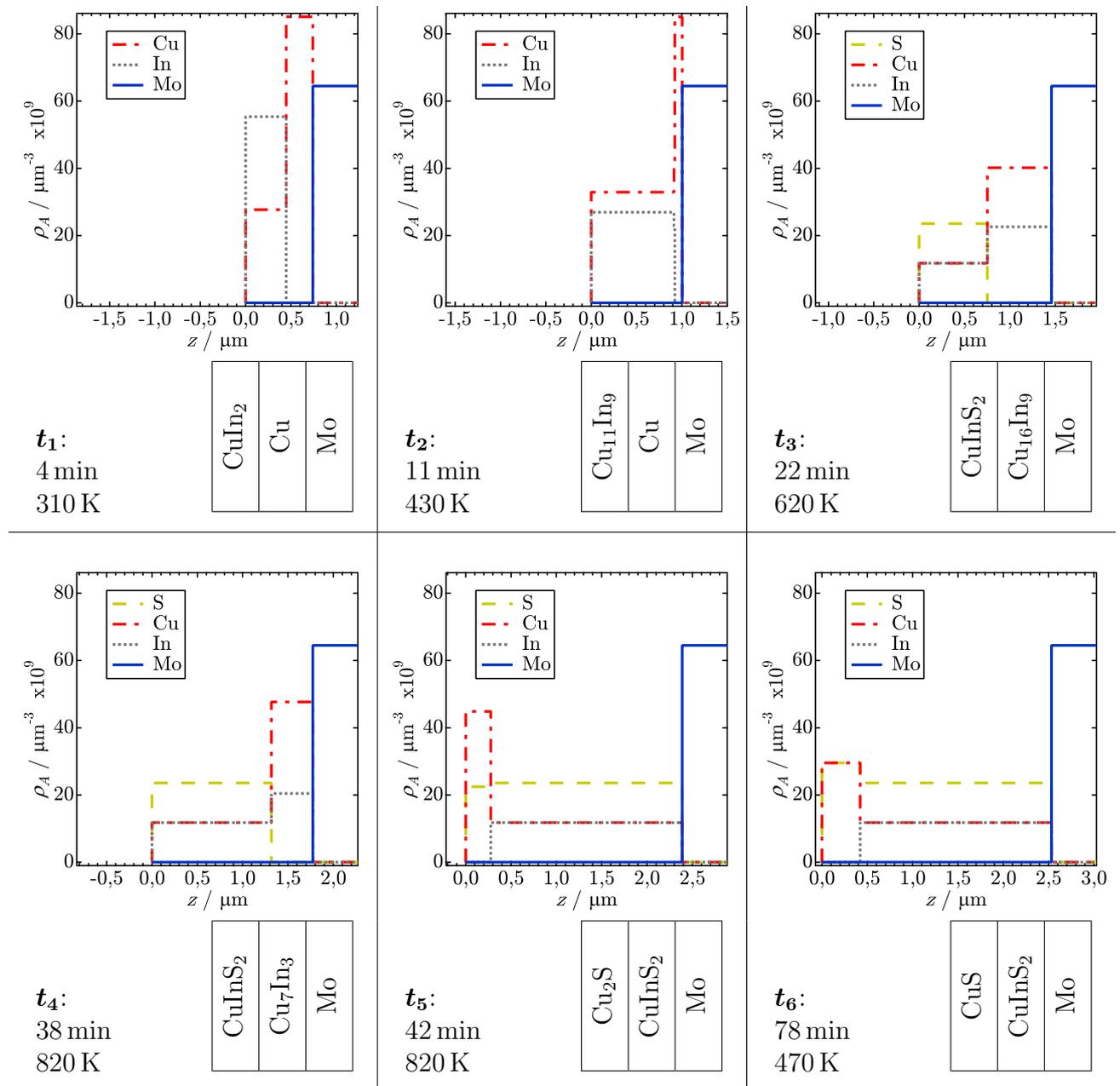
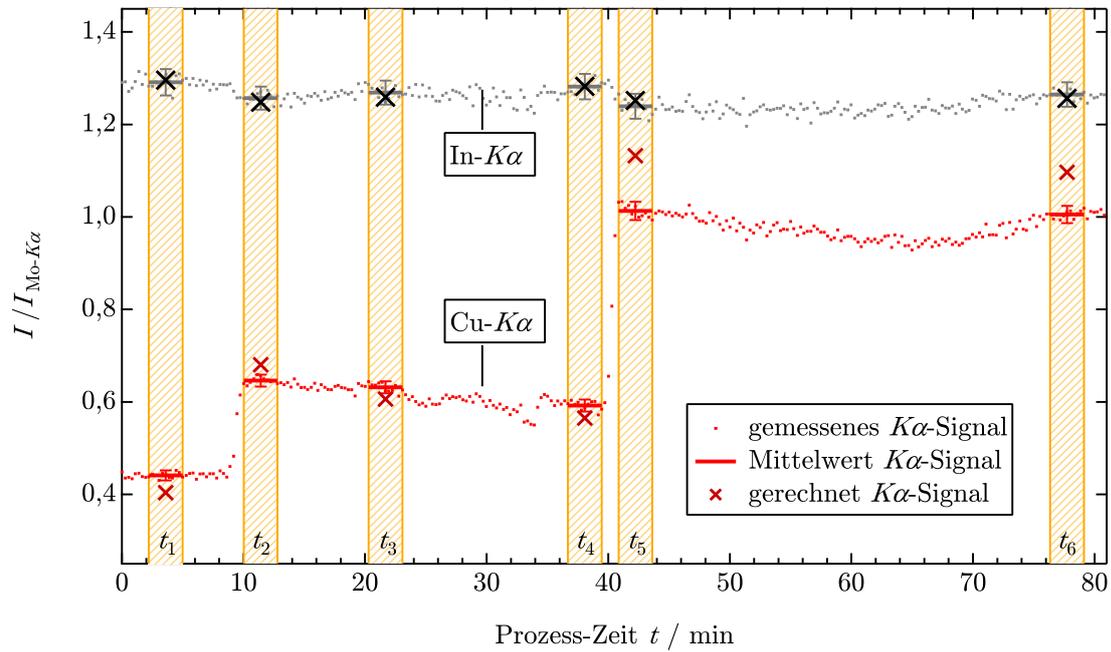
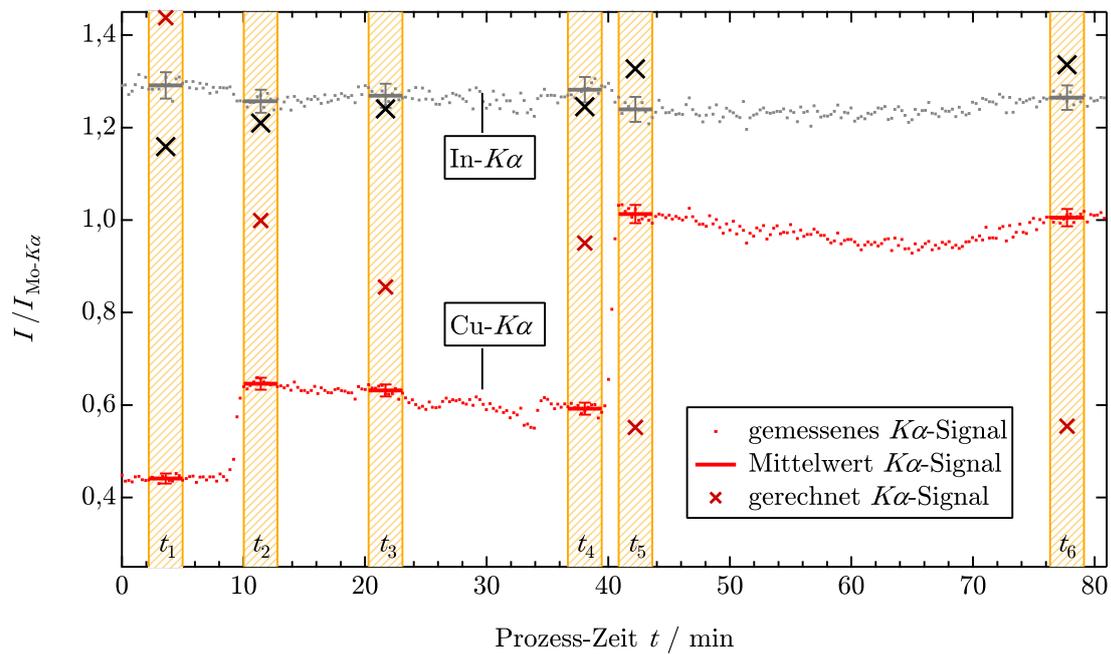


Abbildung 5.1: Tiefenverteilungen diskreter, planparalleler Teilschichten ohne Mischung zwischen den Phasen ($\beta = 90^\circ$), die während eines Sulfurierungsprozesses von Cu/In-Vorläuferschichten mit verzögertem Schwefelangebot durch in-situ EDXRD-Messungen beobachtet wurden. Für die Berechnung der Schichtdicken wurden die in Tabelle 3.1 angegebenen Materialmengen und die in Tabelle C.2 in Anhang C angegebenen Dichten der Phasen verwendet.



a)



b)

Abbildung 5.2: Intensitäten der Fluoreszenz-Signale, die während eines Sulfurisierungsprozesses von Cu/In -Vorläuferschichten mit verzögertem Schwefelangebot gemessen wurden. Zusätzlich sind in a) gerechnete Werte der Fluoreszenz-Signale eingetragen, die aus den Tiefenverteilungen aus Abb. 5.1 berechnet wurden. Die gerechneten Werte der Fluoreszenz-Signale in b) wurden aus Tiefenverteilungen berechnet, in denen die Reihenfolgen der Phasen aus Abb. 5.1 oberhalb der Mo-Schicht umgekehrt wurden. ($\beta = -90^\circ$).

5.1.1 Einfluss der Mischung der Phasen auf die Fluoreszenz-Signale

In diesem Abschnitt wird für die Berechnung der Fluoreszenz-Signale eine Mischung zwischen den Phasen mit einem linearen Gradienten der Elemente nach dem Modell aus Abschnitt 4.4.2 zugelassen. Die Fluoreszenz-Signale wurden in Abhängigkeit von dem dort eingeführten Mischungsparameter β berechnet sowie das Fehlerquadrat $\chi^2(\beta)$ bestimmt, das ein Maß für die Abweichung der gerechneten Fluoreszenz-Signale von den Messwerten ist (siehe ebenfalls Abschn. 4.4.2). Der Wert $\beta = 90^\circ$ entspricht dem Fall ohne Mischung mit den Schichtfolgen aus dem vorherigen Abschnitt in Abbildung 5.2. $\beta = -90^\circ$ entspricht der umgekehrten Schichtfolge. Je näher der Wert von β bei Null liegt, desto kleiner ist der Gradient der Phasen in der Schicht, d. h. desto größer ist die Mischung zwischen den Phasen.

In Abbildung 5.3 sind die Ergebnisse der Modellierung für die sechs Zeitintervalle abgebildet. In den Graphen auf der linken Seite von Abbildung 5.3 sind die Intensitäten der gerechneten Fluoreszenz-Signale (im Verhältnis zum Mo- $K\alpha$ -Signal) in Abhängigkeit vom Parameter β abgebildet. Zusätzlich sind die gemessenen Fluoreszenz-Signale eingezeichnet (gestrichelte Linien). Die Messwerte sind die gleichen, die in Abbildung 5.2 für die jeweiligen Zeitintervalle (t_1 bis t_6) abgebildet sind. In der Mitte des Graphen ist das Fehlerquadrat, das sich aus den Abweichungen der gerechneten Fluoreszenz-Signale in den linken Graphen von den Messwerten ergibt, gegenüber β aufgetragen. Mit β_m ist die Lage des Minimums von χ^2 eingezeichnet ($\chi_{min}^2 = \chi^2(\beta_m)$). Aus den Fehlergrenzen der Messwerte der Fluoreszenz-Signale ergibt sich ein Konfidenzbereich für β_m (siehe dazu Abschn. 4.4.2.4). Dieser Bereich ist in den mittleren Graphen schraffiert.

In den Graphen auf der rechten Seite sind die Tiefenverteilungen der atomaren Dichten der Elemente S, Cu, Mo und In in Abhängigkeit von der Schichttiefe aufgetragen, die den Mittelwerten des Mischungsparameters β im Konfidenzbereich entsprechen. Der Punkt $z = 0$ entspricht der Oberfläche der Probe. Die Verteilung des Mo (Rückkontakt) wurde nicht variiert, da während des Sulfurisierungsprozesses keine Änderung der Mo-Phase beobachtet werden konnte und keine Mo-haltige Phase außer der reinen Mo-Phase beobachtet wurde.

Tabelle 5.1: Konfidenzbereich des Mischungsparameters β_m und das Minimum des Fehlerquadrates χ_{min}^2 zu Abb. 5.3 .

Zeitpunkt	β_m	χ_{min}^2
t_1	52 .. 90	0,038
t_2	58 .. 90	0,038
t_3	28 .. 90	0,003
t_4	16 .. 90	< 0,001
t_5	21 .. 53	0,006
t_6	26 .. 58	< 0,001

In Tabelle 5.1 sind für jeden Zeitpunkt (t_1 bis t_6) die Substrattemperatur, die durch energiedispersive Röntgenbeugung beobachteten Phasen sowie der Konfidenzbereich des Mischungsparameters und das minimale Fehlerquadrat χ_{min}^2 aufgelistet. In Abbildung 5.4 sind die gerechneten Fluoreszenz-Signale für die in den Abbildungen 5.3 gezeigten Tiefenverteilungen zusammen mit den Messwerten abgebildet.

5.1.2 Diskussion der Ergebnisse

Der Vergleich zwischen den gerechneten und gemessenen Fluoreszenz-Signalen für die verschiedenen Schichtfolgen zeigt, dass zu jedem der betrachteten Zeitpunkte des Sulfurisierungsprozesses der Cu/In-Vorläuferschicht die gerechneten Fluoreszenz-Signale für eine der möglichen

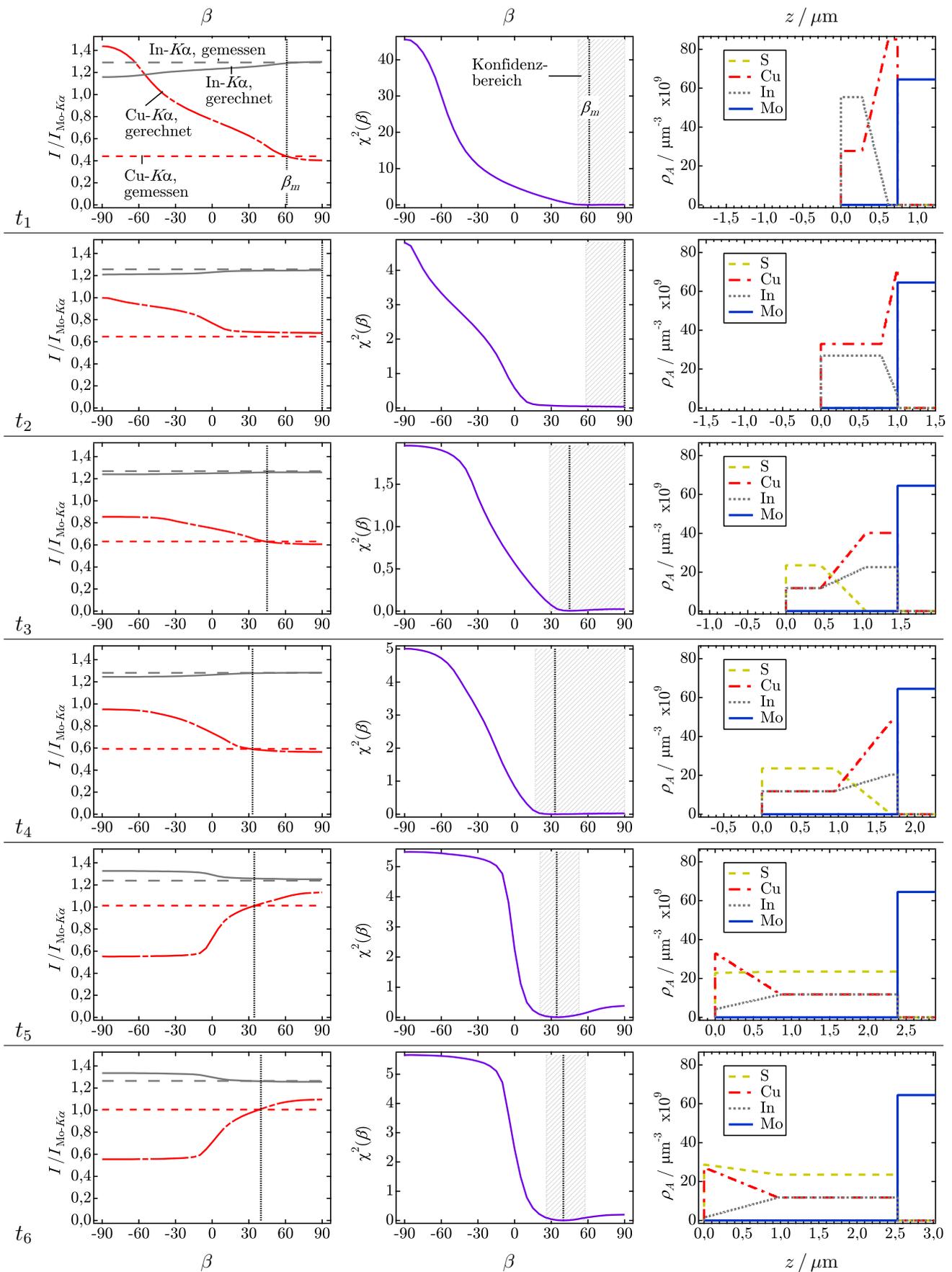


Abbildung 5.3: Ergebnisse der Modellierung der Tiefenverteilungen während der Sulfurierung einer Cu/In-Vorläuferschicht. Eine Beschreibung findet sich im Text.

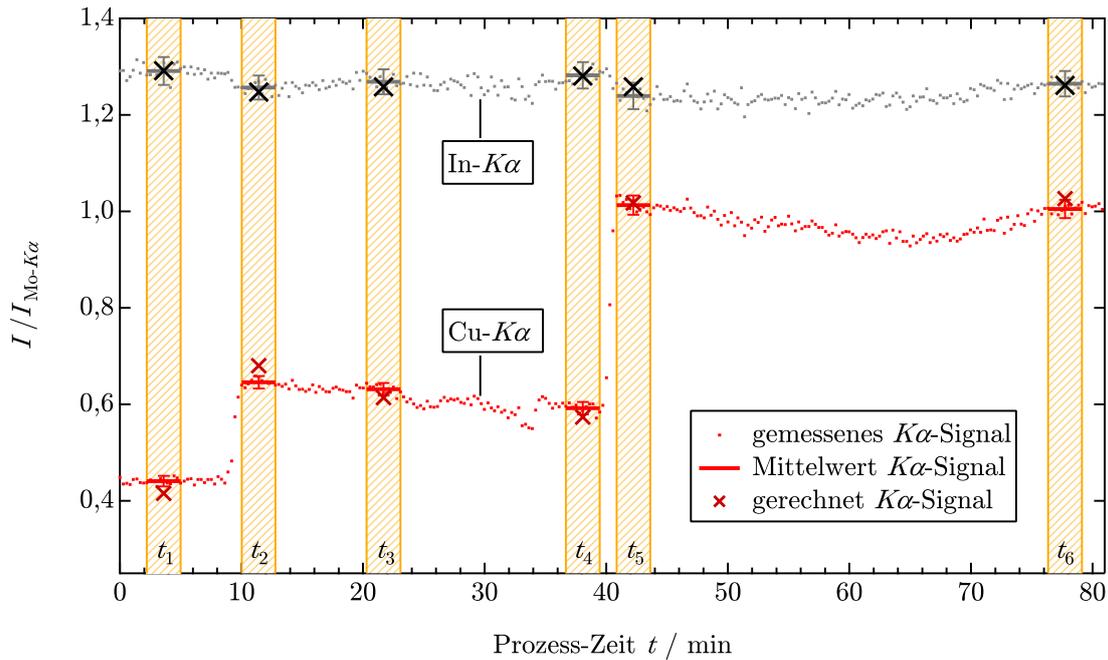


Abbildung 5.4: Intensitäten der Fluoreszenz-Signale, die während eines Sulfurierungsprozesses von Cu/In-Vorläuferschichten mit verzögertem Schwefelangebot gemessen wurden. Die gerechneten Werte wurden aus den Tiefenverteilungen in Abb. 5.3 berechnet, für die eine lineare Mischung zwischen den Phasen zugelassen wurde.

Schichtfolgen gut mit den gemessenen übereinstimmen, so dass gefolgert werden kann, dass die Phasen in der Probe während des Prozesses näherungsweise in übereinander liegenden Schichten vorliegen.

Durch eine Vermischung der einzelnen Schichten, unter Annahme linearer Gradienten der Elemente, kann die Übereinstimmung der gerechneten Intensitäten der Fluoreszenz-Signale mit den Messwerten erhöht werden, wie der Vergleich zwischen Abbildung 5.2 a) und Abbildung 5.4 zeigt. Jedoch ergibt die Modellierung der Tiefenverteilungen der Elemente, dass die Mischungen zwischen den Phasen so gering sind, dass noch eine klare Schichtfolge der Phasen in der Probe erkennbar ist. Der steile Anstieg von $\chi^2(\beta)$ für negative Werte von β zeigt, dass eine umgekehrte Schichtfolge anhand der Fluoreszenz-Messungen mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden kann.

