

Röntgenfluoreszenzanalyse an Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichten zur Bestimmung der Elementtiefergradienten

vorgelegt von
Diplomphysikerin

Cornelia Streeck

aus Röbel/Müritz

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin

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

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Andreas Knorr
Gutachterin: Prof. Dr. Birgit Kanngießer
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Hans-Werner Schock
Gutachter: Dr. Burkhard Beckhoff

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 21. März 2014

Berlin 2014

D 83

Meinen Eltern

Kurzdarstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines Verfahrens zur zerstörungsfreien Quantifizierung von Elementtiefengradienten in Cu(In,Ga)Se_2 -Dünnschichten, die als Absorber von Dünnschichtsolarzellen verwendet werden. Die entwickelte Quantifizierungsmethode nutzt den Ansatz der fundamentalparameterbasierten Röntgenfluoreszenzanalyse.

Der Ga zu In Elementtiefengradient in Cu(In,Ga)Se_2 -Absorberschichten von Dünnschichtsolarzellen ist eine wichtige Einflussgröße auf die Effizienz von Solarzellen. Durch eine Einstellung des Gradienten wird der Bandabstand in der Tiefe variiert und damit die Erzeugung und Sammlung der Ladungsträger beeinflusst. Die Herstellung der Schichten kann durch verschiedene Parameter im Wachstumsprozess gesteuert werden. Für ein weiterführendes Verständnis der physikalischen Zusammenhänge beim Wachstum und der Kontrolle der Ergebnisse ist eine Analytik der erzielten Elementtiefengradienten von großer Bedeutung. Die zerstörungsfreie und referenzprobenfreie Analyse der Tiefenverteilung der Elemente in dünnen Schichten ist nach wie vor eine ungelöste Herausforderung. In dieser Arbeit wird der Ansatz der fundamentalparameterbasierten Röntgenfluoreszenzanalyse verfolgt, bei der durch Variation der Einfallswinkel im Bereich des streifenden Einfalls zwischen Probenoberfläche und Röntgenstrahl ein Zugang zu den Elementgradienten ermöglicht wird. Durch die Verwendung von monochromatischer Röntgenstrahlung und kalibrierter Instrumentierung auf Anregungs- sowie Detektionsseite im Experiment wird eine Quantifizierung der Tiefenverteilung der Elemente in der Cu(In,Ga)Se_2 -Dünnschicht ohne weitere Kalibrierproben erreicht. Durch Anpassung der gemessenen und berechneten Fluoreszenzintensitäten in Abhängigkeit vom Einfallswinkel wird mit Hilfe von parametrisierten Modellgradienten eine Elementtiefenverteilung bestimmt. Anhand von verschiedenen Testschichten und unterschiedlichen Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten mit verschieden stark ausgeprägten Gradienten werden in dieser Arbeit die Möglichkeiten und Beschränkungen der Quantifizierung dargestellt und mögliche Erweiterungen der Methodik und der Quantifizierung diskutiert.

Abstract

The goal of this work is the development of a methodology for a non-destructive quantification of elemental depth gradients in Cu(In,Ga)Se_2 thin-films used as absorber layers for thin-film solar cells. The developed quantification approach employs the fundamental parameter-based X-ray fluorescence analysis.

The elemental depth composition of Cu(In,Ga)Se_2 absorber layers of thin film solar cells is a major determining factor for the efficiency of a solar cell. By adjusting the elemental depth gradient the in-depth band gap is varied and hence the generation and collection of charge carriers is influenced. The preparation of the thin film can be controlled by various parameters during the growth process. Hence, a reliable analytical method to determine the elemental in-depth distribution is important for an advanced understanding of the physical correlations during absorber growth and for monitoring the results. The non-destructive and reference-free analysis of depth composition profiles in thin films presents an unsolved challenge. In this work the approach of fundamental-parameter-based X-ray fluorescence analysis is utilized. By varying the incidence angle in the grazing incidence range between sample surface and X-ray beam an access to the in-depth distribution of the respective elements is provided. By using monochromatic synchrotron radiation and well-characterized instrumentation at the excitation and detection channel of the experimental set-up a quantification of the elemental in-depth gradients without any calibration samples is achieved. Depth distributions are retrieved from the measured fluorescence intensities by modeling parameterized gradients, thereby matching calculated intensities to the measured intensities. By means of several test layers and varied Cu(In,Ga)Se_2 layers with differing depth composition gradients the capabilities and limitations of this analytic method as well as possible upgrades for the methodology and subsequent quantification are discussed.