Anhand der Modellierungen kann der sprunghafte Anstieg des Cu- $K\alpha$ -Signals zwischen den Zeitpunkten t_4 und t_5 durch einen schnellen Aufstieg des überschüssigen Kupfers zur Oberfläche erklärt werden. Der Anstieg des Signals findet innerhalb von ca. 90 Sekunden statt. Es wird gefolgert, dass innerhalb dieser Zeit eine Diffusion des überschüssigen Kupfers durch die Chalkopyrit-Schicht stattfindet. Sobald das Kupfer die Oberfläche der Probe erreicht, kommt es in Kontakt mit der S-Atmosphäre, was zu der Bildung von Cu₂S führt.

Fazit: Durch die in-situ Untersuchungen der Tiefenverteilungen konnten die Beobachtungen von [Calvo-Barrio et al., 2001], die ex-situ anhand von Abbruchexperimenten gewonnen wurden, bestätigt werden. In diesen Experimenten hatten Calvo-Barrio et al. bereits festgestellt, dass die Chalkopyrit-Phase als Schicht zwischen einer metallischen Cu-In-Schicht und der Schwefelatmosphäre wächst. Zusätzlich konnte in dieser Arbeit durch die in-situ Analyse der Tiefenverteilungen beobachtet werden, dass diese Schichtanordnung der Phasen auch tatsächlich während des Sulfurierungsprozesses vorliegt. Des Weiteren konnte die Zeit bestimmt

werden, in der die Diffusion des überschüssigen Cu durch die Schicht stattfindet. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Modellierungsmethode, die in Kapitel 4 ausgearbeitet wurde, geeignet ist, um Tiefenverteilungen anhand von in-situ gemessenen Fluoreszenz-Signalen zu bestimmen. Die Methode liefert einen Zugang zu Informationen über Diffusionsvorgänge, die durch ex-situ Methoden nicht oder nur mit sehr großem Aufwand gewonnen werden können.

5.2 Tiefenverteilungen während der Cu(In, Ga)S₂-Synthese

Im zweiten Teil dieses Kapitels werden die Ergebnisse der Untersuchungen der Tiefenverteilungen während der Cu(In, Ga)S₂-Synthese vorgestellt. Ausgewertet wurden Fluoreszenz-Signale, die während des Cu(In, Ga)S₂-Syntheseprozesses gemessen wurden, für den durch gleichzeitige EDXRD-Messungen die Phasen in der Probe bestimmt wurden (Abschn. 3.7). Die Materialmengen, die für die Vorläuferschicht auf das Substrat aufgetragen wurden, sind in Tabelle 3.5 angegeben ([Cu]:[In]:[Ga]=1,5:0,76:0,24). Die in Abschnitt 3.7 bestimmte Phasenbildung während der Sulfurisierung ist in Abbildung 3.22 gegen die Zeit aufgetragen. Die dort markierten Zeitpunkte werden hier durch die Modellierung der Tiefenverteilungen weiter untersucht. Die für diese Zeitpunkte vorliegende Substrattemperatur und die beobachteten Phasen waren:

$t_1 = 6$ min:	310 K,	Cu _{0,85} Ga _{0,15} , CuIn ₂ , In
$t_2 = 18$ min:	510 K,	Cu ₉ (In _{1-x} Ga _x) ₄
$t_3 = 32$ min:	750 K,	Cu(In _{1-ξ} Ga _ξ)S ₂ , Cu ₉ (In _{1-x} Ga _x) ₄
$t_4 = 40$ min:	820 K,	Cu(In _{1-ξ} Ga _ξ)S ₂ , (Cu)
$t_5 = 43$ min:	820 K,	Cu ₂ S, Cu(In _{1-ξ} Ga _ξ)S ₂ , Cu ₉ Ga ₄
$t_6 = 65$ min:	820 K,	Cu ₂ S, Cu(In _{1-ξ} Ga _ξ)S ₂
$t_7 = 84$ min:	920 K,	Cu ₂ S, Cu(In _{1-ξ} Ga _ξ)S ₂

Für die Untersuchung der Tiefenverteilungen während der Cu(In, Ga)S₂-Synthese wurden die Fluoreszenz-Signale von Cu-*Kα*, In-*Kα* und Ga-*Kα* gemessen und berechnet. Zunächst wurden - wie schon zuvor für die CuInS₂-Synthese - die Intensitäten der Fluoreszenz-Signale für Schichtanordnungen berechnet, bei denen die Phasen in diskreten, planparallelen Teilschichten angeordnet sind, also ohne Mischung der Phasen.

Zum Zeitpunkt t_1 wurden drei Phasen beobachtet. Die Zusammensetzung der festen Lösung Cu_{1-x}Ga_x zu diesem Zeitpunkt wurde nach Gleichung (3.4) aus den Messungen der Bragg-Reflexe zu $x = 0,15$ bestimmt.

Bei t_2 wurde nur eine einzige Phase beobachtet (Cu₉(In, Ga)₄). Es wurde daher die Fluoreszenz-Intensität für eine homogene Verteilung der drei Elemente Cu, Ga und In berechnet, was eine Zusammensetzung von Cu₉In_{4,6}Ga_{1,4} ergibt. (Diese Zusammensetzung ist Cu-ärmer als eine stöchiometrische Cu₉(In, Ga)₄-Phase). Da Indium bei einer Temperatur von 510 K flüssig ist, kann anhand der EDXRD-Messungen nicht ausgeschlossen werden, dass ein Teil des Indiums in der flüssigen Phase vorliegt (siehe dazu auch die Diskussion am Ende von Abschnitt 3.7.3). Diese Möglichkeit wird bei der Modellierung der Tiefenverteilungen mit Phasenmischung im folgenden Abschnitt berücksichtigt.

Bei t_3 wurde ebenfalls die Phase Cu₉(In_{1-x}Ga_x)₄ beobachtet. Der Wert für $x = 0,24$, der dem Verhältnis [Ga]:([In]+[Ga]) der Vorläuferschicht entspricht, wurde angenommen, da zu diesem Zeitpunkt in Abbildung 3.21 noch keine Reflexverschiebung der Cu₉(In_{1-x}Ga_x)₄-Reflexe, die von einer thermischen Ausdehnung abweicht, stattgefunden hat (zur Reflexverschiebung von Cu₉(In_{1-x}Ga_x)₄ siehe auch die Diskussion in Abschn. 3.7.2). Zusätzlich wurde die inhomogene Chalkopyrit-Phase Cu(In_{1-ξ}Ga_ξ)S₂ beobachtet. Die Inhomogenität besteht in einer Variation von ξ in der Probe. Die Phase wurde zunächst unterteilt in einen CuInS₂- und einen

CuGaS₂-Anteil, bevor im nächsten Abschnitt die Mischung zwischen diesen Phasen mit linearem Gradient zugelassen wird.

Bei t_4 liegen Chalkopyrit-Phasen zusammen mit einer Cu-Phase mit aufgeweitetem Gitter vor ($a = 0,371$ nm). Diese kann durch eine Lösung von Gallium und von Indium in der Cu-Phase verursacht werden, so dass die Phase durch $\text{Cu}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{In}_y$ ausgedrückt wird. (Eine Lösung von nur Gallium in Cu kann eine so große Aufweitung des Kupfer-Kristalls nicht hervorrufen - vgl. Abb. C.6.) Die genaue Zusammensetzung kann aus den EDXRD-Messungen nicht bestimmt werden, nur das Verhältnis zwischen Ga-Anteil und In-Anteil. Die geringsten Abweichungen der gerechneten Intensitäten der Fluoreszenz-Signale von den Messwerten ergab sich für $x = 0$, also ohne Gallium. Da jedoch zum späteren Zeitpunkt t_5 noch Gallium in einer metallischen Phase vorliegt, ist anzunehmen, dass $x > 0$ ist. Unter der zusätzlichen Annahme, dass die Menge an CuGaS₂ im Laufe des Prozesses nicht wieder abnimmt, wurden für die Rechnungen die Zusammensetzung $\text{Cu}_{0,86}\text{Ga}_{0,1}\text{In}_{0,04}$ angenommen.

Zum Zeitpunkt t_5 liegen zusätzlich zu den Chalkopyrit-Phasen die metallische Phase Cu_9Ga_4 und die Phase Cu_2S vor. Das macht vier Phasen. Bei drei Elementen, bei denen die atomare Menge bekannt ist, ist die Aufteilung der Atome auf die Phasen nicht eindeutig (der Freiheitsgrad ist nach Gleichung (4.36) in Abschn. 4.4.1 $f_{m,n} = 4 - 3 = 1$), so dass eine der vier Schichtdicken festgelegt werden muss. Die Schichtdicke der Cu_9Ga_4 -Phase wurde daher so festgelegt, dass die Ga-Menge in dieser Phase so groß ist, wie die in der $\text{Cu}_{0,86}\text{Ga}_{0,1}\text{In}_{0,04}$ zum Zeitpunkt t_4 .

Zu den Zeitpunkten t_6 und t_7 ist die Probe vollständig sulfurisiert, so dass nur noch die Chalkopyrit-Phasen zusammen mit der Cu_2S -Phase vorliegen. Auch hier wird die Mischphase $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ aufgeteilt in die Phasen CuInS_2 und CuGaS_2 .

Die Schichtfolgen der Schichten wurden wieder variiert und das Fehlerquadrat χ^2 als Maß der Abweichung der gerechneten Fluoreszenz-Intensitäten zu den gemessenen Werten bestimmt. In den Graphen in Abbildung 5.5 sind die atomaren Dichten der Elemente über z aufgetragen (z ist der Abstand zur Oberfläche der Probe). In Abbildung 5.6 sind die Ergebnisse der Berechnungen der Fluoreszenz-Signale, die für die in Abbildung 5.5 dargestellten Tiefenverteilungen berechnet wurden, zusammen mit den Messwerten gegenüber der Prozess-Zeit aufgetragen.

Die gerechneten Intensitäten der Fluoreszenz-Signale scheinen schon ohne eine Mischung der Phasen gut mit den gemessenen Intensitäten übereinzustimmen. Wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, ergibt die Modellierung der Tiefenverteilungen durch Minimieren des Fehlerquadrates trotzdem teilweise starke Vermischungen zwischen den Phasen.

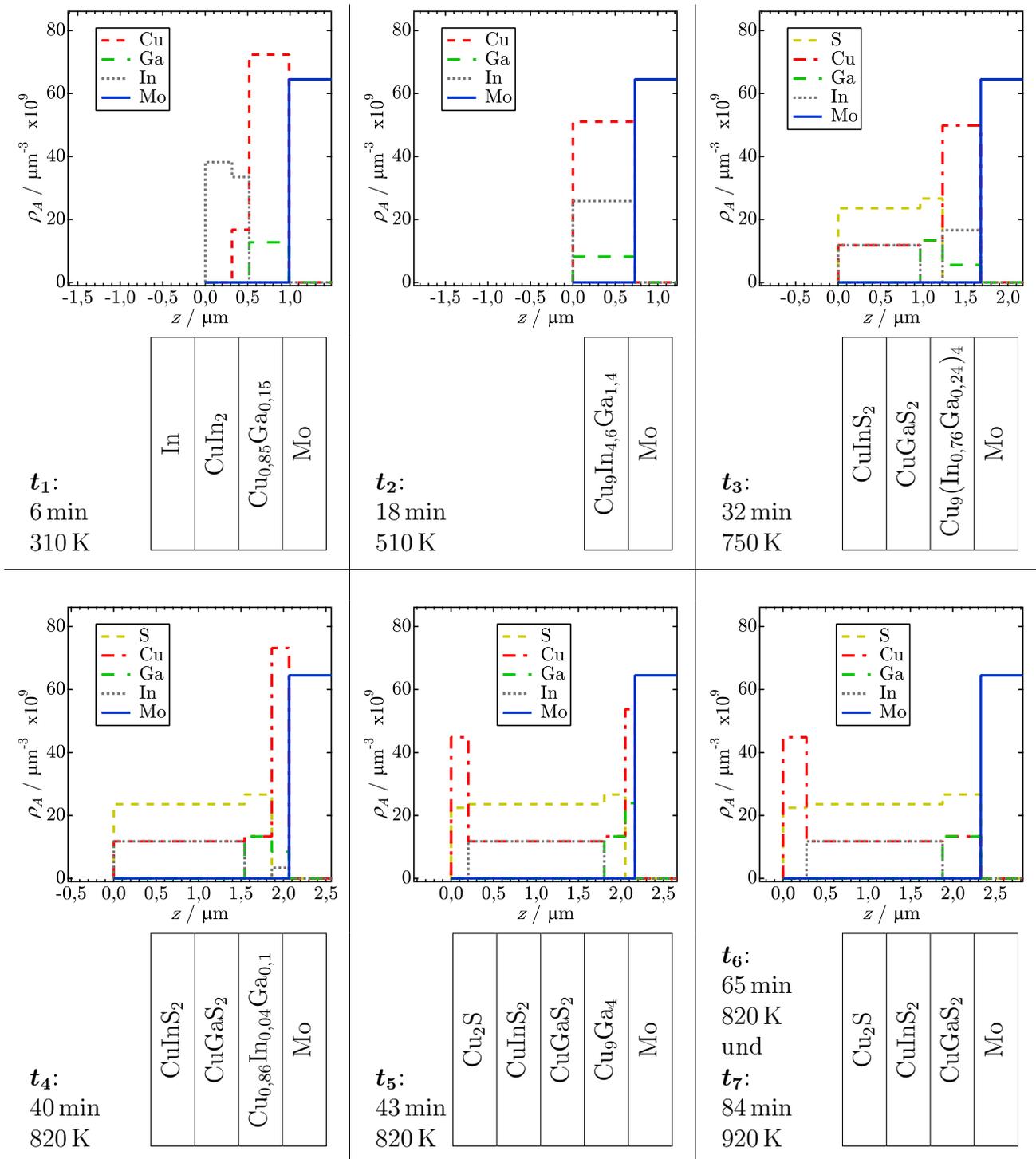


Abbildung 5.5: Tiefenverteilungen diskreter, planparalleler Teilschichten ohne Mischung zwischen den Phasen ($\beta = 90^\circ$), die während eines Sulfurierungsprozesses von Cu-Ga/In-Vorläuferschichten mit verzögertem Schwefelangebot durch in-situ EDXRD-Messungen beobachtet wurden. Für die Berechnung der Schichtdicken wurden die in Tabelle 3.5 angegebenen Materialmengen und die in Tabelle C.2 in Anhang C angegebenen Dichten der Phasen verwendet.

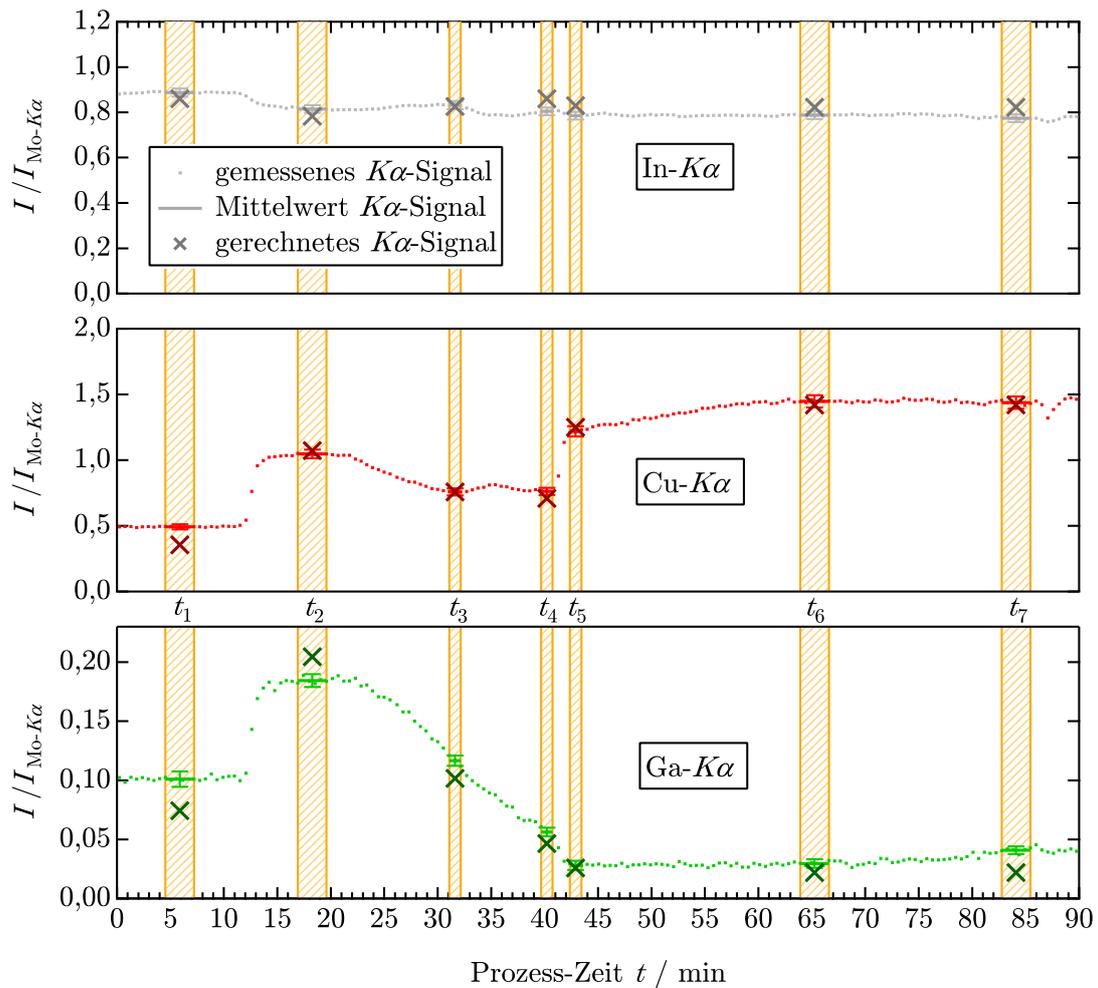


Abbildung 5.6: Intensitäten der Fluoreszenz-Signale, die während eines Sulfurierungsprozesses von Cu-Ga/In-Vorläuferschichten mit verzögertem Schwefelangebot gemessen wurden. Zusätzlich sind gerechnete Werte der Fluoreszenz-Signale eingetragen, die aus den Tiefenverteilungen aus Abb. 5.5 berechnet wurden.

5.2.1 Einfluss der Mischung der Phasen auf die Fluoreszenz-Signale

Wieder wird hier für die Berechnung der Fluoreszenz-Signale eine Mischung zwischen den Phasen mit einem linearen Gradienten der Elemente nach dem Modell aus Abschnitt 4.4.2 zugelassen. Es wird untersucht, ob sich die Übereinstimmung der berechneten Intensitäten der Fluoreszenz-Signale mit den Messwerten durch die Phasemischung erhöht. Damit wird gleichzeitig untersucht, ob die Messwerte tatsächlich auf schichtförmige Anordnungen der Phasen in der Probe schließen lassen.

Zu allen Zeitpunkten außer t_2 und t_5 liegen jeweils drei Phasen gleichzeitig vor (die inhomogene Phase Cu(In_{1- ξ} Ga ξ)S₂ wurde im vorherigen Abschnitt aufgeteilt in CuInS₂ und CuGaS₂). Für die Modellierung der Tiefenverteilungen werden diese nach dem Drei-Schicht-Modell parametrisiert. Dabei wird zunächst eine Vermischung von zwei Schichten mit linearem Übergang zugelassen (repräsentiert durch β_2). Anschließend wird eine lineare Vermischung der Summe aus diesen beiden Phasen mit der dritten Phase zugelassen (repräsentiert durch β_1). Zum Verständnis des Modells und der hier gezeigten Ergebnisse wird auf Kapitel 4, Abschnitt 4.4.2.5 verwiesen.

Tabelle 5.2: Mischungsparameter $\beta_{1,m}$ und $\beta_{2,m}$ und Minimum des Fehlerquadrates χ_{min}^2 , der Modellierung aus Abb. 5.7.

Zeitpunkt	$\beta_{1,m}$	$\beta_{2,m}$	χ_{min}^2
t_1	45	60	0,11
t_2	0	15	0,034
t_3	90	45	0,003
t_4	10	25	0,013
t_6	90	30	0,033
t_7	90	20	0,11

Als Ausgangspunkte der Modellierungen wurden die Schichtanordnungen aus Abbildung 5.5 im vorherigen Abschnitt verwendet. Die Ergebnisse der Modellierungen sind in Abbildung 5.7 wiedergegeben. Dort sind in den Skizzen auf der linken Seite markiert, welche Phasemischungen die Mischungsparameter (β_1 und β_2) repräsentieren (vgl. Abb. 4.20 und 4.21 in Abschn. 4.4.2.5). Die Intensitäten der Fluoreszenz-Signale wurden aus den Tiefenverteilungen in Abhängigkeit der Mischungsparameter β_1 und β_2 berechnet und das Fehlerquadrat $\chi^2(\beta_1, \beta_2)$ nach Gleichung (4.68) als Maß für die Abweichung der gerechneten zu den gemessenen Werten bestimmt. Die Höhenlinien von $\chi^2(\beta_1, \beta_2)$ sind in den mittleren Graphen in Abbildung 5.7 in Abhängigkeit der Mischungsparameter β_1 und β_2 eingezeichnet. Der schwarze Punkt in den Graphen markiert den Ort des minimalen Fehlerquadrates $\chi_{min}^2 = \chi^2(\beta_{1,m}, \beta_{2,m})$. Die Werte für $\beta_{1,m}$ und $\beta_{2,m}$, die aus der Modellierung bestimmt wurden, sind in Tabelle 5.2 zusammen mit den χ_{min}^2 angegeben. Die dicke Linie markiert die Größe $\Delta\chi^2$, die in 4.4.2.4 eingeführt wurde. Sie umrandet den Konfidenzbereich von $\beta_{1,m}$ und $\beta_{2,m}$ (schraffierte Fläche). Innerhalb dieses Bereiches lassen sich die Parameter $\beta_{1,m}$ und $\beta_{2,m}$ aufgrund der Mess- Ungenauigkeit nicht eindeutig zuordnen. Die rechte obere Ecke dieser Graphen, in der $\beta_1 = \beta_2 = 90^\circ$, repräsentiert die Schichtsysteme ohne Mischung, die in Abbildung 5.5 dargestellt wurden. Je weiter das Minimum von χ^2 in der Mitte liegt, desto stärker ist die Mischung der Phasen. In den Graphen auf der rechten Seite von Abbildung 5.7 sind die Tiefenverteilungen der atomaren Dichten $\rho_A(z)$ der Elemente S, Cu, Mo und Ga in Abhängigkeit von der Schichttiefe aufgetragen, die sich aus den Mischungsparametern $\beta_{1,m}$ und $\beta_{2,m}$ ergeben. Der Punkt $z = 0$ entspricht der Oberfläche der Probe. (Die Verteilung des Mo (Rückkontakt) wurde nicht variiert). Für die Dichten der Phasen

wurden die im Anhang in Tabelle C.2 angegebenen Werte verwendet. Im Folgenden wird auf die einzelnen Zeitpunkte t_1 bis t_7 eingegangen. Eine Diskussion folgt im nächsten Abschnitt.