Inhaltsverzeichnis

Kurzdarstellung, Abstract	v
Inhaltsverzeichnis	vii
Abkürzungsverzeichnis	xi
1. Einleitung	1
2. Cu(In,Ga)Se ₂ als Absorber von Dünnschichtsolarzellen	5
2.1. Aufbau einer Cu(In,Ga)Se ₂ -Dünnschichtsolarzelle	5
2.2. Materialeigenschaften der Cu(In,Ga)Se ₂ -Dünnschichten	6
2.2.1. Kristallstruktur	6
2.2.2. Zusammensetzungsabhängige Bandlücke	7
2.2.3. Phasendiagramm	7
2.2.4. Zusammensetzung von Cu(In,Ga)Se ₂ -Absorberschichten	8
2.3. Herstellung durch Mehrstufen-Koverdampfung	9
2.4. Elementtiefengradienten	10
2.4.1. Der Ga und In-Gradient	11
2.4.2. Cu-Verarmung der Oberfläche	11
Zusammenfassung	12
3. Grundlagen der fundamentalparameterbasierten Röntgenfluoreszenzanalyse	15
3.1. Röntgenfluoreszenz unter streifendem Einfall (GIXRF)	15
3.2. Fundamentalparameter	17
3.2.1. Absorptionskoeffizienten, Wechselwirkung von Photonen mit Materie	17
3.2.2. Absorptionskanten	18
3.2.3. Charakteristische Linien	19
3.2.4. Linienintensität, Übergangswahrscheinlichkeit	19
3.2.5. Fluoreszenzausbeute	20
3.2.6. Sprungfaktor	20
3.2.7. Coster-Kronig-Übergangswahrscheinlichkeiten	21
3.2.8. Kaskadeneffekt und Auger-Prozess	22
3.2.9. Anregungsfaktor/Fluoreszenzproduktionsfaktor	22
3.3. Grundgleichungen der Röntgenfluoreszenzanalyse	22
3.3.1. Primärfluoreszenz	23
3.3.2. Sekundärfluoreszenz	25
3.3.3. Primär- und Sekundärfluoreszenz bei Schichtsystemen	26
3.3.4. Direkte Rückrechnung	29
3.3.5. Nicht-lineare Ausgleichsrechnung nach Levenberg-Marquardt	29
3.3.6. Umsetzung der Fluoreszenzberechnung mit Datenbanken	30
3.4. Instrumentelle Umsetzung einer referenzprobenfreien RFA	31
3.4.1. Bestimmung der Photonenzahl im Anregungsstrahl	31

3.4.2. Bestimmung der effektiven Zählrate der Fluoreszenzlinien	32
Zusammenfassung	36
4. Modellierung und Quantifizierung der Cu(In,Ga)Se₂-Elementgradienten	37
4.1. Eindringtiefe und Informationstiefe	37
4.1.1. Eindringtiefe	38
4.1.2. Informationstiefe	38
4.1.3. Informationstiefenbeiträge einer endlichen Schicht	40
4.2. Zerlegung der Elementgradienten	44
4.2.1. Unterteilung in N Subschichten	44
4.2.2. Fluoreszenzbeitrag der Subschichten	45
4.3. Unterscheidbarkeit von Elementtiefengradienten in Cu(In,Ga)Se ₂ -Dünnschichten	47
4.3.1. Unterscheidbarkeit von Ga zu In Elementtiefengradienten	47
4.3.2. Cu-Verarmung der Oberfläche	51
4.4. Quantifizierung eines doppelt-linear parametrisierten Ga-Tiefengradienten	55
4.4.1. 6-Parameter-Modell/Der Ga-Gradient als doppelt-lineares Modell	56
4.4.2. Der dreistufige Quantifizierungsalgorithmus	56
4.5. Sequentielle Quantifizierung eines Elementtiefengradienten	59
4.5.1. Schwellenwertbeitrag	59
4.5.2. Sequentieller Optimierungsalgorithmus	60
4.5.3. Beispiel und Diskussion der sequentiellen Optimierung	61
Zusammenfassung	64
5. Experimenteller Aufbau und Datenanalyse	67
5.1. Experimenteller Aufbau	67
5.1.1. KMC-Strahlrohr der PTB bei BESSY II	67
5.1.2. Messkammer	70
5.2. Spektrenentfaltung	71
5.2.1. Übersicht der Fluoreszenzlinien im Spektrum einer Cu(In,Ga)Se ₂ -probe	71
5.2.2. Prinzip der Spektrenentfaltung	73
5.2.3. Untergrundanpassung	73
5.2.4. Feste Kopplung von Linienintensitäten	79
5.3. Der effektive Raumwinkel der Detektion	82
5.3.1. Definition und Berechnung	82
5.3.2. Vergleich zweier Raumwinkelmethoden	83
5.3.3. Fehlerbetrachtung des Raumwinkels	85
Zusammenfassung	90
6. Referenzprobenfreie GIXRF an homogenen Testschichten und Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichten	91
6.1. Testmessungen an Ein- und Mehrelementschichten	91
6.1.1. Cu-Einelementschicht	91
6.1.2. In-Einelementschicht	93
6.1.3. Homogene CuGa- und CuInGa-Mehrelementschichten	95
6.2. Cu(In,Ga)Se ₂ -Dünnschichten mit einem flachen Ga zu In Gradienten	98
6.3. Cu(In,Ga)Se ₂ -Dünnschichten mit einem steilen Ga zu In Gradienten	102
6.3.1. Quantifizierung steilerer Ga zu In-Gradienten	103
6.3.2. Cu(In,Ga)Se ₂ -Schichten mit einem zusätzlichen ausgedehnten Cu-Gradienten .	106
6.4. Diskriminierungsfähigkeit des doppelt-linearen Quantifizierungsansatzes	109