Zum Zeitpunkt t_1 liegen die drei metallischen Phasen In, CuIn₂ und Cu_{0,85}Ga_{0,15} vor. In der Modellierung nach dem Drei-Schichten-Modell wurden zuerst die Phasen CuIn₂ und Cu_{0,85}Ga_{0,15} gemischt. Die Summe aus diesen Phasen wurde anschließend mit der Phase In gemischt. Die Reihenfolge der Mischungen ist hier willkürlich gewählt. Die CuIn₂-Phase ist in den Tiefenverteilungen nicht mehr erkennbar. Die Phasen Cu_{0,85}Ga_{0,15} und In sind jedoch noch in der Reihenfolge erkennbar, in der sie auf das Substrat aufgetragen wurden.

Wie oben erwähnt und in 3.7.3 argumentiert wurde, deutet die Analyse des Gitterparameters von Cu₉(In_{1-x}Ga_x)₄ darauf hin, dass bevor die Sulfurisierung der Metalle einsetzt, nicht alles Indium in der Cu₉(In, Ga)₄-Schicht gebunden ist. Es wurde hier deshalb die Mischung von In mit einer Mischphase aus Cu₉Ga₄ und Cu₉In₄ modelliert. In der Abbildung ist zu sehen, dass die Werte von $\beta_{1,m}$ und $\beta_{2,m}$ in der Nähe von Null liegen, was bedeutet, dass die Gradienten aller beteiligten Elemente sehr klein sind.

Ab dem Zeitpunkt t_3 wurde in EDXRD-Messungen die Chalkopyrit-Phase Cu(In_{1- ξ} Ga ξ)S₂ beobachtet. In der Modellierung wird ein linearer Gradient von Ga (bzw. In) in dieser Phase durch die lineare Mischung von CuInS₂ und CuGaS₂ (repräsentiert durch β_2) realisiert. Diese Mischphase wird dann als Ganzes mit einer weiteren Phase ebenfalls mit einem linearen Übergang vermischt (β_1). Bei t_3 ist die dritte Phase die Cu₉(In_{1-x}Ga_x)₄-Phase. Der Ga-Anteil $x = 0,24$ wurde weiter oben begründet. Das Ergebnis der Modellierung zu diesem Zeitpunkt ist, dass sich die Mischphase Cu(In_{1- ξ} Ga ξ)S₂ direkt mit einem Galliumgradienten in Richtung Rückkontakt aus der Phase Cu₉(In_{1-x}Ga_x)₄ heraus bildet. An der Oberfläche besteht die Schicht während dieses Vorgangs aus reinem CuInS₂. Dieses Ergebnis ist konform zu den Ergebnissen der Analyse des (112)-Reflexes der Cu(In_{1- ξ} Ga ξ)S₂-Phase aus Abschnitt 3.7.3.

Im nächsten Schritt hat laut den Feststellungen aus 3.7.3 der Cu-Anteil in der Cu₉(In, Ga)₄-Phase soweit zugenommen, dass eine Umwandlung in eine feste Lösung von Ga und In in Cu stattfindet. Die Modellierung ergibt hier eine größere Vermischung der metallischen Phasen, als zum vorherigen Zeitpunkt. Die Oberfläche besteht in diesem Stadium jedoch immer noch aus reinem CuInS₂.

Zum Zeitpunkt t_5 wurden neben der Chalkopyrit-Phasen zwei weitere Phasen beobachtet. Das macht insgesamt vier Phasen, die sich miteinander vermischen können. Für die Modellierung einer Mischung von vier Phasen müsste ein weiterer Parameter eingeführt werden. Die Ungenauigkeiten einer Zuordnung nehmen dadurch stark zu. Deshalb wurde für diesen Zeitpunkt keine Modellierung der Tiefenverteilungen mit Mischung der Phasen durchgeführt.

Der hier modellierte Syntheseprozess wurde mit einer Vorläuferschicht mit einem Cu-Überschuss durchgeführt ([Cu]:([In]+[Ga])=1,5:1). Der schnelle Anstieg von Cu- $K\alpha$, der in Abbildung 5.6 zu sehen war, kann dadurch modelliert werden, dass das überschüssige Cu, das nicht im Chalkopyrit gebunden wird, plötzlich von der Rückseite der Probe zur Vorderseite wandert und dort Cu₂S bildet.

In t_6 und t_7 ist die Sulfurisierung der metallischen Phasen abgeschlossen. Zwei wichtige Merkmale dieser Schicht lassen sich erkennen. Erstens zeigt die Cu(In_{1- ξ} Ga ξ)S₂-Schicht einen Gradienten von Ga in Richtung des Rückkontaktes Mo. Zweitens hat sich das Cu₂S als Schicht an der Oberfläche der Probe gebildet. In dem zweiten Heizschritt zwischen Zeitpunkt t_6 und t_7 , in dem die Probe von 820 K auf 920 K aufgeheizt wurde (siehe oberer Teil von Abb. 3.21), hat sich der Galliumgradient im Cu(In_{1- ξ} Ga ξ)S₂ etwas verringert. Dadurch reicht das Ga in der Schicht etwas weiter in Richtung Oberfläche, was einen Einfluss auf die elektrischen und optischen Eigenschaften der Schicht hat.

In Abbildung 5.8 sind die aus den Tiefenverteilungen aus Abbildung 5.7 berechneten Fluoreszenz-Signale zusammen mit den Messwerten gegenüber der Prozess-Zeit aufgetragen.

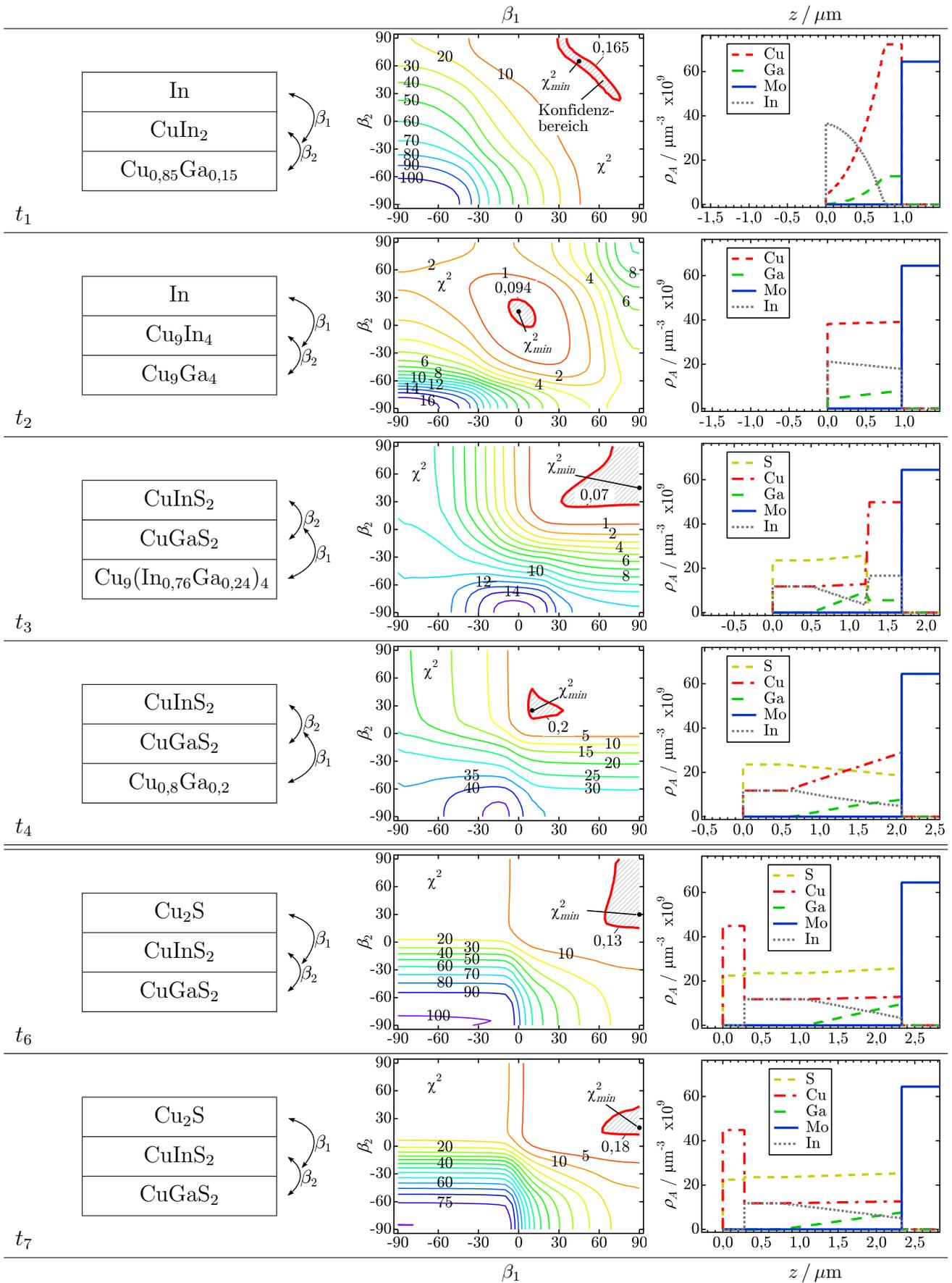


Abbildung 5.7: Ergebnisse der Modellierung der Tiefenverteilungen während der Sulfurierung einer Cu-Ga/In-Vorläuferschicht. Eine Beschreibung findet sich im Text.

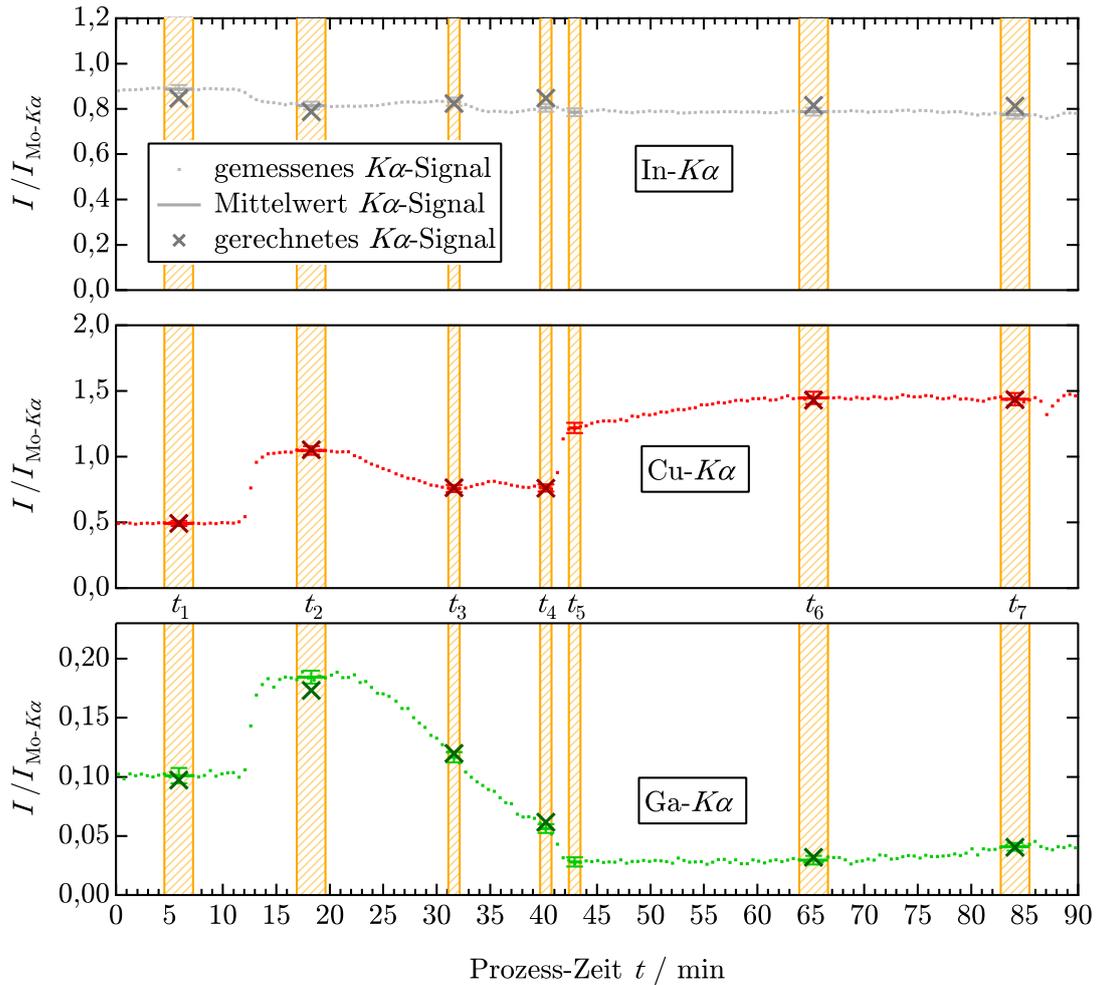


Abbildung 5.8: Intensitäten der Fluoreszenz-Signale, die während eines Sulfurierungsprozesses von Cu-Ga/In-Vorläuferschichten mit verzögertem Schwefelangebot gemessen wurden. Zusätzlich sind gerechnete Werte der Fluoreszenz-Signale eingetragen, die aus den Tiefenverteilungen aus Abb. 5.7 berechnet wurden.

Wie zu erwarten, sind die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Fluoreszenz-Signale für die Tiefenverteilungen mit Phasenmischung kleiner als für die Tiefenverteilungen ohne Mischung zwischen den Phasen (vgl. Abb. 5.6).

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Modellierung diskutiert und zusammengefasst.

5.2.2 Diskussion der Ergebnisse

Auf der Grundlage von EDXRD-Messungen während des Aufheizprozesses der Cu-Ga/In-Vorläuferschicht des hier untersuchten Cu(In, Ga)S₂-Syntheseprozesses wurde in Kapitel 3 Abschnitt 3.7.3 berichtet, dass in der Probe bei einer Temperatur zwischen 400 K und 510 K nur die homogene Phase Cu₉(In_{1-x}Ga_x)₄ als einzige kristalline Phase in der Schicht vorliegt (neben der Mo-Schicht des Substrates), eventuell begleitet von einer flüssigen In-Phase. Diese These wird durch die Ergebnisse aus diesem Abschnitt unterstützt. Die Modellierung der Fluoreszenz-Signale bei einer Temperatur von 510 K zeigt eine weitgehend homogene Tiefenverteilung der Elemente. Die leichte Zunahme der Indiumkonzentration in Richtung der Oberfläche könnte durch die vermutete flüssige In-Phase begründet sein.

Ein wichtiges Ergebnis aus diesem Abschnitt ist die Beobachtung, dass zu jedem Zeitpunkt des Wachstums eine erhöhte Galliumkonzentration zwischen den metallischen, nicht-sulfurierten Phasen und einer galliumfreien CuInS_2 -Schicht vorliegt. Daraus wird gefolgert, dass Schwefel durch die Chalkopyrit-Schicht diffundiert, um in der Schicht zusammen mit Gallium und Kupfer CuGaS_2 zu formen. Dieser Weg des Materialtransportes steht im Kontrast zu dem Modell für die Bildung von CuInS_2 , nach dem Indium und Kupfer durch die Chalkopyrit-Schicht zur Oberfläche diffundieren, um dort zusammen mit dem Schwefel der Gasphase CuInS_2 zu bilden [Calvo-Barrio et al., 2001, Neisser, 2001, Pietzker, 2003].

Fazit: Durch Modellierung der Fluoreszenz-Signale ist es erstmals gelungen, die Ausbildung eines Galliumgradienten während der Synthese einer $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ -Schicht zu beobachten. Mit diesem Ziel wurde die Methode der Modellierungen der Tiefenverteilungen in Kapitel 4 im Rahmen dieser Arbeit entwickelt. Es konnte beobachtet werden, dass sich ein Galliumgradient schon zu Beginn des Syntheseprozesses ausbildet. Die Modellierung der Tiefenverteilungen während des Aufheizprozesses stützt die These, dass $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ aus einer einphasigen, metallischen $\text{Cu}_9(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ -Schicht wächst. Des Weiteren deuten die Ergebnisse darauf hin, dass CuGaS_2 nicht an der Oberfläche der Schicht wächst. Da sich durch den gezeigten Syntheseprozess einer $\text{Cu}(\text{In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi)\text{S}_2$ -Schicht ein Galliumgradient in Richtung Rückkontakt ausbildet, ist dieser Prozess dafür geeignet, $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ -Absorberschichten mit einer Aufweitung der Bandlücke in Richtung Rückkontakt der Solarzelle herzustellen.

Kapitel 6

Photovoltaische Ergebnisse für Cu(In, Ga)S₂-Solarzellen

Aufgrund der Ergebnisse aus den in-situ Wachstumsexperimenten konnte der Prozess zur Synthese von Cu(In, Ga)S₂-Absorberschichten durch Sulfurisierung von gesputterten, metallischen Cu-Ga-In-Vorläuferschichten in einem schnellen thermischen Prozess (RTP) in Bezug auf Schichthaftung und photovoltaischen Wirkungsgrad optimiert werden. Im RTP werden die metallischen Vorläuferschichten zusammen mit elementarem Schwefel erhitzt. Der Sulfurierungsprozess konnte im RTP auf eine Zeitdauer von vier Minuten (ohne Abkühlphase) reduziert werden. Durch den so optimierten Sulfurierungsprozess konnte im Rahmen dieser Arbeit ein photovoltaischer Wirkungsgrad von 12,2% erreicht werden (siehe auch [Mainz et al., 2007a]). Das ist der höchste uns bekannte Wirkungsgrad für Solarzellen auf der Basis von Cu(In, Ga)S₂ aus gesputterten Vorläuferschichten. Dieser Wirkungsgrad liegt nahe am bestätigten Weltrekord für Solarzellen auf der Basis von Cu(In, Ga)S₂ (12,3% [Kaigawa et al., 2002]). Die Cu(In, Ga)S₂-Schicht der Weltrekord-Cu(In, Ga)S₂-Solarzelle von Kaigawa et al. wurde durch sequenzielle Ko-Verdampfung aufgetragen. Der in dieser Arbeit verwendete Prozess mit Vorläuferschichten, die mit Kathodenzerstäubung (DC-Magnetron-Sputtern) auf dem Substrat abgeschieden werden, hat Vorteile für die industrielle Fertigung von kosteneffizienten Modulen gegenüber dem Prozess, der von Kaigawa et al. verwendet wurde. Der bisher höchste erreichte Wirkungsgrad für Solarzellen auf der Basis von galliumfreiem CuInS₂ aus gesputterten Vorläuferschichten von 11,4% [Siemer et al., 2001] konnte durch den Einbau von Gallium übertroffen werden. In diesem Kapitel werden kurz die Highlights der Ergebnisse dargestellt, die durch Solarzellen aus Cu(In, Ga)S₂-Schichten in dieser Arbeit erzielt wurden.

Tabelle 6.1: Ergebnis der besten ZnO/CdS/Cu(In, Ga)S₂-Solarzelle dieser Arbeit. Der Cu(In, Ga)S₂-Absorber wurde im RTP-Verfahren prozessiert. j_{sc} ist die Kurzschluss-Stromdichte, V_{oc} die Leerlaufspannung, FF der Füllfaktor ($FF = (j_{max} \cdot V_{max}) / (V_{oc} \cdot j_{sc})$) und η der maximale Wirkungsgrad.

Solarzellen-Absorber	$j_{sc} / \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$	V_{oc} / mV	$FF / \%$	$\eta / \%$	Referenz
CuInS ₂	21,8	729	71,7	11,4	[Siemer et al., 2001]
Cu(In, Ga)S ₂	24,2	739	68,0	12,2	diese Arbeit

Die Cu(In, Ga)S₂-Absorber-Schichten der hier vorgestellten Zellen wurden durch Sulfurisierung im schnellen thermischen Prozess (RTP) aus gesputterten Cu-Ga-In-Vorläuferschichten präpariert. Der pn-Übergang der Solarzellen wurde durch eine 50 nm dicke CdS-Schicht im che-

mischen Bad und eine gesputterte, n-leitende ZnO-Schicht vervollständigt. In Tabelle 6.1 ist das beste erzielte Ergebnis dieser Arbeit zusammen mit den Daten der CuInS_2 -Weltrekordzelle von Siemer et al. aufgeführt. Als auffälligstes Merkmal ist zu sehen, dass durch den Einbau von Gallium in CuInS_2 -Solarzellen, wie in Kapitel 1 vorhergesagt, eine Verbesserung des Photostroms erzielt werden konnte.

Tiefenverteilung von Gallium und Indium in der besten Zelle

Anhand der Überlegungen zur Verbesserung des Photostroms aus Kapitel 1 und auf Grundlage der Modellierungen aus Kapitel 5, mit denen eine Ausbildung eines Galliumgradienten während der Sulfurisierung einer $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ -Schicht vorhergesagt werden konnten, liegt die Vermutung nahe, dass die $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ -Absorberschicht der Solarzelle aus Tabelle 6.1 ebenfalls eine erhöhte Galliumkonzentration auf der Rückseite der Schicht aufweist. Um die Tiefenverteilungen von Gallium und Indium der $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ -Solarzelle aus Tabelle 6.1 per EDX (energie-dispersive Röntgenspektroskopie) zu analysieren, wurde ein Querschnitt der Probe präpariert. Anschließend wurden am Querschnitt ortsaufgelöste EDX-Messungen durchgeführt. Dabei wurden Fluoreszenz-Strahlungen der verschiedenen Elemente in der Probe ortsaufgelöst gemessen. Die Intensitäten dieser Messungen sind in Abbildung 6.1 für die Elemente Gallium, Indium und Zink farblich dargestellt. Die Intensitäten der Farben von Bildpunkten der Abbildung stellen die

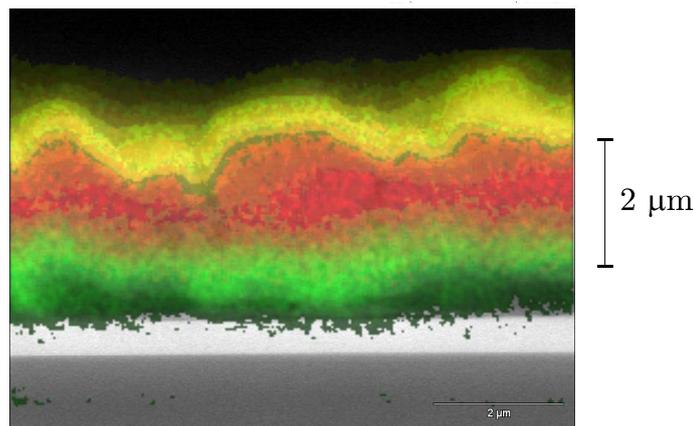


Abbildung 6.1: Ortsaufgelöste REM-EDX-Messungen an einem Querschnitt der $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ -Solarzelle aus Tabelle 6.1. Die Intensität der Farben symbolisieren die Intensitäten der gemessenen Fluoreszenz-Signale: Zn-L (gelb), In-L (rot), Ga-L (grün). Eine qualitative tiefenaufgelöste Darstellung der Intensitäten aller gemessener Elemente in der Probe ist im Anhang in Abbildung D.1 zu finden. (Mit freundlicher Unterstützung von D. Abou-Ras.)

Intensitäten der L-Linien der Elemente Gallium (grün), Indium (rot) und Zink (gelb) dar. (Eine quantitative Darstellung der Intensitäten in Abhängigkeit der Tiefe der Probe ist im Anhang in Abbildung D.1 zu finden.) Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass der untere Teil der Schicht größtenteils aus CuGaS_2 und der obere Teil größtenteils aus CuInS_2 besteht. Eine solche Tiefenverteilung der Elemente konnte qualitativ bereits in den Analysen der Wachstumsprozesse mit dem in dieser Arbeit entwickelten Modell zur in-situ Bestimmung von Tiefenverteilungen vorhergesagt werden (Kapitel 4 und 5).

Quantenausbeute

Um den Bogen zum ersten Kapitel zu schließen, sind in Abbildung 6.2 die gemessenen externen Quantenausbeuten der $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ -Zelle aus Tabelle 6.1 zusammen mit einer CuInS_2 -

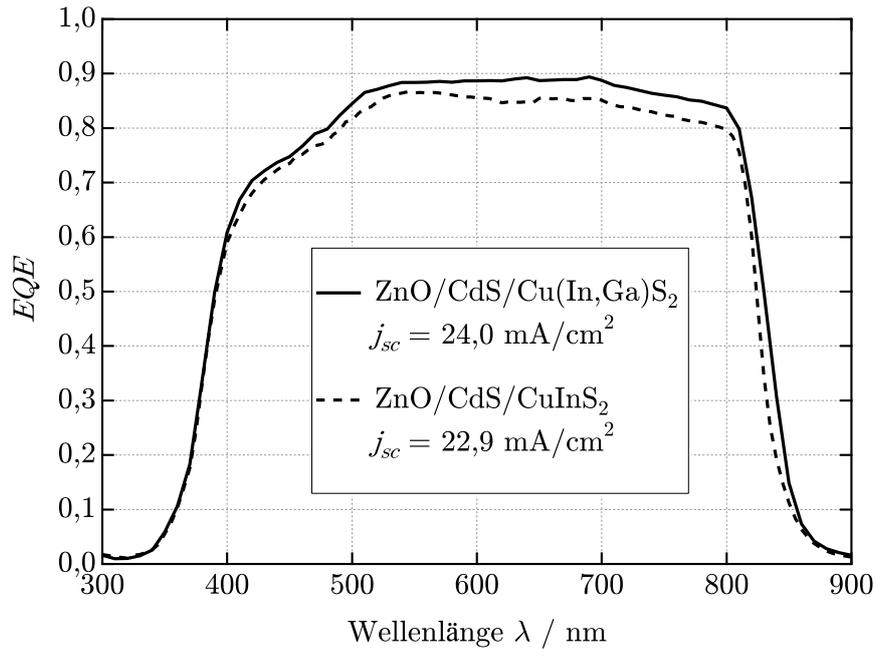


Abbildung 6.2: Gemessene externe Quantenausbeuten an der Cu(In,Ga)S₂-Zelle aus Tabelle 6.1 zusammen mit der externen Quantenausbeute einer CuInS₂-Referenzzelle, die unter den gleichen Bedingungen präpariert wurde.

Referenzzelle, die unter den gleichen Bedingungen präpariert wurde, über der Wellenlänge der anregenden Photonen aufgetragen. Als Ergebnis ist zu sehen, dass, wie in Kapitel 1 vorausgesagt, durch den Einbau von Gallium an der Rückseite der CuInS₂-Absorberschicht tatsächlich eine Erhöhung der Quantenausbeute erzielt werden konnte. In den Abbildungen sind die Stromdichten eingetragen, die sich durch Aufintegrieren des Produktes aus Quantenausbeute und Sonnenspektrum ergeben. Im Vergleich zur CuInS₂-Referenz ist eine Erhöhung der Quantenausbeute über den gesamten Bereich zu sehen. Dies wurde in Kapitel 1 vorhergesagt. Aufgrund der Rauigkeiten der Schichten (siehe Abb. 6.1), ist eine exakte Modellierung von Quantenausbeuten dieser Schichten mit den für diese Arbeit verfügbaren Simulationsprogrammen nicht möglich. Dennoch konnte der Effekt, der für eine Bandlückenaufweitung in CuInS₂ am Rückkontakt durch die Rechnungen in Kapitel 1 vorhergesagt wurde, durch die Messungen qualitativ bestätigt werden.

Fazit: Durch einen Ga-reichen Bereich auf der Rückseite eines Cu(In,Ga)S₂-Absorbers konnte der Photostrom im Vergleich zu einer CuInS₂-Solarzelle verbessert werden. Der maximal erreichte Wirkungsgrad von CuInS₂-Solarzellen, die durch Sulfurisieren in schnellen thermischen Prozessen hergestellt wurden, konnte von 11,4% auf 12,2% gesteigert werden. Das nächste Ziel wird sein, mit den in dieser Arbeit entwickelten Methoden und Modellen, die Weltrekordmarke von 12,3% für Cu(In,Ga)S₂-Solarzellen zu übertreffen.

Zusammenfassung und Ausblick

Das Halbleitermaterial CuInS_2 ist ein attraktives Absorbermaterial für die Herstellung kosteneffizienter Solarzellen. In dem in dieser Arbeit untersuchten Herstellungsprozess werden metallische Vorläuferschichten in einem schnellen Syntheseprozess in Schwefeldampf zu Halbleiterschichten umgewandelt. Ziel dieser Arbeit war es, die Effizienz von Solarzellen zu steigern, die mit diesem Verfahren präpariert werden, indem das Indium der CuInS_2 -Schicht teilweise durch Gallium in der Nähe des Rückkontaktes ersetzt wird, was zu einer Steigerung des Photostroms führt. Es zeigte sich, dass die Synthese von Cu(In, Ga)S_2 -Schichten wesentliche Unterschiede zu der von CuInS_2 aufweist, was eine genaue Anpassung der Prozessparameter erforderlich macht. So hat sich gezeigt, dass in Syntheseprozessen mit konstantem Schwefeldruck ein Teil der metallischen Phasen in den Schichten nicht in die Cu(In, Ga)S_2 -Phase umgewandelt wurde und die Schichten eine schlechte Haftung auf dem Substratmaterial aufwiesen, was eine Weiterverarbeitung dieser Schichten zu Solarzellen verhinderte.

Um diese Probleme bei der Präparation von Cu(In, Ga)S_2 -Schichten zu verstehen und umgehen zu können, wurde in dieser Arbeit der Syntheseprozess von Cu(In, Ga)S_2 -Schichten aus metallischen Vorläuferschichten in-situ mit energiedispersiver Röntgenstrahlung (EDXRD) und Röntgenfluoreszenz-Messungen (XRF) untersucht. Die Phasenformation während der Sulfurierung von Cu-In-Ga-Vorläuferschichten ist erstmals in dieser Arbeit in-situ untersucht worden. Dabei wurde ein Cu(In, Ga)S_2 -Wachstum aus einer ternären, metallischen und homogenen Phase aus Kupfer, Indium und Gallium - $\text{Cu}_9(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ - mit einem variierenden Verhältnis von Gallium zu Indium beobachtet. Diese Phase wurde in dieser Arbeit postuliert und temperaturabhängig analysiert. $\text{Cu(In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi\text{)S}_2$ wächst in Form einer inhomogenen Schicht mit einem Ga-Anteil ξ innerhalb der Schicht von $\xi = 0$ bis $\xi \approx 0,9$. Es wurde gezeigt, dass die Bildung der Ga-freien Phase mit $\xi = 0$ bei Temperaturen unterhalb von 600 K gegenüber der Bildung von Ga-reichen Phasen bevorzugt wird. Dadurch wird während des Aufheizens des Substrates eine Verringerung des In-Gehaltes in der $\text{Cu}_9(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ -Schicht verursacht. Dies hat eine kontinuierliche Verringerung des Gitterparameters der $\text{Cu}_9(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ -Struktur zur Folge. Es wurde dargestellt, dass dieser Effekt zu Ablösungen der $\text{Cu(In}_{1-\xi}\text{Ga}_\xi\text{)S}_2$ -Schicht von der $\text{Cu}_9(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ -Schicht führt. Dies hat zur Folge, dass die Sulfurierung der verbleibenden metallischen Phase Cu_9Ga_4 drastisch verlangsamt wird, so dass auch nach einer Stunde Prozesszeit Reflexe dieser Phase beobachtbar waren. Durch diese Ergebnisse konnten die Ursache für die anfangs gemachten Beobachtungen der unvollständigen Sulfurierung und der schlechten Schichthaftung geklärt werden. Es wird weiterhin gezeigt, dass dieser Effekt durch Anpassung des Schwefelpartialdrucks während der Aufheizphase des Substrates vermieden werden kann.

Erstmals wurden in dieser Arbeit auch Tiefenverteilungen der Elemente in den Dünnschichten während der Sulfurierung von Cu-In- und Cu-In-Ga-Vorläuferschichten in-situ bestimmt. Dazu wurde eine Methode zur Modellierung von Tiefenverteilungen der Elemente anhand gemessener XRF-Signale entwickelt. Es wurde ein numerischer Algorithmus zur Berechnung von Fluoreszenz-Signalen inhomogener Proben bei polychromatischer Anregung bis zur zweiten Ordnung entwickelt. Mit diesem Algorithmus können relative Intensitäten von Fluoreszenz-Signalen für beliebige Verteilungen von Elementen berechnet werden, deren Inhomogenitäten

sich auf eine Variation der atomaren Dichten mit der Schichttiefe beschränken. Es wurde gezeigt, dass laterale Inhomogenitäten durch raue Grenzflächen zwischen zwei Phasen nur einen geringen Einfluss auf die Intensität der Fluoreszenz-Signale haben. Dieser Algorithmus wurde für die Modellierung der Tiefenverteilungen anhand der gemessenen Intensitäten verwendet. Dafür wurden die Tiefenverteilungen auf Grundlage der Kenntnis der in der Schicht zu einem bestimmten Zeitpunkt vorliegenden Phasen parametrisiert, um die Freiheitsgrade für den Verlauf der Tiefenverteilungen einzuschränken. Es wurde ein Schichtmodell mit linearen Übergängen zwischen den Phasen entwickelt, durch das die Tiefenverteilungen von Elementen in Schichten während der Syntheseprozesse anhand gemessener Fluoreszenz-Signale angenähert werden können.

Diese Methode wurde für die Bestimmung von Tiefenverteilungen der Elemente Kupfer und Indium während der Synthese von CuInS₂ und der Elemente Schwefel, Kupfer, Indium und Gallium während der Synthese von Cu(In, Ga)S₂ angewendet. Die zeitlichen Intensitätsverläufe der gemessenen Fluoreszenz-Signale konnten durch die Berechnungen der Fluoreszenz-Signale aus Tiefenverteilungen nach dem Schichtmodell mit linearen Übergängen gut reproduziert werden. Dadurch konnte unter anderem die These belegt werden, dass Cu(In, Ga)S₂ aus einer weitgehend homogenen metallischen Phase wächst. Insbesondere konnte die Ausbildung eines Galliumgradienten beobachtet werden. Es konnte beobachtet werden, dass zu jedem Zeitpunkt des Wachstums eine erhöhte Galliumkonzentration zwischen den metallischen, nicht-sulfurisierten Phasen und einer galliumfreien CuInS₂-Schicht vorliegt. Daraus wird gefolgert, dass, anders als nach gängigen Vorstellungen zum Wachstumsprozess von CuInS₂ angenommen, Schwefel durch die Chalkopyritschicht diffundiert, um in der Schicht zusammen mit Gallium und Kupfer CuGaS₂ zu formen.

Anhand der Ergebnisse aus den in-situ Experimenten wurde die Sulfurisierung von Vorläuferschichten aus Kupfer, Indium und Gallium zu Cu(In, Ga)S₂-Schichten optimiert. In dieser Arbeit ist es erstmals gelungen, Solarzellen aus Cu(In, Ga)S₂-Schichten zu präparieren, die mit einem schnellen thermischen Sulfurisierungsprozess (RTP) aus metallischen Vorläuferschichten prozessiert wurden. Dadurch konnte der maximale Wirkungsgrad von Solarzellen, die durch das verwendete Verfahren präpariert wurden, von 11,4% auf 12,2% gesteigert werden. Dieses Ergebnis liegt knapp unter dem Weltrekord für Cu(In, Ga)S₂-Solarzellen (12,3%) und ist der höchste uns bekannte Wirkungsgrad für Solarzellen aus Cu(In, Ga)S₂, die mit dem RTP-Verfahren aus Vorläuferschichten hergestellt wurden.

Die Modellierung von Tiefenverteilungen durch die Kombination von Messdaten aus in-situ EDXRD- und XRF-Messungen ist eine neue Methode zur Analyse von Syntheseprozessen und ist eine gute Ausgangsbasis für weitere Verbesserungen von Cu(In, Ga)S₂- und Cu(In, Ga)Se₂-Solarzellen durch die Kontrolle der Ausbildung von Bandlückengradienten während des Wachstumsprozesses von Absorberschichten. In dieser Arbeit wurden die für die Modellierungen verwendeten Fluoreszenz-Signale unter einem festen Winkel gemessen. Dadurch stand für die Modellierungen zu jeder Tiefenverteilung eine relativ geringe Anzahl an gemessenen Fluoreszenz-Signalen zur Verfügung. Gemessen wurden das $K\alpha$ - und $K\beta$ -Signal der Elemente Kupfer, Indium, Gallium und Molybdän. Die Genauigkeit der Bestimmungen der Tiefenverteilungen kann erhöht werden, wenn die Fluoreszenz-Signale einer Schicht unter verschiedenen Ein- und Ausfallwinkeln gemessen werden. Für die Messungen der Röntgenfluoreszenz mit polychromatischer Anregung stand für diese Arbeit nur *ein* Detektor zur Verfügung. Für die in-situ Messungen von Fluoreszenz-Signalen während dynamischer Prozesse kann die Tiefenverteilung einer Schicht zu einem bestimmten Zeitpunkt eines Prozesses mit einem einzigen Detektor nicht unter verschiedenen Winkeln gemessen werden. Es wird daher für eine Messung unter verschiedenen Winkeln während solcher Prozesse mehr als ein Detektor benötigt. Die Erweiterung auf vorerst zwei

Detektoren zur Verbesserung der Methode ist ein Ziel, das in nächster Zukunft verfolgt werden soll. Alternativ könnte ein energiedispersiver Flächendetektor mit ausreichend hoher Auslesegeschwindigkeit verwendet werden.

Des Weiteren zeigen die Ergebnisse aus dieser Arbeit, dass eine genauere Kontrolle des Schwefelpartialdruckes während des Aufheizens des Substrates bei der Sulfurisierung von metallischen Vorläuferschichten aus Kupfer, Indium und Gallium entscheidend ist, um eine vollständige Sulfurisierung der Schichten zu erzielen. Nur so lassen sich schnelle Prozesse zur Herstellung von hochwertigen Cu(In, Ga)S_2 -Absorberschichten entwickeln, die als Basis für hocheffiziente Dünnschicht-Solarzellen eingesetzt werden können.

Anhang A

Experimentelle Details der Synchrotron-Experimente

A.1 Strahlungs-Quelle

Als Strahlungs-Quelle diente bei den Experimenten die Synchrotronstrahlung am HASYLAB, DESY in Hamburg (Beamline F3). Erzeugt wird die Strahlung durch auf 4,45 GeV beschleunigte Positronen in einem Umlenk-Magneten mit einem Magnetfeld von ca. 1,2 Tesla. Die Parameter, aus denen das Spektrum der Strahlung berechnet wurde, sind in Tabelle A.1 zusammengefasst. Der Kollimator des Synchrotronstrahls (Abb. 2.1, Kapitel 2) hat zum Umlenk-Magneten (Dipol) einen Abstand von ca. 30 m und wurde auf eine vertikale Öffnung von $300 \mu\text{m}$ eingestellt. Daraus ergibt sich ein sehr kleiner vertikaler Winkelbereich von $\pm 0,01$ mrad. Das resultierende Photonen-Spektrum ist in Abbildung 4.4, Kapitel 4 zu sehen.

Tabelle A.1: Parameter der Synchrotronstrahlung

Positronen-Energie:	4,45 GeV
Positronen-Strom:	120 mA
Magnetisches Feld (Umlenk-Magnet):	1,2182 T
kritische Energie E_c	16,05 keV

A.2 Messung der Signale

A.2.1 Zeitliche Auflösung und Rauschen

Das Hintergrundrauschen der Spektren ist um so geringer, je länger ein Messintervall gewählt wird. Andererseits verringert sich durch ein längeres Messintervall die zeitliche Auflösung der Messdaten, da der Probenzustand sich kontinuierlich verändert und sich daher während eines Messintervalls die Spektren der unterschiedlichen Zustände überlagern. Es musste daher ein Kompromiss gewählt werden aus möglichst geringem Rauschen und hoher zeitlicher Auflösung. Als Messintervall während der in-situ Messungen wurde eine Zeit von 15 Sekunden gewählt.

A.2.2 Linienform der Fluoreszenz-Signale

Die Fluoreszenz-Strahlung ist eine Dipol-Strahlung. Die natürliche Linienform einer Dipol-Strahlung ist eine Lorentz-Funktion [Bronstein et al., 1997]:

$$L(E, E_0, \Delta E_L) = \frac{h}{2\pi} \frac{\Delta E_L}{(E - E_0)^2 + (\Delta E_L/2)^2}, \quad (\text{A.1})$$

wobei E die Energie des emittierten Photons ist, E_0 der Erwartungswert und ΔE_L die Breite der Lorentz-Verteilung, die mit der natürlichen Lebensdauer τ des angeregten Zustandes bestimmt wird aus der Energieunschärfe $\Delta E_L = h/(2\pi\tau)$. Die Lorentz-Funktion ergibt sich aus der Fouriertransformation gedämpfter Dipolschwingungen. Modifiziert wird die Linienform der Fluoreszenz noch durch die Doppler-Verschiebung der Frequenz der emittierten Photonen, die durch die Bewegung der Atome zustande kommt.