6.5. Ausblick der Methodik für Cu(In,Ga)Se ₂ -Dünnschichten mit verschiedenen Gradienten	111
6.5.1. Optimierung einer GIXRF-Messung durch den sequentiellen Algorithmus	111
6.5.2. Extreme Gradienten	113
7. Zusammenfassung	115
A. Anhang	119
A.1. Sputtern	119
A.2. Schichtdickenbestimmung und Tiefengradientanalyse am Rasterelektronenmikroskop .	119
A.2.1. Schichtdickenbestimmung am REM	119
A.2.2. Elementtiefengradientanalyse mit REM-EDX	122
A.3. Standardbasierte Röntgenfluoreszenzanalyse	124
A.3.1. Wellenlängendispersive XRF	124
A.3.2. Energiedispersive μ -RFA	124
A.4. Formelergänzungen	126
A.4.1. Gauß'sches Fehlerfortpflanzungsgesetz	126
A.4.2. Ergänzungen zur Berechnung der Sekundärfluoreszenz	126
A.5. Die statistische relative Unsicherheit in Abhängigkeit von Integrationszeit und Zählrate einer Fluoreszenzlinie	127
A.6. Informationstiefe und Fluoreszenzbeiträge aus unterschiedlichen Schichtbereichen . . .	128
Literaturverzeichnis	131
Danksagung	139

Abkürzungsverzeichnis

Cu(In,Ga)Se ₂	Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid, auch als CIGS oder CIGSe abgekürzt.
Cu/III	Verhältnis der Cu-Konzentration zur Summer der Ga- und In-Konzentration
Ga/III	Verhältnis der Ga-Konzentration zur Summer der Ga- und In-Konzentration
GDOES	Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, Glimmentladungsspektroskopie
GEXRF	Grazing Emission X-Ray Fluorescence Analysis, Röntgenfluoreszenzanalyse unter variierendem streifenendem Detektionwinkel
GIXRD	Grazing Incidence X-Ray Diffraction, Röntgenbeugung unter streifendem Einfall
GIXRF	Grazing Incidence X-Ray Fluorescence Analysis, Röntgenfluoreszenzanalyse unter variierendem streifenendem Einfall
ODC, OVC	Ordered Defect Compound bzw. Ordered Vacancy Compound, Geordnete Defektstruktur
PVD	Physical Vapour Deposition, Physikalische Gasphasenabscheidung
RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry, Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie
SEM-EDX	Scanning Electron Microscope-Energy Diypersive X-ray spectrometry, Energiedisper-sive Röntgenspektrometrie am Rasterelektronenmikroskop
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry, Sekundärionen-Massenspektrometrie
TXRF	Total Reflection X-Ray Fluorescence analysis, Röntgenfluoreszenzanalyse unterTotal-reflexion
XRF, RFA	X-Ray Fluorescence analysis, Röntgenfluoreszenzanalyse

1. Einleitung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines Verfahrens zur zerstörungsfreien Quantifizierung von Elementtiefengradienten in Cu(In,Ga)Se_2 -Dünnschichten, die als Absorber von Dünnschichtsolarzellen eingesetzt werden. Die entwickelte Quantifizierungsmethode nutzt den Ansatz der fundamentalparameterbasierten Röntgenfluoreszenzanalyse unter Variation des Anregungswinkels im Bereich des streifenden Einfalls.