Die gemessene Linienform der Fluoreszenz-Signale wird jedoch im Wesentlichen von der Energie-Auflösung des Detektors bestimmt ($\Delta E_D/E \approx 0,01$). Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon mit Energie E' im Detektor der Energie E zugeordnet wird, folgt einer Gauß-Verteilung:

$$G(E - E', \Delta E_D) = \frac{1}{\Delta E_D} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{E - E'}{\Delta E_D} \right)^2}, \quad (\text{A.2})$$

Die resultierende Linienform ist eine Faltung aus Lorentz-Funktion $L(E, E_0, \Delta E_L)$ und Gauß-Funktion $G(E - E', \Delta E_D)$:

$$V(E, E_0, \Delta E_D, \Delta E_L) \propto \int_0^\infty dE' \cdot L(E, E_0, \Delta E_L) \cdot G(E - E', \Delta E_D). \quad (\text{A.3})$$

Dies ist die Voigt-Funktion [Voigt, 1912]. Das Integral lässt sich analytisch nicht lösen. Näherungsweise kann die Voigt-Funktion jedoch durch die Pseudo-Voigt-Funktion ersetzt werden, die eine einfache Linearkombination aus Gauß- und Lorentz-Funktion ist [Thompson et al., 1987]:

$$V(E, E_0, w) = \eta \cdot L^*(E, E_0, w) + (1 - \eta) \cdot G^*(E, E_0, w). \quad (\text{A.4})$$

$$\text{mit } L^*(E, E_0, w) = \frac{1}{1 + \left(\frac{E - E_0}{w} \right)^2}, \quad G^*(E, E_0, w) = \exp \left[-\ln(2) \left(\frac{E - E_0}{w} \right)^2 \right], \quad (\text{A.5})$$

wobei w die Halbwertsbreite der Pseudo-Voigt-Funktion ist. Die Halbwertsbreite w sowie der Proportionalitätsfaktor η können aus den Halbwertsbreiten der sich überlagernden Gauß- und Lorentz-Funktion näherungsweise bestimmt werden. Der komplizierte Zusammenhang wird in [Thompson et al., 1987] diskutiert und wird hier nicht wiedergegeben. Je größer das Verhältnis $\Delta E_D/\Delta E_L$ ist, desto größer ist η .

A.2.3 Bestimmung der Intensität der Fluoreszenz-Signale

Für die Bestimmung der Intensitäten der Fluoreszenz-Signale wurde die vorgegebene Funktion (Pseudo-Voigt, bzw. Gauß) durch Minimieren des Fehlerquadrates mit Hilfe des Levenberg-Marquardt-Verfahrens an die Messwerte angepasst [Levenberg, 1944, Marquardt, 1963]. Dabei wird das Fehlerquadrat mit dem Kehrwert der Standardabweichung des Messwertes gewichtet. Die Messwerte sind die Anzahl N der im Detektor registrierten Photonen innerhalb eines Energieintervalls. Da es sich bei der Messung also um das Zählen von Ereignissen handelt (das Registrieren eines Fluoreszenz-Photons durch den Detektor), gehorchen die gemessenen Intensitäten der Poisson-Statistik. Die Standardabweichung der Poisson-Verteilung ist die Quadratwurzel des Erwartungswertes [Bronstein et al., 1997]. Der Erwartungswert kann bei hohen

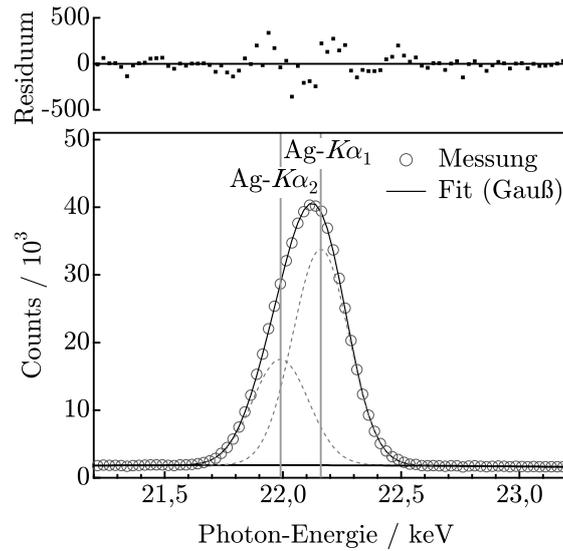


Abbildung A.1: Fluoreszenz-Signale von Silber ($K\alpha_1$ und $K\alpha_2$) angepasst durch Gauß-Funktionen.

Werten durch den gemessenen Wert ersetzt werden, so dass für die Standardabweichung des Messwertes N die Relation $s_N \approx \sqrt{N}$ gilt.

Es wird untersucht, wie groß der Lorentz-Anteil im Profil der gemessenen Fluoreszenz-Signale ist. In Abbildung A.1 ist als Beispiel das Fluoreszenz-Signal $\text{Ag-}K\alpha$ abgebildet, das für die Energie-Kalibrierung des Detektors gemessen wurde (Abschn. A.3.1). Es setzt sich zusammen aus dem $\text{Ag-}K\alpha_1$ - und dem $\text{Ag-}K\alpha_2$ -Signal. Die Messwerte, in der Abbildung durch Ringe dargestellt, wurden einmal durch zwei Pseudo-Voigt-Kurven und ein anderes Mal durch reine Gauß-Kurven angefitet und mit Gleichung (2.4) jeweils die Gesamtintensität des $\text{Ag-}K\alpha$ -Signals berechnet. Der Fit durch Pseudo-Voigt-Kurven ergab einen Lorentz-Anteil von $\eta \approx 0.03$. Der relative Fehler zwischen den berechneten Intensitäten für Voigt-Funktionen, $I_{\text{Ag-}K\alpha, \text{Voigt}}$, und für Gauß-Funktionen, $I_{\text{Ag}K\alpha, \text{Gauss}}$ ergab

$$\Delta I = \frac{(I_{\text{Voigt}} - I_{\text{Gauss}})}{\frac{1}{2}(I_{\text{Voigt}} + I_{\text{Gauss}})} \approx 1,2 \cdot 10^{-4}. \quad (\text{A.6})$$

Er liegt damit, wie in Abschnitt A.2.3 gezeigt wird, deutlich unterhalb der Messgenauigkeit während der in-situ Messungen. Deshalb wurden die Fluoreszenz-Signale für die Auswertungen durch Gauß-Kurven angepasst. In der Abbildung A.1 ist ein Fit durch Gauß-Kurven dargestellt. Das Residuum (Differenz zwischen Fit und Messwerten) zeigt nur eine geringe Tendenz, die von einer normalverteilten Streuung abweicht.

Standardabweichung der Fluoreszenz-Signale

Das Anpassen der Messwerte durch Gauß-Kurven mit dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus liefert die energetische Lage der Gauß-Kurve, deren Höhe, deren Breite sowie die dazugehörigen Standardabweichungen, die die Zuverlässigkeit der Bestimmung der gemessenen Größen durch den Fit angeben. Für die Modellierung der Tiefenverteilungen in Kapitel 4 und 5 wird die Standardabweichung der relativen Intensitäten der Signale benötigt. Diese wird im Folgenden hergeleitet.

Aus der Breite B und der Höhe H der Gauß-Kurven wird durch Integration über die Energie

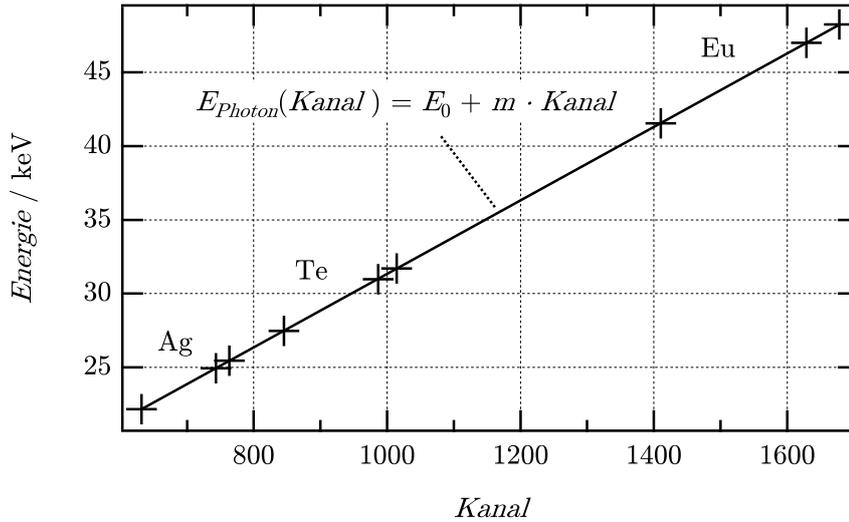


Abbildung A.2: Kanalzuordnung durch die Fluoreszenz-Signale von Silber, Telur und Europium

die Intensität eines Signals berechnet [Bronstein et al., 1997]:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \cdot \left(H \cdot \exp \left[- \left(\frac{E}{B} \right)^2 \right] \right) = H \cdot B \cdot \sqrt{\pi}. \quad (\text{A.7})$$

Aus der Standardabweichung für die Höhe und die Breite - s_H und s_B - erhält man aus (A.7) für die Standardabweichung der Intensität:

$$s_I = \sqrt{\pi} (B\Delta H + H\Delta B). \quad (\text{A.8})$$

Die Fluoreszenz-Signale werden zur Auswertung ins Verhältnis gesetzt zum Mo- $K\alpha$ -Signal: $I_{rel} = I/I_{Mo}$. Ist die Breite des Mo- $K\alpha$ -Signals B_{Mo} und die Höhe H_{Mo} , dann ergibt sich für das Verhältnisses der Intensitäten I_{rel} nach Entwickeln bis zum linearen Term die Standardabweichung:

$$s_{I,rel} = \frac{1}{H_{Mo}B_{Mo}} (B\Delta H + H\Delta B) + \frac{H \cdot B}{H_{Mo}B_{Mo}} \left(\frac{\Delta H_{Mo}}{H_{Mo}} + \frac{\Delta B_{Mo}}{B_{Mo}} \right). \quad (\text{A.9})$$

Die Standardabweichung der relativen Intensitäten lag für die gemessenen Signale in einem Bereich von 0,003 und 0,06.

A.3 Detektor

A.3.1 Energie-Kalibrierung des Detektors

Kalibriert wurde für die Messungen die Kanalzuordnung der Einheit Detektor/ADC. Im Analog-Digital-Wandler (ADC) werden die Signale des Detektors 2048 Kanälen zugeordnet und über die Mess-Software über eine festgelegte Zeit aufsummiert. Um die Kanäle der Energie der Photonen zuordnen zu können, wurde der Detektor anhand von Messungen der $K\alpha$ - und $K\beta$ -Linien von Silber, Telur und Europium kalibriert. Dabei wurde jeweils der Kanal, bei dem das Maximum eines Fluoreszenz-Signals gemessen wurde, einem aus der Literatur bekannten Energiewert zugeordnet [Deslattes et al., 2003]. Aus den so erhaltenen Energie-Kanal-Zuordnungen (Abb. A.2) wurden mittels linearer Regression die Parameter E_0 und m der Relation

$$E_{Photon}(Kanal) = E_0 + m \cdot Kanal \quad (\text{A.10})$$

bestimmt. Aus der linearen Regression ergeben sich die Standardabweichungen der angepassten Parameter s_{E_0} und s_m . Die daraus resultierende Abweichung s_E des Energiewerts E kann durch Taylor-Reihenentwicklung bis zum ersten Glied abgeschätzt werden. Man erhält damit die relative Abweichung

$$s_E = s_{E_0} + \frac{s_m}{m} (E_0 - E) = 0,021 - 0,000602 \cdot E \quad (\text{A.11})$$

mit $E_0 = 6,416$, $s_{E_0} = 0.017$, $m = 0,024916$ und $s_m = 0,000015$. (Die Detektor-Kalibrierung war nicht für alle Messungen exakt gleich.)

A.3.2 Winkel-Kalibrierung

Nach Durchführen der Kanaluordnung des Detektors kann der Winkel 2θ anhand von Messungen der Bragg-Reflexe von Au-Pulver festgelegt werden. Aus den aus der Literatur bekannten Gitterebenenabständen $d_{111} = 0,236$ nm und $d_{200} = 0,204$ nm [Swanson & Tatge, 1953] wurden die entsprechenden Energiepositionen der Bragg-Signale unter einem Winkel von $\theta = 3,7^\circ$ nach Gleichung (2.3), Kapitel 2 berechnet und die Messanordnung so eingestellt, dass die Signale auf den berechneten Positionen liegen. Zur genauen Bestimmung des Winkels wurden die so aufgenommenen Signale durch Voigt-Funktionen angepasst und aus den Signal-Positionen wiederum nach Gleichung (2.3) der tatsächlich eingestellte Winkel θ berechnet. Aus den beiden für d_{111} und d_{200} berechneten Winkeln wurde der Mittelwert berechnet. Der relative Fehler lag dabei in der Größenordnung

$$\Delta\theta/\theta \approx 0,0005^\circ. \quad (\text{A.12})$$

Dieser Fehler liegt 2 Größenordnungen unterhalb der geometriebedingten Winkelvariation von $\Delta\theta \approx 0,03^\circ$ (Abschn. 2.3.2) und kann damit vernachlässigt werden.

A.3.3 Detektor-Effizienz

Für einen Vergleich der gerechneten Fluoreszenz-Intensitäten mit den gemessenen Intensitäten muss die Abhängigkeit der Detektor-Effizienz von der Photonen-Energie berücksichtigt werden. Die Detektor-Effizienz ϵ_{Det} gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Photon, das auf den Detektor trifft auch tatsächlich detektiert wird:

$$\epsilon_{Det} = \frac{N_0}{N_{Det}} \quad (\text{A.13})$$

wobei N_0 die Anzahl der auftreffenden Photonen ist und N_{Det} die Anzahl der vom Detektor registrierten Photonen. Die Detektor-Effizienz ist abhängig von der Photonen-Energie.

Es ist zu erwarten, dass nicht alle Abschwächungseffekte der Synchrotronstrahlung an der Beamline durch die Gleichungen zur Berechnung der Fluoreszenz-Intensitäten exakt berücksichtigt werden und dass des weiteren das berechnete Primärstrahlspektrum nicht exakt mit dem tatsächlichen Synchrotron-Spektrum übereinstimmt. Diese Effekte werden zusammen mit der Detektor-Effizienz in einem energieabhängigen Korrekturterm κ zusammengefasst, mit dem die berechneten Fluoreszenz-Signale gewichtet wurden. Der Korrekturterm wurde durch Anpassung von berechneten Signalen an gemessene Signale bestimmt. In Tabelle A.2 ist der Korrekturterm für die verschiedenen Fluoreszenz-Linien angegeben. Die Werte waren nicht für alle durchgeführten Experimente gleich. Mögliche Gründe hierfür können Schwankungen der Prozessbedingungen sein (z.B. Ablagerungen an den Strahlfenstern), Schwankungen der Detektor-Effizienz oder Ungenauigkeiten bei der Messung der Materialmengen in den verwendeten Proben.

Tabelle A.2: Korrekturfaktor κ , der für die Modellierungen in Kapitel 5 verwendet wurde.

Fluoreszenz-Linie	κ für Cu/In + S (Abschn. 5.1)	κ für Cu-Ga/In + S (Abschn. 5.2)
Cu- $K\alpha$	0,48	0,6
Ga- $K\alpha$	-	0,85
Mo- $K\alpha$	1	1
In- $K\alpha$	1,38	1,13

Anhang B

Ergänzungen zur Röntgenfluoreszenz

B.1 Herleitung der einfachen Fluoreszenz einer homogenen Schicht

Es wird die Gleichung zur Berechnung der Intensität eines Fluoreszenz-Signals, das eine homogene Schicht bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlung emittiert, analytisch hergeleitet. Die Herleitung ist angelehnt an die in [Müller, 1972].

Es wird eine homogene Schicht betrachtet, die sich in z -Richtung von z' bis z'' erstreckt (siehe Abb. B.1). Die unter einem Winkel θ_{ein} auf die Schicht auftreffende Strahlung habe die Frequenz ν_{ein} und die Intensität $I_0(\nu_{ein})$.

Nun wird eine infinitesimal dünne Schicht der Dicke dz betrachtet, die am Ort z innerhalb der betrachteten Schicht liegt ($z' < z < z''$). Auf dem Weg zu dieser Schicht, wird das Signal abgeschwächt und man erhält gemäß Gleichungen (4.7) und (4.9) für die Intensität am Ort z :

$$I(\nu_{ein}, \theta_{ein}, z) = I_0(\nu_{ein}) \cdot \exp \left[- \sum_l [\sigma_{A,l}(\nu_{ein}) \rho_{A,l}] \frac{z - z'}{\sin(\theta_{ein})} \right] \quad (\text{B.1})$$

$$=: I_0(\nu_{ein}) \cdot W^{trans}(\nu_{ein}, \theta_{ein}, z). \quad (\text{B.2})$$

Ein Teil der Strahlung, die auf die Schicht dz auftrifft, wird in dieser Schicht absorbiert. Dabei ist für die Berechnung der Fluoreszenz von Element l nur der Anteil der Strahlung, der von Element l absorbiert wird von Interesse. Dieser Anteil, der Strahlung, der von Element l in der Schicht dz absorbiert wird, ist 1 minus der Wahrscheinlichkeit, dass das Photon durch l in dz

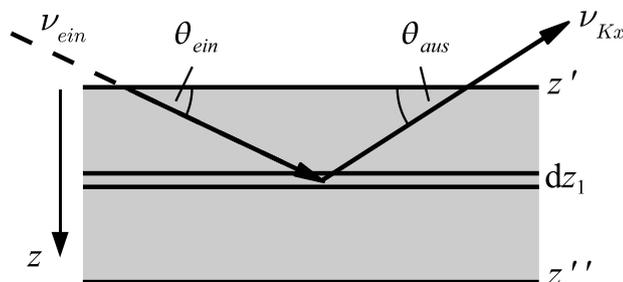


Abbildung B.1: Geometrie für die Berechnung der einfachen Fluoreszenz. Ein auftreffendes Photon der Energie $h\nu_{ein}$ wird im Bereich dz absorbiert. Das angeregte Atom in dz emittiert ein Fluoreszenz-Photon der Energie $h\nu_{Kx}$, das den Rand der Schicht bei z' erreicht und die Schicht verlässt.

nicht absorbiert wird:

$$1 - \exp \left[-\sigma_{A,l}(\nu_{ein}) \rho_{A,l} \frac{dz}{\sin \theta_{ein}} \right] = \sigma_{A,l}(\nu_{ein}) \rho_{A,l} \frac{dz}{\sin(\theta_{ein})}. \quad (\text{B.3})$$

Der Anteil der absorbierten Strahlung, der zur Emission eines Fluoreszenz-Photons Kx (Kx steht für $K\alpha$ oder $K\beta$) führt (mit der Energie ν_{Kx}), ist nach Gleichung (4.5) gleich

$$W_{Kx,l}^{emiss} = J_{K,l} g_{Kx,l} \omega_{K,l}. \quad (\text{B.4})$$

Die Konstanten $J_{K,l}$, $g_{Kx,l}$ und $\omega_{K,l}$ geben die Wahrscheinlichkeit an, dass ein von Element l absorbiertes Photon die K-Schale ionisiert hat und ein Fluoreszenz-Photon durch den Übergang Kx erzeugt und emittiert wird (siehe Abschn. 4.1).

Für $h\nu_{ein} < E_{Kx,l}$ muss die Wahrscheinlichkeit der Emission eines Fluoreszenz-Photons verschwinden, da das einfallende Photon die K-Schale von Element l nicht ionisieren kann. Um Gleichung (B.4) für alle ν_{ein} gültig zu machen, wird sie mit der Stufenfunktion

$$H(\nu_{ein} - \nu_{Kx,l}) = \begin{cases} 0, & \nu_{ein} - \nu_{Kx,l} < 0 \\ 1, & \nu_{ein} - \nu_{Kx,l} \geq 0 \end{cases} \quad (\text{B.5})$$

multipliziert, wobei $\nu_{Kx,l} = E_{Kx,l}/h$ ist.

Die Fluoreszenz-Strahlung wird in alle Raumrichtungen abgestrahlt. Nur der Teil der emittierten Strahlung, der im aktiven Volumen in Richtung Detektor abgestrahlt wird, soll berücksichtigt werden, weshalb die Intensität der Strahlung mit einem Geometriefaktor q multipliziert werden muss.

Jetzt muss noch berücksichtigt werden, dass die in Schicht dz emittierte Fluoreszenz-Strahlung auf dem Weg durch die Probe bis zur Oberfläche bei z' ebenfalls abgeschwächt wird. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Fluoreszenz-Photon der Energie $h\nu_{Kx,l}$ auf dem Weg von z bis z' nicht absorbiert wird, ist analog zu Gleichung (B.1) gleich

$$W^{trans}(\nu_{Kx,l}, \theta_{aus}, z) = \exp \left[-\sum_{l'} (\sigma_{A,l'}(\nu_{Kx,l}) \cdot \rho_{A,l'}) \frac{z - z'}{\sin(\theta_{aus})} \right]. \quad (\text{B.6})$$

Zur Berechnung der Intensität der Kx -Fluoreszenz wird das Produkt der Faktoren aus (B.1) bis (B.6) gebildet:

$$\begin{aligned} dW_{Kx,l}^{1,homo}(\nu_{ein}, \theta_{ein}, z) &= W^{trans}(\nu_{ein}, \theta_{ein}, z) \cdot \sigma_{A,l}(\nu_{ein}) \rho_{A,l} \frac{dz}{\sin(\theta_{ein})} \\ &\cdot W_{Kx,l}^{emiss} \cdot q \cdot H(\nu_{ein} - \nu_{Kx,l}) \\ &\cdot W^{trans}(\nu_{Kx,l}, \theta_{aus}, z). \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Nach Integration über z von z' bis z'' und mit $\Delta z = z'' - z'$ erhält man für die Intensität der Fluoreszenz-Strahlung Kx des Elementes l aus der gesamten Schicht:

$$\begin{aligned} I_{Kx,l}^{1,homo}(\nu_{ein}, \theta_{ein}, \theta_{aus}) &= I_0(\nu_{ein}) \cdot \int_{z'}^{z''} W^{1,homo}(\nu_{ein}, \theta_{ein}, z) \\ &= I_0(\nu_{ein}) \cdot q \cdot H(\nu_{ein} - \nu_{Kx,l}) \cdot J_{K,l} g_{Kx,l} \omega_{K,l} \\ &\cdot \left(1 - \exp \left[-\Delta z \sum_{l'} \left[\rho_{A,l'} \left(\frac{\sigma_{A,l'}(\nu_{ein})}{\sin(\theta_{ein})} + \frac{\sigma_{A,l'}(\nu_{Kx,l})}{\sin(\theta_{aus})} \right) \right] \right] \right) \\ &\cdot \sigma_{A,l}(\nu_{ein}) \rho_{A,l} \cdot \frac{1}{\sum_{l'} [\sigma_{A,l'}(\nu_{ein}) \rho_{A,l'}] + \frac{\sin(\theta_{ein})}{\sin(\theta_{aus})} \sum_{l'} [\sigma_{A,l'}(\nu_{Kx,l}) \rho_{A,l'}]} \\ &=: I_0(\nu_{ein}) \cdot W_{Kx,l}^{1,homo}(\nu_{ein}, \theta_{ein}, \theta_{aus}). \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

$$\quad (\text{B.9})$$

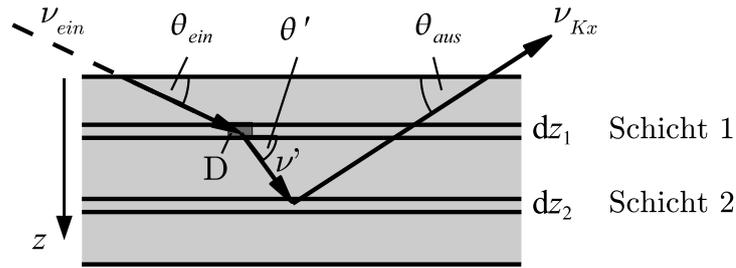


Abbildung B.2: Geometrie für die Berechnung der zweifachen Fluoreszenz.