Die zerstörungsfreie Analyse von Elementtiefengradienten in dünnen Schichten in Bezug auf Zusammensetzung und Verlauf ist eine wichtige Fragestellung in der Materialanalyse, zum einen, um Herstellungsprozesse und die verschiedenen Einflussparameter zu kontrollieren und zum anderen, um die physikalischen Eigenschaften einer Schicht im Einzelnen und in zusammengefassten Baugruppen zu verstehen. Dünnschichtsolarzellen, deren Absorber aus dem Verbindungshalbleiter Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (Cu(In,Ga)Se_2) besteht, weisen einen Elementtiefengradienten von Gallium und Indium auf. Dieser Gradient ist ein wichtiger Parameter bei der Fragestellung nach der maximal möglichen Effizienz einer Solarzelle. Die physikalischen Eigenschaften von Verbindungshalbleitern sind durch ihre Zusammensetzung beeinflusst, die damit die elektrischen Eigenschaften von Heterostrukturen in Dünnschichtsolarzellen bedingen. Beispielsweise kann die Bandlücke beim Verbindungshalbleiter $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ durch eine Variation von x und damit einer Variation des Verhältnisses von Ga zu In im Bereich von ca. 1 eV bis 1.65 eV variiert werden. Dabei führt eine Erhöhung der Ga-Konzentration zu einer Erhöhung des Bandabstandes. In ähnlicher Weise kann auch der Bandabstand von vielen anderen in der aktuellen Forschungslandschaft untersuchten Verbindungshalbleitern wie beispielsweise $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ oder $\text{Cu}_2\text{Zn(Sn}_{1-y}\text{Ge}_y)(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ aus der Klasse der Kesterite durch die Variation der Zusammensetzung (x,y) eingestellt werden. Bei der Herstellung führt eine räumliche Variation der Elemente in einem Tiefengradienten ebenfalls zu einer Variation der physikalischen und elektrischen Eigenschaften, die die Effizienz der Heterostrukturelsolarzelle beeinflussen [37, 49, 21].

Mit den Verbindungshalbleitern aus der Klasse der Chalkopyrite steht durch eine vielfältige Legierbarkeit untereinander eine Materialklasse zur Verfügung, die als Solarzellenabsorber besonders geeignet ist. Mit ihrer direkten Bandlücke und ihrer Variabilität des Bandabstandes in Abhängigkeit von der Zusammensetzung kann die Absorberschicht im Bereich des Sonnenspektrums an spezielle Konzepte angepasst werden. Dabei sind nicht nur Anpassungen für einen optimale Bandabstand von ca. 1.4 eV für Einfachsolarzellen (Kapitel 7.2 in [110]) denkbar, sondern auch Umsetzungen in Tandemsolarzellen. Durch ihre direkte Bandlücke können Chalkopyrite als Absorber für Dünnschichtsolarzellen mit Schichtdicken von einem bis wenige Mikrometer verwendet werden.

Eine Herausforderung ist dabei die Einstellung eines optimalen Bandverlaufs und eine geeignete Bandanpassung zur Kombinationen mit anderen Halbleitermaterialien, um einen höchsteffizienten Absorber mit optimiertem pn-Übergang und Kontakten herzustellen. In Dünnschichtsolarzellen kann das Einstellen eines Elementtiefengradienten und damit eines tiefenabhängigen Bandabstandes dazu verwendet werden, um photovoltaische Kenngrößen, wie die Leerlaufspannung und den Kurzschlussstrom zu beeinflussen. Bei Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten stellt sich während der Herstellung im mehrstufigen Verdampfungsprozess ein doppelt-gradiert Verlauf der Ga-zu-In-Konzentration ein, der ein Maximum der Ga-Konzentration am Front- und am Rückkontakt und ein Minimum innerhalb der Absorberschicht aufweist [32]. Es zeigt sich dabei, dass eine höhere Leerlaufspannung des Halbleiterbauteils durch eine Ga-Konzentration am Frontkontakt erreicht werden kann. Eine höhere Ga-Konzentration

am Rückkontakt kann die Rekombination am Rückkontakt verringern und hat damit einen positiven Einfluss auf den Kurzschlussstrom, bzw. kann ebenfalls zu einer höheren Leerlaufspannung führen [32, 31, 67]. Für ein eingehendes Verständnis der Optimierung der Effizienz wird eine verlässliche Bestimmung des Elementtiefengradienten benötigt. Für diese Aufgabe sind insbesondere zerstörungsfreie Methoden zur Bestimmung des Tiefengradienten von Interesse, da sie im Prinzip für in-line Prozesskontrolle und Echtzeituntersuchungen beim Schichtwachstum oder den Reaktionsprozessen beim Hochheizen der Schichten von Interesse sind.

Eine zuverlässige und eindeutige quantitative Bestimmung von Elementtiefengradienten in dünnen Schichten ist nach wie vor nicht gelöst, wie durch Abou-Ras et al. in einem umfangreichen Vergleich von verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Tiefengradienten anhand von Cu(In,Ga)Se_2 gezeigt [7]. Während bei Standardmethoden wie Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) oder elektronenstrahlangerregter energiedispersiver Röntgenanalyse (SEM-EDX) eine gute Übereinstimmung beim qualitativen Verlauf der Elementtiefenverteilung zeigen, hängt eine quantitative Analyse von Referenzmaterialien, einer Kontrolle des Probenvolumens und einer zusätzlichen Bestimmung der integralen, durchschnittlichen Konzentrationen, z.B. durch Röntgenfluoreszenzanalyse, ab. Weiterhin sind viele Methoden zur Bestimmung des Tiefengradienten destruktiv. Ein Abtrag der Schichten durch ein Plasma, z.B. bei der Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) oder durch einen Ionenstrahl, z.B. bei SIMS oder Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS) führt zu einem matrixabhängigen Abtrag und muss bei der Ortsauflösung des Tiefenprofils durch geeignete Kalibrierverfahren korrigiert werden. Für eine zerstörungsfreie Bestimmung des Tiefengradienten in dünnen Schichten wurde von Kötschau et al. die Röntgenbeugung unter streifendem Einfall (GIXRD) für den Anwendungsbereich der Chalkopyrite entwickelt [55], bei der unter verschiedenen streifenden Anregungswinkeln die Tiefenverteilung aus den Beugungsreflexen berechnet wird. Diese Methode kann nur bei vollständig kristallinen Proben ohne amorphe Anteile angewendet werden, wobei die Eigenschaften der möglich vorkommenden Phasen gut bekannt sein müssen und das Ergebnis durch Korngrößeneffekte oder mechanischen Stress beeinflusst sein kann, die bei der Auswertung der Lage der Reflexe nur teilweise berücksichtigt werden können. Bei der in dieser Arbeit entwickelten zerstörungsfreien Bestimmung von Elementgradienten durch Anwendung von Röntgenfluoreszenzanalyse unter verschiedenen streifenden Anregungswinkeln (GIXRF) spielen die kristallinen Eigenschaften der Probe keine Rolle. Durch eine Umsetzung mit kalibrierter Instrumentierung und monochromatisierter Synchrotronstrahlung konnte darüber hinaus ein referenzprobenfreier Ansatz verfolgt werden [16].

Seit Conrad Röntgen 1895 die von ihm sogenannten X-Strahlen entdeckte, hat sich die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA oder XRF¹) zu einer weit verbreiteten Analysetechnik im Bereich der qualitativen und quantitativen Elementanalyse in den verschiedensten Forschungsbereichen etabliert. Insbesondere der zerstörungsfreie Zugang zur Massenbelegung und auch zu chemischen Bindungszuständen ist ein großer Vorteil möglicher Röntgenfluoreszenzanwendungen. Während in der Standard-XRF-Geometrie ein fester Winkel von üblicherweise 45 ° zwischen Anregungsquelle und Probenoberfläche und zum Detektor verwendet wird, ist in dieser Geometrie nur eine integrale Information aus dem gesamten Informationsvolumen zu gewinnen. Der Zugang zum Tiefengradienten ergibt sich erst durch die Variation der Eindring- und damit Anregungstiefe der einfallenden Strahlung und der damit einhergehenden Variation der Informationstiefe der Fluoreszenzstrahlung. Das kann erreicht werden durch Variation der Energie der anregenden Strahlung oder durch Verändern der Anregungs- (GIXRF) oder Detektionswinkel (GEXRF). Dabei kommt es im Bereich kleiner Anregungswinkel und bei sehr glatten Oberflächen zur Totalreflexion von Röntgenfluoreszenzstrahlen (TXRF) und zu einer Ausbildung eines stehenden Wellenfeldes, welches zu einer Modulation in der Anregungsintensität führt [52]. In verschiedenen Arbeiten werden damit z.B. Implantationsprofile in Si-Wafern bestimmt [46, 45, 51], vergrabene Schichten analysiert [80, 77], oder Nanopartikel analysiert [85].

¹X-Ray Fluorescence analysis

Bei den in dieser Arbeit gemessenen Cu(In,Ga)Se_2 -Absorberschichten kommt es wegen einer zu großen Rauigkeit der Oberfläche zu keiner Ausbildung eines stehenden Wellenfeldes, d.h. der verfolgte Quantifizierungsansatz beruht auf der Berechnung der Fluoreszenzintensitäten auf der Basis von Fundamentalparametern, die einen direkten Zusammenhang zwischen Massenbelegung und Probenzusammensetzung zu Anregungsintensität und der gewählten Geometrie herstellt [96]. Die Tiefenverteilung der Elemente kann dabei nicht direkt aus dem winkelabhängigen Verlauf der Fluoreszenzlinien geschlossen werden, da für jeden Einfallswinkel die gemessene Intensität eine integrale Information enthält, die aus dem angeregten Informationsvolumen stammt. Durch die Variation des Winkels wird nur die Gewichtung der Fluoreszenzbeiträge verändert, die aus unterschiedlichen Tiefen zum Gesamtsignal beitragen.