B.2 Herleitung der zweifachen Fluoreszenz einer homogenen Schicht

Die hier durchgeführte Herleitung der Gleichung für die Intensität der zweifachen Fluoreszenz ist angelehnt an die in [Müller, 1972], die hier den Anforderung für diese Arbeit angepasst wird.

Es werden zwei Unterschichten der Dicke dz_1 und dz_2 betrachtet (Abb. B.2). Die einlaufende Strahlung wird durch die Schichten zwischen Oberfläche und Schicht 1 abgeschwächt und anschließend teilweise in Schicht 1 durch Element l_1 absorbiert. Fluoreszenz-Strahlung mit Frequenz ν_{Kx,l_1} wird in Schicht 1 emittiert, auf dem Weg zur Schicht 1 abgeschwächt und teilweise in Schicht 2 durch Element l_2 absorbiert. Dadurch wird Fluoreszenz-Strahlung der Frequenz ν_{Kx,l_2} in Schicht 2 emittiert, die nach Abschwächung durch die zwischen Schicht 2 und Oberfläche liegenden Schichten die Probe verlässt.

Die Intensität $dI_{Kx,l}(\nu_{ein}, \theta_{ein}, z)$ der Kx -Fluoreszenz mit Frequenz $\nu_{Kx,l}$, die von den Atomen von Element l_1 in der Schicht dz_1 ausgeht, ergibt sich aus dem Produkt der Faktoren aus (B.1) bis (B.5):

$$dI_{Kx,l_1}(\nu_{ein}, \theta_{ein}, z_1) = I_0(\nu_{ein}) W^{trans}(\nu_{ein}, \theta_{ein}, z_1) \sigma_{A,l_1}(\nu_{ein}) \rho_{A,l_1} \frac{dz_1}{\sin(\theta_{ein})} \quad (B.10)$$

$$\cdot W_{Kx,l}^{emiss} H(\nu_{ein} - \nu_{Kx,l_1}).$$

$H(\nu_{ein} - \nu_{Kx,l_1})$ ist eine Stufenfunktion, die dafür sorgt, dass $dI_{Kx,l_1}(\nu_{ein}, \theta_{ein}, z_1) = 0$ ist, wenn die Energie des auftreffenden Photons $h\nu_{ein}$ unterhalb der Energie der Absorptionskante der K -Schale von Element l_1 liegt.

Nun wird berechnet, wie viel dieser aus Schicht 1 emittierten Strahlung Schicht 2 erreicht. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon durch die dazwischen liegenden Schichten kommt, hängt vom Winkel θ' ab, unter dem das Fluoreszenz-Photon aus Schicht 1 emittiert wird (Abb. B.2). Analog zu Gleichung (4.9) für die einfache Fluoreszenz ergibt sich der Faktor

$$W^{trans}(\nu_{Kx,l_1}, (z_2 - z_1), \theta_{ein}) = \exp \left[- \sum_l [\sigma_{A,l}(\nu_{Kx,l_1}) \cdot \rho_{A,l}] \cdot \frac{(z_2 - z_1)}{\sin(\theta')} \right]. \quad (B.11)$$

ν_{Kx,l_1} ist die Frequenz des Fluoreszenz-Photons aus Schicht 1.

Wir betrachten nun alle Strahlung, die unter dem Winkel θ' zur Schichtoberfläche in einem Winkelbereich $d\theta'$ ein Volumenelement D in Schicht 1 verlässt (Abb. B.2). Sie bildet eine Kegelschale. Das Verhältnis dieser Strahlung, $J_{d\theta}$, zur gesamten aus D emittierten Strahlung, J_{ges} , ist gleich dem Verhältnis des Raumwinkels der Kegelschale zum Raumwinkel einer Kugeloberfläche:

$$\frac{J_{d\theta}}{J_{ges}} = \frac{2\pi \cos \theta' d\theta'}{4\pi}. \quad (B.12)$$

Die Strahlung, die auf Schicht 2 unter einem Winkel von θ' auftrifft, wird zu einem Anteil von

$$1 - \exp\left(-\sigma_{A,l_2}(\nu_{Kx,l_1}) \cdot \rho_{A,l_2} \cdot \frac{dz_2}{\sin(\theta')}\right) = \sigma_{A,l_2}(\nu_{Kx,l_1}) \cdot \rho_{A,l_2} \cdot \frac{dz_2}{\sin(\theta')} \quad (\text{B.13})$$

in Schicht 2 absorbiert. Mit Gleichung (B.11) bis (B.13) erhält man die Strahlung $J_{d\theta'}^{absorb}$, die aus D unter dem Winkel θ' Schicht 2 erreicht und absorbiert wird, aus

$$J_{d\theta'}^{absorb}(\theta', z_{i_1}, z_{i_2}) = J_{ges} \cdot \frac{d\theta'}{2 \tan \theta'} \cdot \sigma_{A,l_2}(\nu_{Kx,l_1}) \cdot \rho_{A,l_2} \cdot dz_2 \quad (\text{B.14})$$

$$\cdot \exp\left(-\sum_l [\sigma_{A,l}(\nu_{Kx,l_1}) \rho_{A,l}] \frac{(z_2 - z_1)}{\sin(\theta')}\right).$$

Um den Anteil der gesamten in Schicht 2 absorbierten Strahlung zu erhalten, muss Gleichung (B.14) über den Winkel θ' von $\theta' = 0$ bis $\theta' = 90^\circ$ integriert werden. Mit der Substitution $t := 1/\sin \theta'$ erhält man

$$J^{absorb}(z_1, z_2) = \int_0^{90^\circ} J_{d\theta'}^{absorb}(\theta', z_{i_1}, z_{i_2}) \quad (\text{B.15})$$

$$= \frac{1}{2} J_{ges} \cdot \sigma_{A,l_2}(\nu_{Kx,l_1}) \cdot \rho_{A,l_2} dz_2 \cdot \int_1^\infty \frac{dt}{t} \exp\left(-\sum_l [\sigma_{A,l}(\nu_{Kx,l_1}) \rho_{A,l}] (z_2 - z_1) \cdot t\right). \quad (\text{B.16})$$

Da Gleichung (B.15) für jedes Volumenelement D in Schicht 1 gilt, kann J_{ges} durch die Intensität der einfachen Fluoreszenz-Strahlung aus Gleichung (B.10) ersetzt werden. Die Berechnung des Anteils der in Schicht 2 absorbierten Strahlung, die zur Abstrahlung von Fluoreszenz-Strahlung führt und die Abschwächung dieser Strahlung durch die Schichten zwischen Schicht 2 und Oberfläche erfolgt wie im Fall der einfachen Fluoreszenz. Da das erste Fluoreszenz-Photon, das aus Schicht 1 von Element l_1 emittiert wird, nur dann die K-Schale von Element l_2 ionisieren kann, wenn dessen Energie $h\nu_{Kx,l_1}$ größer ist als die Energie $h\nu_{K,l_2}$ der Absorptionskante der K-Schale von Element l_2 (also $h\nu_{Kx,l_1} > h\nu_{K,l_2}$), wird der Term für die Emission des zweiten Fluoreszenz-Photons mit der Stufenfunktion $H(h\nu_{Kx,l_1} - h\nu_{K,l_2})$ multipliziert (siehe Abschn. B.1). Zum Schluss muss noch über alle möglichen Frequenzen des ersten Fluoreszenz-Photons ν_{Kx,l_1} aufsummiert werden und über z_1 und z_2 integriert werden. Damit ergibt sich insgesamt für die Intensität der zweifachen Fluoreszenz einer homogenen Schicht durch Bestrahlung mit

monochromatischer Strahlung der Frequenz ν_{ein} :

$$\begin{aligned}
 I_{Kx,l_2}^{2,homo}(\nu_{ein}, \theta_{ein}, \theta_{aus}) &= I_0(\nu_{ein}) \cdot \sum_{\nu_{Kx,l_1}} \int_{z_1=0}^{z_{max}} \int_{z_2=0}^{z_{max}} & (B.17) \\
 & H(\nu_{ein} - \nu_{K,l_1}) J_{K,l_1} g_{Kx,l_1} \omega_{K,l_1} \sigma_{A,l_1}(\nu_{ein}) \rho_{A,l_1} \frac{dz_1}{\sin(\theta_{ein})} \\
 & \cdot \int_1^\infty \frac{dt}{t} \exp \left[- \sum_l [\sigma_{A,l}(\nu_{Kx,l_1}) \rho_{A,l}(z_2 - z_1)] \cdot t \right] \\
 & \cdot \frac{1}{2} q H(\nu_{Kx,l_1} - \nu_{K,l_2}) J_{K,l_2} g_{Kx,l_2} \omega_{K,l_2} \cdot \sigma_{A,l_2}(\nu_{Kx,l_1}) \rho_{A,l_2} dz_2 \\
 & \cdot \exp \left(- \sum_l [\sigma_{A,l}(\nu_{ein}) \rho_{A,l}] \frac{z_1}{\sin(\theta_{ein})} \right) \\
 & \cdot \exp \left(- \sum_l [\sigma_{A,l}(\nu_{Kx,l_2}) \rho_{A,l}] \frac{z_2}{\sin(\theta_{aus})} \right) \\
 & =: I_0(\nu_{ein}) \cdot W_{Kx,l}^{2,homo}(\nu_{ein}, \theta_{ein}, \theta_{aus}). & (B.18)
 \end{aligned}$$

Durch den Geometriefaktor q wird berücksichtigt, dass nur ein Teil der emittierten Fluoreszenz-Strahlung in Richtung Detektor abgestrahlt wird. Er ist derselbe wie für den Fall der einfachen Fluoreszenz.

z_{max} gibt die Dicke der Schicht an. Die Summe $\sum_{\nu_{Kx,l_1}}$ steht für die Summe über alle Übergänge zur K-Schale ($K\alpha$, $K\beta$) aller Elemente in der Probe. Durch die beiden Stufenfunktionen $H(\nu_{ein} - \nu_{K,l_1})$ und $H(\nu_{Kx,l_1} - \nu_{K,l_2})$ sind Übergänge ungleich Null, für die $\nu_{ein} > \nu_{K,l_1}$ und $\nu_{Kx,l_1} > \nu_{K,l_2}$ gilt.

B.2.1 Fehler durch Begrenzung des aktiven Volumens

In Anhang B.2 wurde für die Herleitung der Intensität der zweifachen Fluoreszenz über den Winkel θ' , unter dem die Fluoreszenz-Strahlung aus Schicht 1 die Schicht 2 erreicht von $\theta' = 0$ bis $\theta' = 90^\circ$ integriert. Das bedeutet, dass Schicht 2 als unendlich ausgedehnt betrachtet wird. Das ist natürlich nicht der Fall - insbesondere sieht der Detektor nur einen begrenzten Bereich der Schicht. Um abschätzen zu können, wie groß der Fehler ist, der durch diese Näherung in den Rechnungen gemacht wird, wird berechnet, wie viel der Fluoreszenz-Strahlung, die in einer Schicht parallel zur Oberfläche im aktiven Volumen emittiert wird, den Sichtbereich des Detektors verlässt.

In Abbildung B.3 ist der Rand des Sichtbereichs bei $x = 0$ eingezeichnet. Die in dx parallel zur Oberfläche und in der Abbildung nach links emittierte Strahlung sei $j \cdot dx'$, und die aus der gesamten Schicht in diese Richtung emittierte Strahlung ist $I := j \cdot \Delta x$. An der Stelle $x = 0$ hat die in dx' emittierte Strahlung noch die Intensität

$$j \cdot dx' \cdot e^{-\alpha x'}. \quad (B.19)$$

Hier ist α der frequenzabhängige Absorptionskoeffizient. Dieser Teil der Strahlung verlässt den Sichtbereich. Das heißt, zweifache Fluoreszenz, die durch diese Strahlung verursacht wird, wird nicht detektiert. Der Teil, der aus der gesamten Schicht emittiert wird und das aktive Volumen verlässt, ist das Integral von (B.19) über x von $x = \Delta x_{Rand}$ bis $x = \Delta x_{Rand} + \Delta x$ gleich

$$I_{raus} = j \cdot \int_{\Delta x_{Rand}}^{\Delta x_{Rand} + \Delta x} dx' \cdot e^{-\alpha x'} = j \cdot \frac{1}{\alpha} e^{-\alpha \Delta x_{Rand}} (1 - e^{-\alpha \Delta x}) \quad (B.20)$$

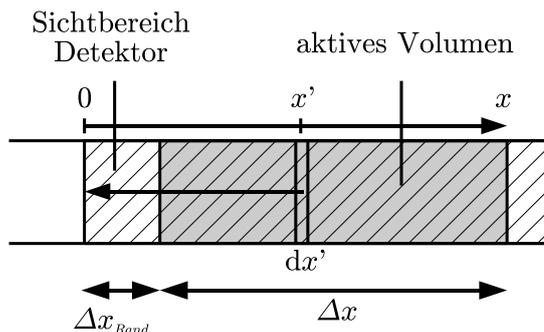


Abbildung B.3: Skizze zur Fehlerabschätzung aufgrund der räumlichen Begrenzung des aktiven Volumens.

und das Verhältnis von dieser Strahlung zur emittierten Strahlung ist

$$\frac{I_{raus}}{I} = \frac{1}{\alpha \Delta x} e^{-\alpha \Delta x_{Rand}} (1 - e^{-\alpha \Delta x}). \quad (\text{B.21})$$

Für α wird $\alpha = \sum_l \rho_{A,l} \sigma_{A,l}(h\nu)$ eingesetzt.

Der Teil der zweifachen Fluoreszenz, der außerhalb des Sichtbereichs des Detektors emittiert wird, macht einen Fehler zwischen Rechnung und Messung. In vertikaler Richtung wird der Strahleneingang zum Detektor nur durch den Slit im Detektor-Arm begrenzt (auf $300 \mu\text{m}$), wogegen der Slit am Detektor selbst ganz geöffnet wurde (10 mm). Dadurch ergibt sich in vertikaler Richtung ein Sichtbereich auf der Probe von ebenfalls etwa 10 mm . Der durch die Synchrotronstrahlung angeregte Bereich ist vertikal durch den Kollimator auf $300 \mu\text{m}$ begrenzt ($\Delta x = 300 \mu\text{m}$). Der Abstand zum Rand des Sichtbereiches beträgt also $(10 \text{ mm} - 0,3 \text{ mm})/2 \approx 5 \text{ mm} = \Delta x_{Rand}$. Das mit diesen Größen berechnete Verhältnis (B.21) ist für alle Materialien und für alle Fluoreszenz-Strahlungen sehr klein ($I_{raus}/I < 10^{-10}$).

In horizontaler Richtung ist die Ausdehnung des aktiven Volumens aufgrund des flachen Einfall-Winkels eine horizontale Ausdehnung von ca. $300 \mu\text{m} / \sin(3,7^\circ) = 4,6 \text{ mm} = \Delta x$. Die hierfür berechneten Verhältnisse I_{raus}/I sind in Tabelle B.1 eingetragen. Sie wurden mit den Wirkungsquerschnitten aus Abbildung 4.3 und den atomaren Dichten, die für die entsprechenden Verbindungen in Tabelle C.2 eingetragen sind, berechnet. Die atomaren Dichten wurden aus den Volumina der Einheitszellen der Verbindungen, die der Literatur entnommen wurden, sowie der Anzahl der Atome pro Einheitszelle bestimmt.

Der größte Wert in der Tabelle ist $0,04$. Das heißt, dass der Fehler bei der Berechnung der zweifachen Fluoreszenz, der durch Integration des Winkels von $\theta' = 0$ bis $\theta' = 90^\circ$ gemacht wird kleiner als 4% ist.

B.3 Ergänzungen zur Parametrisierung der Tiefenverteilungen

Gezeigt wird die lineare Unabhängigkeit der Gleichungen aus 4.4. Für $a_{l^*} \neq 0$ sind die Gleichungen

$$\frac{a_{l^*}}{a_{l'}} = \frac{\tau_{l^*}}{\tau_{l'}} \quad \text{mit } 0 < l' \leq m \text{ und } l' \neq l^* \quad (\text{B.22})$$

Tabelle B.1: Das Verhältnis I_{raus}/I aus Gleichung (B.21) für die $K\alpha$ -Fluoreszenz-Strahlung von Ga, Mo und In in verschiedenen Verbindungen.

Verbindung	Ga- $K\alpha$	Mo- $K\alpha$	In- $K\alpha$
Cu	< 0,01	< 0,01	0,01
CuIn ₂	< 0,01	< 0,01	0,01
Cu _{0,86} Ga _{0,14}	< 0,01	< 0,01	0,01
CuInS ₂	< 0,01	0,02	0,04
CuGaS ₂	< 0,01	0,01	0,03
Mo	< 0,01	0,01	< 0,01

linear unabhängig von einander, da jedes $a_{l'}$ nur in jeweils einer der $m - 1$ Gleichung enthalten ist. Alle weiteren Gleichungen

$$\frac{a_{l''}}{a_{l'}} = \frac{\tau_{l''}}{\tau_{l'}} \quad (\text{B.23})$$

sind von den Gleichungen in (B.22) linear abhängig, da sie durch

$$\frac{a_{l''}}{a_{l'}} = \frac{a_{l^*}/a_{l'}}{a_{l^*}/a_{l''}} \quad (\text{B.24})$$

aus diesen gebildet werden können.

Um aus den insgesamt $n \cdot (\frac{1}{2}m \cdot (m - 1))$ Gleichungen aus (4.40) $n \cdot (m - 1)$ linear unabhängige Gleichungen auszuwählen, muss also für jede der n Teilschichten ein a_{l^*} gewählt werden, das ungleich Null ist.

Anhang C

Literaturdaten der beobachteten Phasen

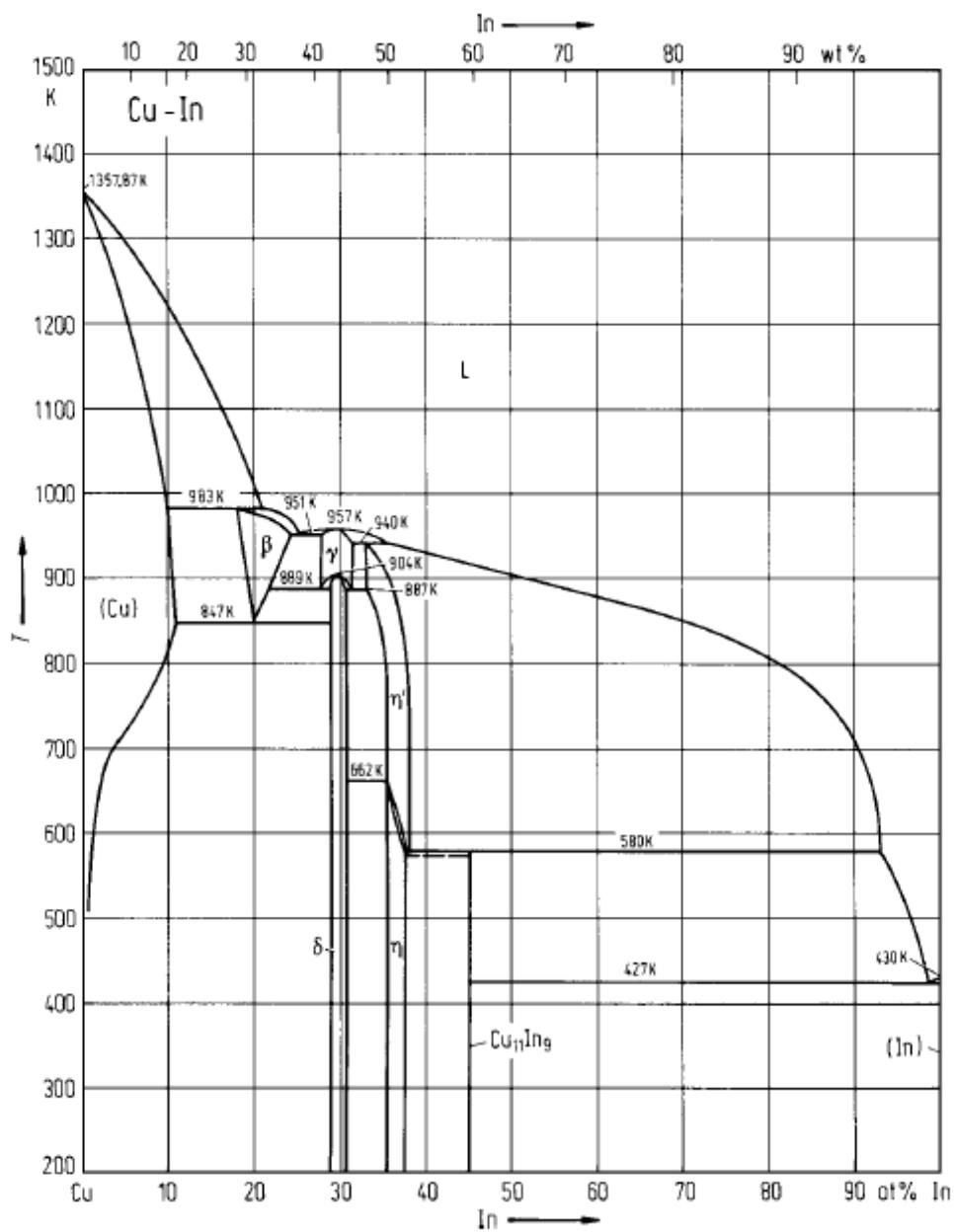


Abbildung C.1: Phasendiagramm der Systeme Cu-In nach [Bolcavage et al., 1993].

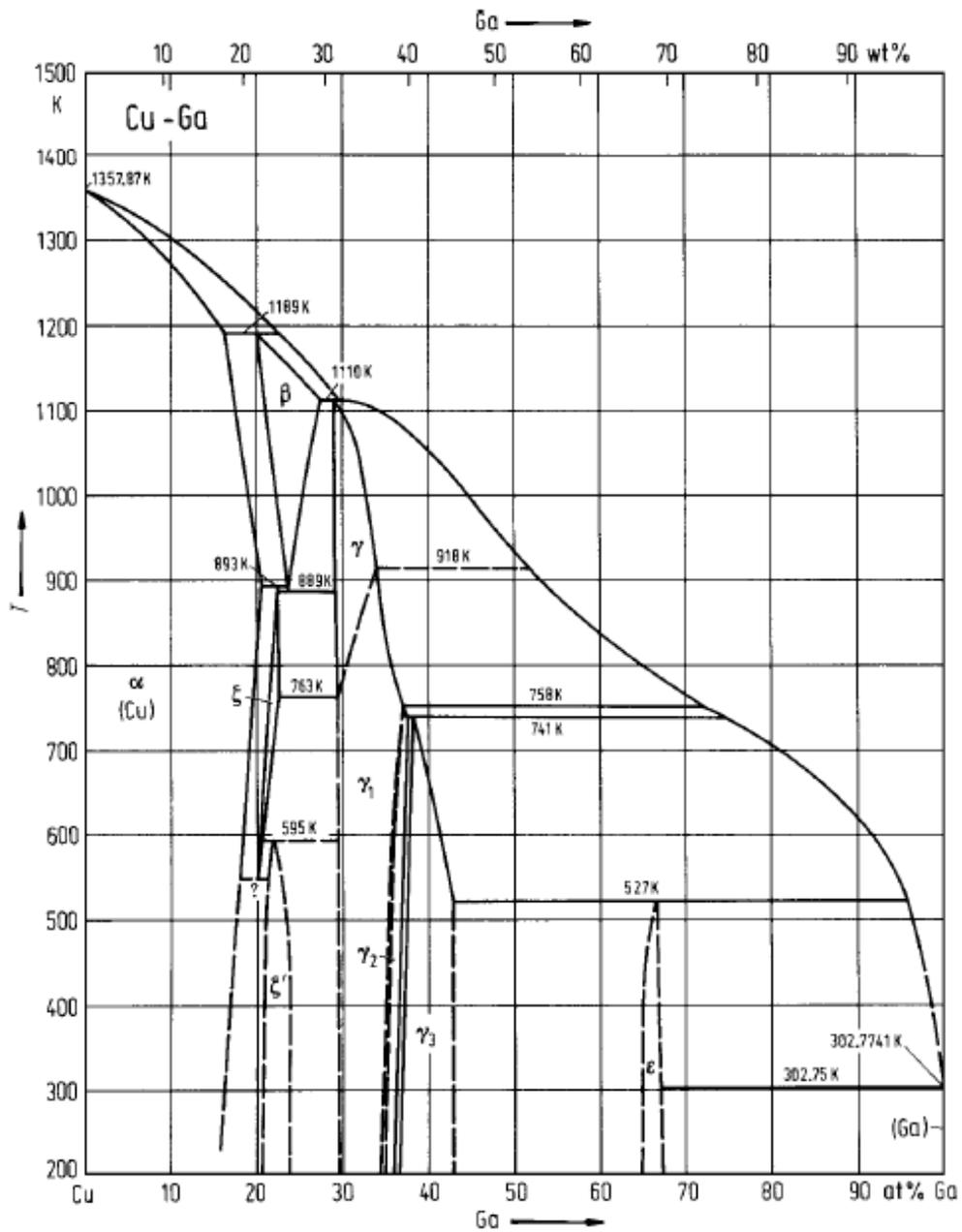


Abbildung C.2: Phasendiagramm der Systeme Cu-Ga nach [Subramanian & Laughlin, 1989].

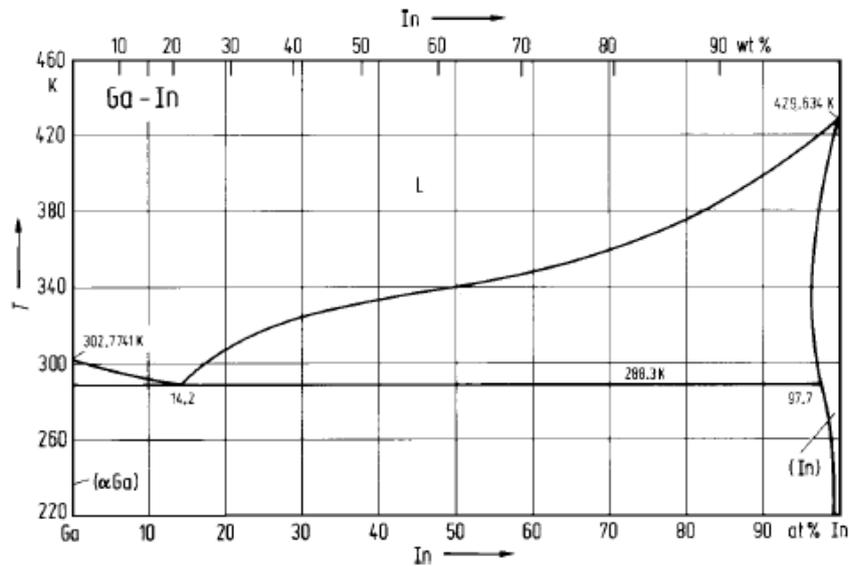


Abbildung C.3: Phasen-Diagramm des Ga-In-Systems nach [Anderson & Ansara, 1989].

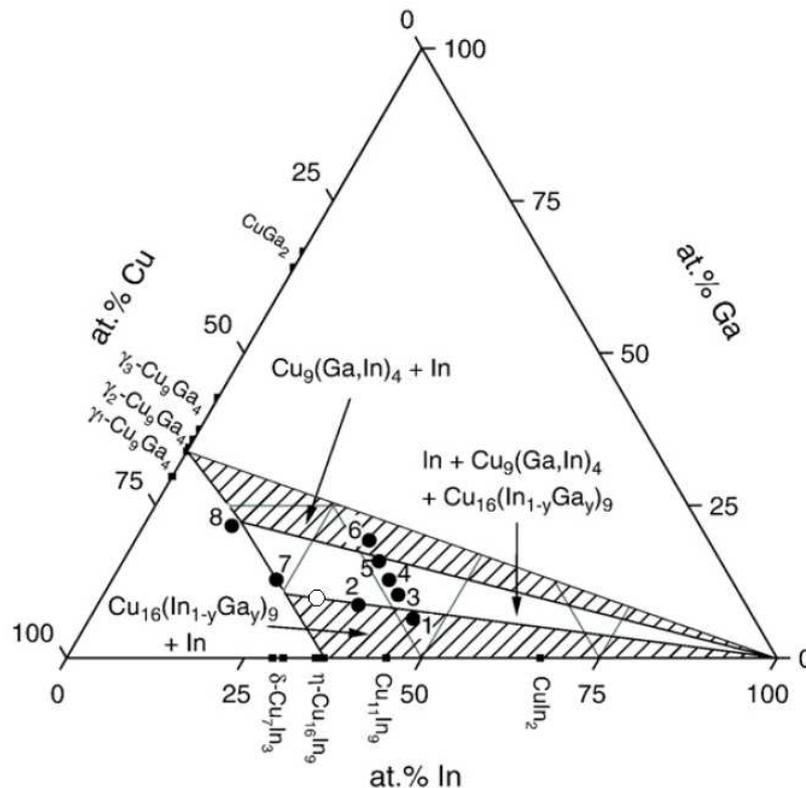


Abbildung C.4: Ternäres Phasendiagramm des Cu-Ga-In-Systems bei Raumtemperatur [Purwins et al., 2007]. Der weiß ausgefüllte Kreis markiert die Zusammensetzung der Vorläuferschichten mit $[Cu]/([In] + [Ga]) = 1,5$ und $[Ga]/([In] + [Ga]) = 0,24$, die für die EDXRD-Experimente in 3.7 verwendet wurden.

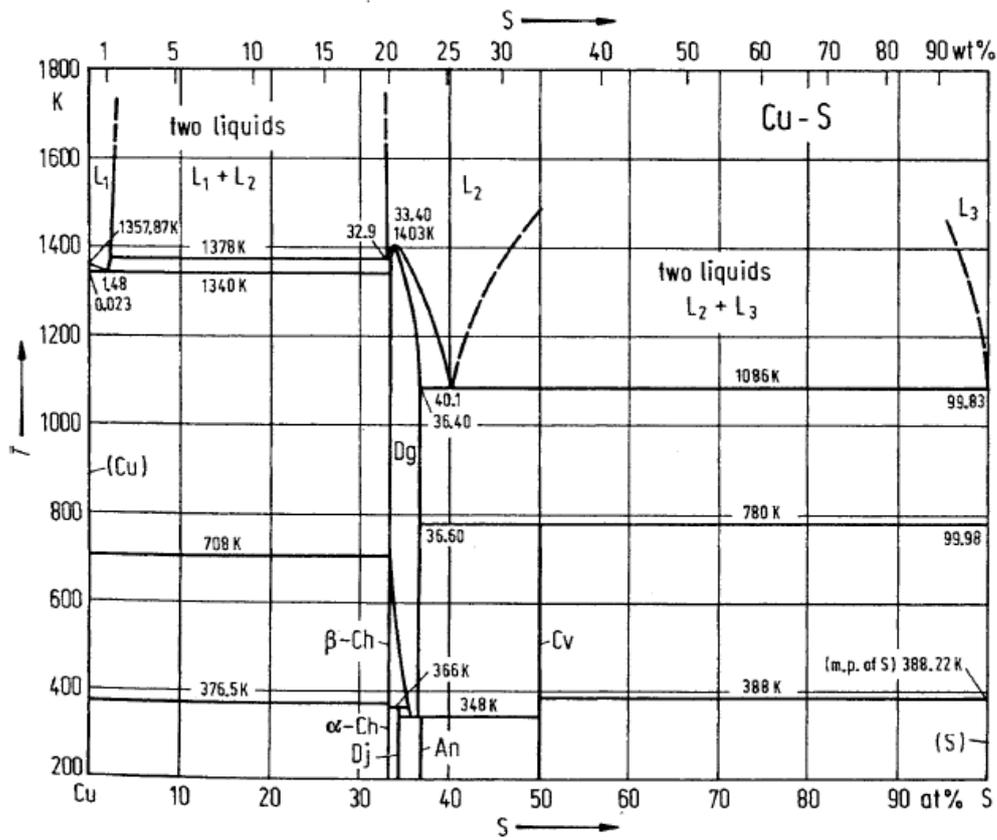
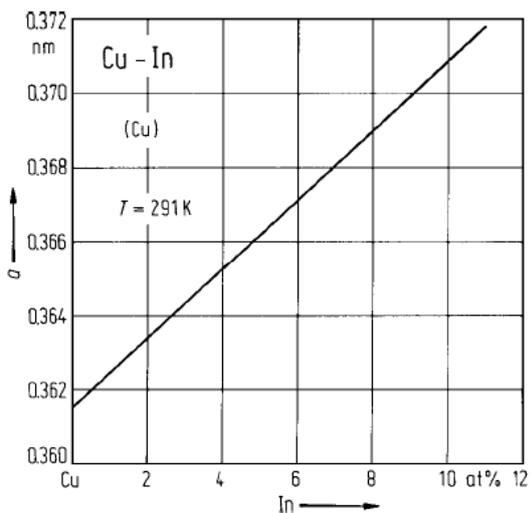
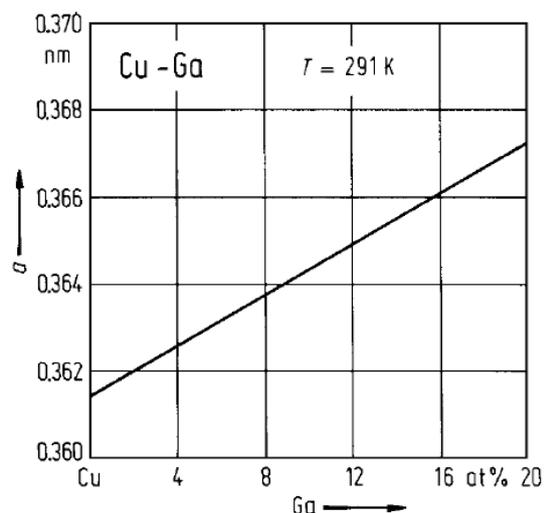


Abbildung C.5: Phasen-Diagramm des Cu-S-Systems nach [Chakrabarti & Laughlin, 1995].



a)



b)

Abbildung C.6: Gitterparameter von a) $Cu_{1-x}In_x$ (fcc) in Abhängigkeit des In-Gehalts in at%. [Subramanian & Laughlin, 1989] und b) von $Cu_{1-x}Ga_x$ (fcc) in Abhängigkeit des Ga-Gehalts in at%. [Owen & Roberts, 1939].

Tabelle C.1: Raumgruppen und Gitterparameter der in den in-situ EDXRD-Experimenten in Kapitel 3 beobachteten Phasen. Alle Werte wurden, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur gemessen.

Phase	Symmetrie-Gruppe	Gitterparameter	Referenz
Cu	Fm $\bar{3}$ m	$a = 0,36148$ nm	[Swanson & Tatge, 1953]
In	I4/mmm	$a = 0,32512$ nm $c = 0,49467$ nm	[Smith & Schneider, 1964]
CuIn ₂	I4/mcm	$a = 0,6645$ nm $c = 0,5376$ nm	[Keppner et al., 1985]
Cu ₁₁ In ₉	C2/m	$a = 1,2814$ nm $b = 0,43543$ nm $c = 0,7353$ nm $\beta = 54,49^\circ$	[Rajasekharan & Schubert, 1981]
Cu ₁₆ In ₉	P6 ₃ mmc	$a = 0,4269$ nm $c = 0,5239$ nm	[Laves & Wallbaum, 4142]
Cu ₉ In ₄	F $\bar{4}$ 3m	$a = 0,9097$ nm	[Che & Ellner, 1992]
Cu ₇ In ₃	P $\bar{1}$	$a = 0,36148$ nm $b = 0,9126$ nm $c = 0,6724$ nm $\beta = 90,22^\circ$ $\gamma = 106,81^\circ$	[Koster et al., 1980]
CuGa ₂	I4/mcm	$a = 0,2830$ nm $c = 0,5839$ nm	[El-Boragy & Schubert, 1972]
Cu ₉ Ga ₄	F $\bar{4}$ 3m	$a = 0,8747$ nm	[Stokhuyzen et al., 1974]
CuS	P6 ₃ mmc	$a = 0,3792$ $c = 1,6344$	[Fjellvag et al., 1988]
Cu _{2-δ} S	Fm3m	$a = 0,5628$ nm (470 K)	[Oliveria et al., 1988]
CuIn ₅ S ₈	F $\bar{4}$ 3m	$a = 1,06858$ nm	[Gastaldi & Scaramuzza, 1980]
CuInS ₂	I $\bar{4}$ 2d	$a = 0,5517$ nm $c = 1,106$ nm	[Hahn et al., 1953]
CuGaS ₂	I $\bar{4}$ 2d	$a = 0,5349$ nm $c = 1,047$ nm	[Hahn et al., 1953]

Tabelle C.2: Atomaren Dichten der beobachteten Phasen, gerechnet aus den Daten der Kristallstrukturen aus den angegebenen Referenzen (V_{EZ} - Volumen der Einheitszelle).

Verbindung	V_{EZ} (nm^3)	Anzahl der Atome pro Einheitszelle	atomare Dichte ρ_A (nm^{-3})	Referenz
Cu	0,047	4	85,1	[Swanson & Tatge, 1953]
In	0,052	2	38,2	[Smith & Schneider, 1964]
CuIn ₂	0,237	12	50,2	[Keppner et al., 1985]
Cu ₁₁ In ₉	0,334	20	59,9	[Rajasekharan & Schubert, 1981]
Cu ₁₆ In ₉	0,096	~ 6 ¹⁾	$\sim 62,8$ ¹⁾	[Laves & Wallbaum, 4142]
Cu ₇ In ₃	0,587	40	68,1	[Koster et al., 1980]
Cu ₉ In ₄	0,753	52	69,1	[Che & Ellner, 1992]
Cu _{0,86} Ga _{0,14}	0,049	(4)	82,0	nach [Owen & Roberts, 1939]
Cu ₉ Ga ₄	0,669	52	77,7	[Stokhuyzen et al., 1974]
CuInS ₂	0,34	16	47,1	[Hahn et al., 1953]
CuIn ₅ S ₈	1,220	56	45,9	[Gastaldi & Scaramuzza, 1980]
CuGaS ₂	0,30	16	53,3	[Hahn et al., 1953]
CuS	0,203	12	59,1	[Fjellvag et al., 1988]
Cu _{2-δ} S	0,178 (T=200°C)	12 ²⁾	67,3 ²⁾	[Oliveria et al., 1988]
Mo	0,031	2	64,5	[Swanson & Tatge, 1953]

¹⁾ Für die Berechnung der atomaren Dichte der Phase Cu₁₉In₉ konnten in der Literatur keine verlässlichen Daten gefunden werden. [Laves & Wallbaum, 4142] haben für die Phase eine teilweise gefüllte Ni₂In-Struktur der Raumgruppe P6₃mmc identifiziert mit $V_{EZ} = 0,096 \text{ nm}^3$. Bei vollständiger Füllung (d.h. 6 Atome pro Einheitszelle) würde sich die angegebene atomare Dichte ergeben.

²⁾ Der Parameter δ variiert laut [Sorokin et al., 1975] von $0 \leq \delta \leq 0,25$. Der angegebene Wert für die atomare Dichte wurde für den Fall $\delta = 0$ berechnet.

Anhang D

Ergänzungen

D.1 Tiefenaufgelöste REM-EDX-Messung an einer $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ -Zelle

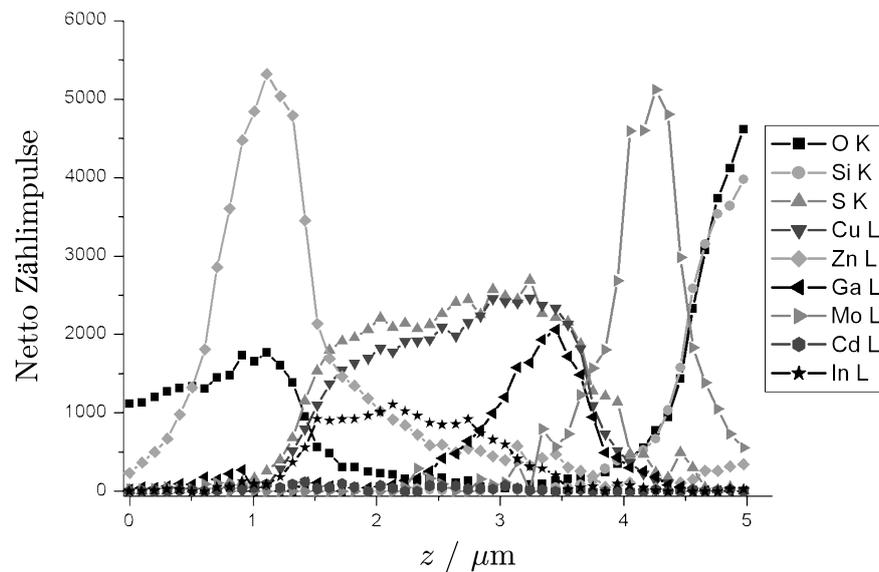


Abbildung D.1: REM-EDX-Linien-Scan gemessenen an einem Querschnitt einer $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ -Solarzelle. Die Daten wurden aus dem REM-EDX-Mapping aus Abbildung 6.1, Kapitel 6 extrahiert.