In dieser Arbeit wird eine Methode entwickelt, die die Rekonstruktion der Tiefenverteilung aus einer GIXRF-Messung ermöglicht. Die Arbeit stellt dabei einen Schnittpunkt zwischen der Forschung an Chalkopyrite-Dünnschichtsolarzellen und der Weiterentwicklung von Quantifizierungsverfahren in der Röntgenspektrometrie dar. Sie wurde durch die Zusammenarbeit mit und in verschiedenen Arbeitsgruppen ermöglicht. Am Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie war die Arbeit am Institut Technologie [5] unter der Leitung von Prof. Hans-Werner Schock in die Forschung zu Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen eingebettet. Alle in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden durch die Mitarbeiter des Instituts zur Verfügung gestellt. Viele dieser Proben wurden dabei zur Methodenentwicklung speziell für diese Arbeit hergestellt.

Eine enge Kooperation mit der Arbeitsgruppe Analytische Röntgenphysik [3] der Technischen Universität Berlin unter Leitung von Prof. Birgit Kanngießer und der Arbeitsgruppe Röntgen- und IR-Spektrometrie [2] der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt unter Leitung von Dr. Burkhard Beckhoff ermöglichte die theoretische und experimentelle röntgenphysikalische Umsetzung dieser Arbeit.

Die Arbeit ist wie folgt strukturiert: Zunächst werden im Anschluss an die Einleitung im zweiten Kapitel die wichtigsten Materialeigenschaften von Cu(In,Ga)Se_2 -Dünnschichten aufgeführt in Verbindung mit ihrer Anwendung als Absorbermaterial von Dünnschichtsolarzellen, sowie deren Herstellung durch einen mehrstufigen Verdampfungsprozess, im Laufe dessen Prozesses es zur Ausbildung der Elementtiefengradienten kommt.

Im dritten Kapitel werden die theoretischen Grundlagen einer fundamentalparameterbasierten Röntgenfluoreszenzanalyse aufgeführt. Neben einem kurzen Abriss der relevanten Fundamentalparameter wird die Berechnung der Fluoreszenzintensitäten unter Berücksichtigung von Primär- und Sekundäreffekten aufgezeigt, da sie ein zentrales Element dieser Arbeit sind. Ebenso werden die physikalischen Grundlagen für eine referenzprobenfreie Messung auf experimenteller Seite vorgestellt.

Kapitel 4 beginnt mit einer Untersuchung des winkelabhängigen Verhaltens der Informationstiefe der Fluoreszenzlinien für Cu(In,Ga)Se_2 -Dünnschichten. Ihr Verhalten bestimmt maßgeblich die Eignung der Methode für die Bestimmung der Elementtiefengradienten. Weiterhin werden in Kapitel 4 zwei verschiedene Quantifizierungsalgorithmen vorgestellt. Dabei stellt der globale Ansatz unter Verwendung eines doppelt-linearen parametrisierten Gradientenmodells einen vollständigen Vorschlag zur Quantifizierung dar. Der zweite Ansatz eines sequentiellen Algorithmus stellt einen vielversprechenden alternativen Ansatz dar.

Im Anschluss werden in Kapitel 5 der experimentelle Aufbau und die Spektrenanalyse dargestellt. Die zentralen Fragestellungen sind hierbei das Responseverhalten des verwendeten Detektors, die Stabilisierung der Entfaltung des In L-Spektrums und die genaue Bestimmung des effektiven Raumwinkels der Detektion und vor allem sein Einfluss auf Unsicherheiten in Abhängigkeit von der gewählten Geometrie.

In Kapitel 6 werden an verschiedenen Einelementschichten als Testsystem und an Cu(In,Ga)Se_2 -Absorberschichten mit variierenden Elementtiefengradienten GIXRF-Messungen für eine referenzprobenfreie Quantifizierung herangezogen. Die Testsysteme ermöglichen eine Einschätzung des referenzprobenfreien Ansatzes in Bezug auf die Genauigkeit der Methode und der verwendeten

Fundamentalparameter in Bezug auf einzelne Elemente. An den Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschichten kommen die entwickelten Quantifizierungsmethoden zum Einsatz und werden mit komplementären Methoden zur Bestimmung des Tiefengradienten verglichen.

In Kapitel 7 werden die wichtigsten Ergebnisse und Schlussfolgerungen der Arbeit zusammengefasst.

2. $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ als Absorber von Dünnschichtsolarzellen

Das zentrale Element dieser Arbeit ist der tiefenabhängige Konzentrationsgradient in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Dünnschichten, die als Absorber für Dünnschichtsolarzellen verwendet werden. Bei diesen Solarzellen können Wirkungsgrade über 20 % auf Glassubstraten und flexiblen Substraten erreicht werden [47, 36]. Der aktuelle Weltrekord auf Glas von 20.8 % übertrifft bereits den Spitzenwert für multikristalline Siliziumsolarzellen [113]. Die $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellenabsorber mit den höchsten Effizienzen werden durch eine mehrstufige Gasphasenabscheidung hergestellt, bei der sich abhängig von den Prozessparametern ein Elementtiefengradient innerhalb des Absorbers ausbildet. Im folgenden Kapitel wird das $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Materialsystem kurz eingeführt. Neben dem Aufbau einer Heterodünnschichtsolarzelle und den wichtigsten strukturellen und physikalischen Eigenschaften werden kurz der Herstellungsprozess und die dadurch bedingte Variation der Zusammensetzung mit der Ausbildung eines Gradienten erläutert.

2.1. Aufbau einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Dünnschichtsolarzelle

Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ als Absorbermaterial sind Schichtstrukturen aus verschiedenen Metallen und Halbleitern im Mikrometerbereich, die auf einem Substrat als Trägermaterial aufgebracht sind. Der Aufbau einer solchen $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzelle ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

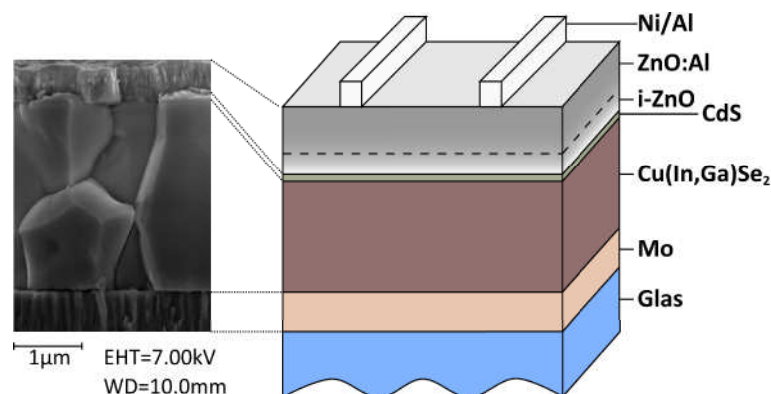


Abbildung 2.1.: Aufbau einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Dünnschichtsolarzelle (rechts) mit einem Mo-Rückkontakt der ca. 1 μm bis 3 μm dicke Absorberschicht, einer ca. 50 nm dicke Pufferschicht aus CdS und einer Fenschicht aus zunächst intrinsischem i-ZnO und darauf Aluminium-dotiertem ZnO:Al. Nickel-Aluminium-Kontaktfinger verbessern die Ladungssammlung am Frontkontakt. In der Abbildung links ist die Mikrostruktur der Schichten durch einen REM-Bildausschnitt dargestellt.

Als Substrat wird häufig Kalk-Natron-Glas mit einer Schichtdicke von 2 mm bis 3 mm verwendet. Daneben ist auch eine Präparation auf flexiblen Substraten wie Metall- oder Polyimidfolien möglich. Diese Substrate sind flexibel und leicht und bieten damit ein variables Anwendungsspektrum in vielen Bereichen. Der Rückkontakt wird aus einer typischerweise 0.5 μm bis 1 μm dicken Molybdänschicht

(Mo-Schicht) gebildet. Auf den Rückkontakt ist das Cu(In,Ga)Se₂ als photovoltaisches Absorbermaterial aufgebracht, und hat meist eine Schichtdicke zwischen 1 μm bis 3 μm . Auf die Absorberschicht wird durch eine chemische Bad-Abscheidung eine ca. 50 nm dicke Pufferschicht, z.B. Cadmiumsulfid (CdS), abgeschieden. Die Fensterschicht bildet eine gesputterte Zinkoxid-Schicht (ZnO-Schicht), die aus einer intrinsischen i-ZnO-Schicht von üblicherweise 50 nm bis 70 nm und darauf abgeschieden einer hochdotierten ZnO-Schicht besteht, z.B. Aluminium-dotiertes ZnO (ZnO:Al). Der pn-Heteroübergang bildet sich zwischen dem p-leitenden Cu(In,Ga)Se₂ und dem n-leitenden CdS sowie dem n-leitenden ZnO aus. Die Fensterschicht kann in einer monolithischen Verschaltung als Frontkontakt verwendet werden. Die Sammlung der Ladungsträger am Frontkontakt kann durch Nickel-Aluminium Kontaktfinger verbessert werden. Weiterhin kann es bei der Präparation von Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschichten an der Grenzfläche zum Mo-Rückkontakt zu einer Ausbildung einer Molybdänselenidschicht (MoSe₂-Schicht) kommen, die die Kontakteigenschaften zum Rückkontakt verbessert [14].