D.2 Eingangsdaten für Simulation der Quantenausbeuten

Tabelle D.1: Eingangsdaten für die Simulation der Banddiagramme und Quantenausbeuten aus Kapitel 1 mit SCAPS [Burgelman et al., 2000] einer ZnO/CdS/CuInS₂-Solarzellen nach [Klenk, 2007] (außer Absorptionskonstanten). Für die Simulation von Banddiagramm und Quantenausbeute der ZnO/CdS/CuInS₂/CuGaS₂-Solarzelle wurden für die Cu(In_{0,15}Ga_{0,85})S₂-Schicht die gleichen Parameter verwendet wie für die CuInS₂-Schicht, außer einer Dicke von 0,7 μm , einer Bandlücke von 2,35 eV, einer Elektronen-Affinität von 3,65 eV und einem Störstellen-Energieniveau von 1,25 eV. Die Schichtdicke von CuInS₂ wurde für diesen Fall auf 1,3 μm gesetzt, so dass die Gesamtschichtdicke unverändert blieb.

	ZnO	Grenzfl.	CdS	Grenzfl.	CuInS ₂
Dicke (μm)	0,5		0,05		2
Energielücke (eV)	3,3		2,42		1,5
Elektronen-Affinität (eV)	4,9		4,7		4,5
Dielektrizitätskonstante	10		10		10
Effektive Zustandsdichte LB ($1/\text{cm}^3$)	$1 \cdot 10^{19}$		$1 \cdot 10^{19}$		$1 \cdot 10^{19}$
Effektive Zustandsdichte VB ($1/\text{cm}^3$)	$1 \cdot 10^{19}$		$1 \cdot 10^{19}$		$1 \cdot 10^{19}$
Therm. Geschw. e (cm/s)	$1 \cdot 10^7$		$1 \cdot 10^7$		$1 \cdot 10^7$
Therm. Geschw. h (cm/s)	$1 \cdot 10^7$		$1 \cdot 10^7$		$1 \cdot 10^7$
Beweglichkeit e (cm^2/Vs)	2		1		5
Beweglichkeit h (cm^2/Vs)	2		1		5
Donatorkonzentration ($1/\text{cm}^3$)	$1 \cdot 10^{18}$		$1 \cdot 10^{14}$		0
Akzeptorkonzentration ($1/\text{cm}^3$)	0		0		$5 \cdot 10^{16}$
Störstellen:					
Wirkungsquerschnitt e (cm^2)	$1 \cdot 10^{15}$				
Wirkungsquerschnitt h (cm^2)	$1 \cdot 10^{15}$				
Energieniveau (vom VB) (eV)	1,65	1,21	1,21	0,75	1,25
Konzentration ($1/\text{cm}^3$)	$1 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{15}$
Absorptionskonstante A ($\text{eV}^{(1/2)}/\text{cm}$)	$3 \cdot 10^5$		$2 \cdot 10^5$		$1 \cdot 10^5$
Metallkontakte					
Grenzfl.rekombinationsgeschw. e (cm/s)	$1 \cdot 10^7$	Rückk.	$1 \cdot 10^7$	Frontk.	
Grenzfl.rekombinationsgeschw. h (cm/s)	$1 \cdot 10^7$		$1 \cdot 10^7$		

Literaturverzeichnis

- [Alvarez-Garcia et al., 2003] Alvarez-Garcia, J., Barcones, B., Romano-Rodriguez, A., Calvo-Barrio, L., Perez-Rodriguez, A., Morante, J. R., Scheer, R., & Klenk, R. (2003). Sulfurization of Cu/In precursors for CuInS₂-based solar cells. *J. Electrochem. Soc.*, 150, G400–G403.
- [Anderson & Ansara, 1989] Anderson, T. J. & Ansara, I. (1989). *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 10, 1813.
- [Bambynek et al., 1972] Bambynek, W., Crasemann, B., Fink, R. W., Freund, H. U., Mark, H., Swift, C. D., Price, R. E., & Rao, P. V. (1972). *Rev. Mod. Phys.*, 44, 716.
- [Barbalace, 2007a] Barbalace, K. (2007a). Periodic table of elements - Copper - Cu. EnvironmentalChemistry.com.
- [Barbalace, 2007b] Barbalace, K. (2007b). Periodic table of elements - Gallium - Ga. EnvironmentalChemistry.com.
- [Beattie & Brisse, 1954] Beattie, H. J. & Brisse, R. M. (1954). *Anal. Chem.*, 26, 980.
- [Berwian, 2005] Berwian, P. (2005). *Experimentelle Untersuchung und Modellierung der Bildungskinetik von CuInSe₂-basierten Halbleiter-Dünnschichten für die Solarzellenherstellung*. PhD thesis, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.
- [Binsma et al., 1980] Binsma, J. J. M., Giling, L. J., & Bloem, J. (1980). Phase relations in the system Cu₂S-In₂S₃. *J. Cryst. Growth*, 50, 429–436.
- [Bolcavage et al., 1993] Bolcavage, A., Chen, S. W., Kao, C. R., Chang, Y. A., & Romig, A. D. (1993). Phase equilibria of the Cu-In system I: Experimental investigation. *J. Phase Equilib.*, 14(1), 14–21.
- [Bronstein et al., 1997] Bronstein, I. N., Semendjajew, K. A., Musiol, G., & Mühlig, H. (1997). *Taschenbuch der Mathematik, 3. Auflage*. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main.
- [Buras & Gerward, 1989] Buras, B. & Gerward, L. (1989). Application of x-ray energy-dispersive diffraction for characterization of materials under high pressure. *Prog. Crystal Growth and Caract.*, 18, 93–138.
- [Burgelman et al., 2000] Burgelman, M., Nollet, P., & Degraeve, S. (2000). Modelling polycrystalline semiconductor solar cells. *Thin Solid Films*, 361-362, 527–532.
- [Calvo-Barrio et al., 2001] Calvo-Barrio, L., Perez-Rodriguez, A., Alvarez-Garcia, J., Romano-Rodriguez, A., Barcones, B., Morante, J., Siemer, K., Luck, I., Klenk, R., & Scheer, R. (2001). Combined in-depth scanning auger microscopy and raman scattering characterisation of CuInS₂ polycrystalline films. *Vacuum*, 63, 315–321.

- [Chakrabarti & Laughlin, 1995] Chakrabarti, D. J. & Laughlin, D. E. (1995). Cu-S. *Binary Alloy Phase Diagrams*, 3, 1468–1471.
- [Che & Ellner, 1992] Che, G. & Ellner, M. (1992). Powder crystal data for the high-temperature phases Cu_4In , $\text{Cu}_9\text{In}(\text{h})$ and $\text{Cu}_2\text{In}(\text{h})$. *Powder Diffr.*, 7, 107.
- [Deslattes et al., 2003] Deslattes, R., E.G. Kessler, J., Indelicato, P., de Billy, L., Lindroth, E., & Anton, J. (2003). X-ray transition energies: new approach to a comprehensive evaluation. *Rev. Mod. Phys.*, 75, 35–99.
- [Djordjevic et al., 2006] Djordjevic, J., Rudigier, E., & Scheer, R. (2006). Real-time studies of phase transformations in Cu-In-Se-S thin films 3: Selenization of Cu-In precursors. *Journal of Crystal Growth*, 294, 218–230.
- [Dzionk et al., 1995] Dzionk, C., Metzner, H., Lewerenz, H. J., & Mahnke, H.-E. (1995). Perturbed angular correlations study of thin Cu-In films. *Journal of Applied Physics*, 78(4), 2329.
- [El-Boragy & Schubert, 1972] El-Boragy, M. & Schubert, K. (1972). *Z. Metallkde.*, 63, 52.
- [Evans, 1995] Evans, H. E. (1995). Stress effects in high temperature oxidation of metals. *International Materials Review*, 40(2), 1–40.
- [Fjellvag et al., 1988] Fjellvag, H., Gronvold, F., Stolen, S., Andresen, A. F., & Müller-Käfer, R. (1988). Low-temperature distortion in CuS. *Z. Kristallogr.*, 184, 111–121.
- [Gastaldi & Scaramuzza, 1980] Gastaldi, L. & Scaramuzza, L. (1980). Single-crystal structure analysis of the spinel copper pentaindium octasulphide. *Acta Crystallogr.*, B36, 2751–2753.
- [Gillam & Heal, 1952] Gillam, E. & Heal, H. T. (1952). *Br. J. Appl. Phys.*, 3, 353.
- [Gossila et al., 1999] Gossila, M., Metzner, H., & Mahnke, H.-E. (1999). Coevaporated Cu-In films as precursors for solar cells. *Journal of Applied Physics*, 86(7), 3624–3632.
- [Gullikson, 2008] Gullikson, E. (2008). Bend Magnet Spectrum calculation tool. cxro.
- [Hahn et al., 1953] Hahn, H., Frank, G., Klingler, W., Meyer, A.-D., & Störger, G. (1953). Über einige ternäre Chalkogenide mit Chalcopyritstruktur. *Z. Anorg. Allg. Chemie*, 271, 153–170.
- [Hansen et al., 1970] Hansen, J. S., Freund, H. U., & Fink, R. W. (1970). Relative x-ray transition probabilities to the K-shell. *Nuclear Physics A*, 142, 604–608.
- [Henke et al., 1993] Henke, B., Gullikson, E., & Davis, J. (1993). X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $e=50\text{--}30000$ eV, $z=1\text{--}92$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 54, 181–342.
- [Henry, 1980] Henry, C. H. (1980). Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells. *J. of Applied Physics*, 51(8), 4494–4500.
- [Kaigawa et al., 2002] Kaigawa, R., Meisser, A., Klenk, R., & Lux-Steiner, M. (2002). Improved performance of thin film solar cells based on $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$. *Thin Solid Films*, 415, 266–271.
- [Kao et al., 1993] Kao, C., Bolcavage, A., Chen, S.-L., & Chen, S. W. (1993). Phase equilibria of the Cu-In system II: Thermodynamic assesment and calculation of the phase diagram. *J. Phase Equilib.*, 14(1), 22–30.

- [Keppner et al., 1985] Keppner, W., Klas, T., Körner, W., Wesche, R., & Schatz, G. (1985). Compound formation at Cu-In thin-film interfaces detected by perturbed $\gamma - \gamma$ angular correlations. *Phys. Rev. Lett.*, 54(21), 2371–2374.
- [Kittel, 2005] Kittel, C. (2005). *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg.
- [Klenk, 2007] Klenk, R. (2007). Mündliche Diskussion.
- [Kokta et al., 1976] Kokta, M., j. R. Carruthers, Gfasso, M., Kasper, H. M., & Tell, B. (1976). Ternary phase relations in the vicinity of chalcopyrite copper gallium sulfide. *Journal of Electronic Materials*, 5, 69–89.
- [Koster et al., 1980] Koster, A. S., Wolff, L. R., & Visser, G. J. (1980). Structure of copper-indium Cu_7In_3 . *Acta Cryst.*, B 36, 3094–3096.
- [Kötschau, 2003] Kötschau, I. (2003). *Strukturelle Eigenschaften von $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$ Dünnschichten*. PhD thesis, Universität Stuttgart.
- [Laves & Wallbaum, 4142] Laves, F. & Wallbaum, H. (1941/42). *Z. Angew. Mineral.*, IV, 17.
- [Levenberg, 1944] Levenberg, K. (1944). A method for the solution of certain problems in least squares. *Quart. Appl. Math.*, 2, 164–168.
- [Mainz et al., 2007a] Mainz, R., Klaer, J., Klenk, R., & Papathanasiou, N. (2007a). Solar cells based on $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ prepared by a two-step process. *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milan, Italy*, (pp. 2429–2433).
- [Mainz et al., 2007b] Mainz, R., Klenk, R., & Lux-Steiner, M. (2007b). Sulphurisation of gallium-containing thin-film precursors analysed in-situ. *Thin Solid Films*, 515(15), 5934–5937.
- [Marquardt, 1963] Marquardt, D. (1963). An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *SIAM J. Appl. Math.*, 11, 431–441.
- [McMaster et al., 1969] McMaster, W. H., Grande, N. K. D., Mallett, J. H., & Hubbell, J. H. (1969). Compilation of x-ray cross sections. *Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-50174, Sec. II*.
- [Meyer et al., 2006] Meyer, N., Meeder, A., & Schmid, D. (2006). Pilot production of large-area CuInS_2 -based solar modules. *Thin Solid Films*, 515, 5979–5984.
- [Miyake et al., 1994] Miyake, H., Hata, M., Hamamura, Y., & Sugiyama, K. (1994). *Cryst. Growth*, 144, 236.
- [Müller, 1972] Müller, R. O. (1972). *Spectrochemical Analysis by X-Ray Fluorescence*. Adam Hilger London.
- [Neisser, 2001] Neisser, A. (2001). *Gallium as an Isovalent Substitution in CuInS_2 Absorber Layers for Photovoltaic Applications*. PhD thesis, Freie Universität Berlin.
- [Neumann et al., 1981] Neumann, H., Hörig, W., Savelev, V., Lagzdonis, J., Schumann, B., & Kühn, G. (1981). The optical properties of CuInS_2 thin films. *Thin Solid Films*, 79, 167–171.
- [Oliveria et al., 1988] Oliveria, M., McMullan, R. K., & Wuensch, B. J. (1988). Single crystal neutron diffraction analysis of the cation distribution in the high-temperature phases $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{S}$, $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$, and $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$. *Solid State Ionics*, 28, 1332–1337.

- [Owen & Roberts, 1939] Owen, E. & Roberts, E. (1939). *Philos. Mag.*, 27, 294.
- [Pietzker, 2003] Pietzker, C. (2003). *In-situ Wachstumsuntersuchungen beim reaktiven Anlassen von Cu, In Schichten in elementarem Schwefel*. PhD thesis, Universität Potsdam.
- [Purwins et al., 2007] Purwins, M., Enderle, R., Schmid, M., Berwian, P., Müller, G., Hergert, F., Jost, S., & Hock, R. (2007). Phase relations in the ternary Cu-Ga-In system. *Thin Solid Films*, 515, 5895–5898.
- [Rajasekharan & Schubert, 1981] Rajasekharan, T. P. & Schubert, K. (1981). Kristallstruktur von $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$. *Zeitschrift für Metallkunde*, 72, 275–278.
- [Rao et al., 1972] Rao, P. V., Chen, M. H., & Crasemann, B. (1972). Atomic vacancy distributions produced by inner-shell ionization. *Pys. Rev. A*, 5, 997.
- [Scherman, 1955] Scherman, J. (1955). *Spectrochim. Acta*, 7, 283.
- [Shay et al., 1972] Shay, J. L., Tell, B., Kasper, H. M., & Schiavone, L. M. (1972). p-d-hybridization of valence bands of I-III-VI₂ compounds. *Phys. rev. B*, 5, 5003–5005.
- [Shiraiwa & Fujino, 1966] Shiraiwa, T. & Fujino, N. (1966). *Jpn. J. Appl. Phys.*, 5, 886.
- [Siemer et al., 2001] Siemer, K., Klaer, J., Luck, I., Bruns, J., Klenk, R., & Bräunig, D. (2001). Efficient CuInS_2 solar cells from a rapid thermal process (RTP). *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 67, 159.
- [Simic & Marinkovic, 1980] Simic, V. & Marinkovic, Z. (1980). Room temperature interactions in copper-metal film couples. *J. Less-Common Met.*, 72, 133.
- [Smith & Schneider, 1964] Smith, J. F. & Schneider, V. (1964). Anisotropic thermal expansion of indium. *J. Less-Common Met.*, 7, 17–22.
- [Sorokin et al., 1975] Sorokin, G., Andronik, I., & Kovtun, E. (1975). *Inorg. Mater. (USSR)*, 11, 1828.
- [Stokhuyzen et al., 1974] Stokhuyzen, R., Brandon, J., Chieh, P., & Pearson, W. (1974). Copper-gallium γ_1 - Cu_9Ga_4 . *Acta Crystallogr.*, B30, 2910.
- [Subramanian & Laughlin, 1989] Subramanian, P. & Laughlin, D. (1989). *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 10, 554.
- [Swanson & Tatge, 1953] Swanson, H. & Tatge, E. (1953). *Natl. Bur. Stand. Circ. 539*, 1.
- [Tertian & Claisse, 1982] Tertian, R. & Claisse, F. (1982). *Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis*. Heyden Publishing.
- [Thompson et al., 1987] Thompson, P., Cox, D., & Hastings, J. (1987). *J. Appl. Cryst.*, 20, 79.
- [Tikhomirova et al., 1993] Tikhomirova, O. I., Pikunov, M. V., Marchukova, I. D., Rochenova, I. N., & Izotova, I. P. (1993). An investigation of structural transformation during the solidification of copper-gallium alloys. *Sov. Mater. Science*, 5, 355–358.
- [Vegard, 1921] Vegard, L. (1921). Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Z. Phys.*, 5, 17.
- [Voigt, 1912] Voigt, W. (1912). *Sitzungsber. Bayerische Akad. Wiss.*, 42, 603.

- [von Klopmann et al., 2006] von Klopmann, C., Djordjevic, J., Rudigier, E., & Scheer, R. (2006). Real-time studies of phase transformations in Cu-In-Se-S thin films 2: Sulfurization of Cu-In precursors. *Journal of Crystal Growth*, 289, 121–133.
- [Walther, 2004] Walther, H. (2004). *Von experimenten mit einzelnen atomen zu quellen für quantenlicht*. Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Garching.
- [Weibke, 1939] Weibke, F. (1939). *Z. Metallkde.*, 31, 228.
- [Werner et al., 2005] Werner, J. H., Mattheis, J., & Rau, U. (2005). Efficiency limitations of polycrystalline thin film solar cells: case of Cu(In,Ga)Se₂. *Thin Solid Films*, 480-481, 399–409.
- [Würfel, 2000] Würfel, P. (2000). *Physik der Solarzellen*. Spektrum Akademischer Verlag.
- [Yamamoto & T.Miyauchi, 1972] Yamamoto, N. & T.Miyauchi (1972). Growth of single crystals of CuGaS₂ and CuGa_(1-x)In_xS₂ in In solution. *Jap. J. Appl. Phys.*, 11, 1383–1384.

Danksagung

Bei der Fertigung dieser Arbeit wurde ich von vielen Menschen unterstützt, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. All denen, die mich auf diesem Weg begleitet haben, danke ich dafür sehr herzlich.

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. M. Ch. Lux-Steiner dafür bedanken, dass sie mir diese Arbeit am Hahn-Meitner Institut ermöglicht hat. Ich weiß insbesondere die vielen, intensiven Diskussionen zu schätzen, die sie mit mir über diese Arbeit geführt hat.

Ich danke sehr herzlich Reiner Klenk dafür, dass er mich in seine Arbeitsgruppe aufgenommen hat, für die Betreuung dieser Arbeit, für die anregenden Diskussionen und Ideen und für seine bedingungslose Unterstützung in schwierigen Situationen.

Bei meiner ehemaligen Kollegin Sylvie Bakehe bedanke ich mich für die Einweisungen in die Bedienung der PVD-Anlage, den Kennlinienmessplatz und in die Messung von Quantenausbeuten.

Dankbar bin ich auch Niklas Papathanasiou für wertvolle Diskussionen zu den Wachstumsvorgängen in $\text{Cu(In,Ga)}\text{S}_2$ -Schichten sowie Immo Kötschau für die nicht weniger wertvollen Diskussionen zur Berechnung von Röntgenfluoreszenz-Signalen.

Mein Dank gilt auch Joachim Klaer für die Beschichtung zahlreicher Vorläuferschichten, Carola Kelch für das Abscheiden von CdS-Pufferschichten, Michael Kirsch für die Beschichtung der Solarzellen mit ZnO-Fensterschichten und Daniel Abou-Ras für die EDX-Messungen an Solarzellenquerschnitten.

Insbesondere möchte ich mich auch bei meinen Kollegen und Mitdoktoranden Tobias Enzenhofer, Alfons Weber, Humberto Rodriguez und Raik Hesse für die hervorragende Teamarbeit während der Messungen am Hamburger Synchrotron-Labor (Hasylab) bedanken. Ich bin froh, dass wir uns nie haben klein kriegen lassen. Bei Eveline Rudigier bedanke ich mich für die Einweisung in die EDXRD-Messungen am Hasylab. Den Mitarbeitern des Hasylab-Teams danke ich für die freundliche und professionelle Unterstützung.

An dieser Stelle möchte ich auch Ferdinand Streicher und Paul Pistor erwähnen und mich für spannende Diskussionen zur Physik von Solarzellen bedanken.

Bei allen Gruppenmitgliedern der Arbeitsgruppe von Reiner Klenk bedanke ich mich für die Unterstützung und dafür, dass sie ein sehr kollegiales Team waren, bei den Mitgliedern der Abteilung SE2 für das gute Arbeitsklima und bei Amina Grunewald für ihre Geduld.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Eltern für die moralische Unterstützung be-

danken, bei meinen Mitbewohnern Uwe Krien und Stefan Schäfer für ihr Verständnis und das gute Essen. Friederike Keye danke ich von ganzem Herzen für die unersetzliche Unterstützung während der letzten Phase dieser Arbeit.

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version
aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten

Liste der Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- Mainz, R.; Klenk, R.; Lux-Steiner, M. (2007). Sulphurisation of gallium-containing thin-film precursors analysed in-situ. *Thin Solid Films*, 515(15):5934-5937.
- Mainz, R.; Klaer, J.; Klenk, R.; Papathanasiou, N. (2007). Solar cells based on Cu(In, Ga)S_2 prepared by a two-step process. *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Milan, Italy, 2429-2433.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Die Arbeit enthält, nach meinem besten Wissen und Gewissen, weder bereits von anderen Personen veröffentlichte Materialien noch wurden jegliche Teile dieser Arbeit bereits einer anderen Universität oder ähnlichen Bildungsstätte zur Erlangung eines Abschlusses oder Titels vorgelegt, außer entsprechendes Material ist als solches gekennzeichnet.

Berlin, den 10. Februar 2008