Bei der Bestrahlung mit Licht, dessen Photonen eine größere Energie als die Bandlücke des Absorbers haben, werden Elektronen ins Leitungsband angeregt und verbleiben Löcher im Valenzband. Die geeignete Kombination aus zwei halbleitenden Materialien ermöglicht eine Trennung der erzeugten Elektronen-Loch-Paare. Die Kontakte ermöglichen einem elektrischen Verbraucher das Abgreifen der erzeugten elektrischen Energie.

Eine zentrale Eigenschaft der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschichten ist die nichtstöchiometrische Zusammensetzung der Schichten. Die Zusammensetzung kann bei Erhalt der Chalkopyrit-Kristallstruktur über einen weiten Konzentrationsbereich variiert werden (siehe Abschnitt 2.2.3). Das Kupfers liegt in den Absorberschichten für Solarzellen üblicherweise unterstöchiometrisch mit einer Konzentration unter 25 at.% vor. Die Ga und In-Konzentration kann beliebig eingestellt werden mit einer Variation von $0 \leq x \leq 1$ für die CuIn_xGa_{1-x}Se₂-Schichten. Durch die Nichtstöchiometrie der Schichten treten verschieden Defekte in der Kristallstruktur auf, die die photovoltaischen Eigenschaften der Solarzellen maßgeblich beeinflussen.¹.

2.2. Materialeigenschaften der Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichten

2.2.1. Kristallstruktur

Cu(In,Ga)Se₂ ist eine Legierung aus CuInSe₂ und CuGaSe₂, die zu den I-III-VI₂ Halbleitermaterialien gehören. Da es in dem System keine Mischungslücke gibt, kann jedes beliebige Mischungsverhältnis zwischen diesen beiden Halbleitermaterialien hergestellt werden. Sie kristallisieren in der tetragonalen Chalkopyritstruktur, bei der In und Ga die gleichen Gitterplätze belegen (siehe [11] Kpt. 7.2.1). Dabei bildet Selen ein Anionenuntergitter, das die Kationen so einschließt, dass jedes Kation von vier Selenionen in einer Tetraederkonstellation umgeben ist (siehe Abbildung der Einheitszelle in 2.2). Durch die unterschiedlich stark ausgeprägten Bindungen der Kationen kommt es zu einer leichten tetragonalen Verzerrung des Gitters (Verhältnis der Kristallachsen c/a), d.h. das Verhältnis von Ga zu In verändert die Kristallstruktur der Cu(In,Ga)Se₂-Schichten [102]. Bei einem Ga/III-Verhältnis (siehe Gleichung (2.2)) von ca. 0.22 ist die Elementarzelle quasikubisch [30]. Bei diesem Verhältnis können im Herstellungsprozess besonders große Körner auftreten, was auf geringerer Belastungsspannungen zurückgeführt wird [8].

¹Im Folgenden wird für die Arbeit die Bezeichnung Cu(In,Ga)Se₂ für jede beliebige Konzentration der Chalkopyrit-Absorberschichten eingesetzt. Die entsprechenden Konzentrationen sind in dem jeweiligen Abschnitt separat gekennzeichnet.

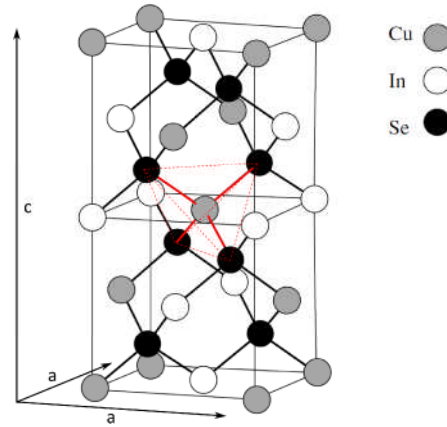


Abbildung 2.2.: Einheitszelle der Chalkopyrit-Kristallstruktur (Abbildung aus [94]). Die Gitterplätze des In können auch durch Ga belegt sein. Das Se-Anionenuntergitter umgibt jedes Kation als Tetraeder.

2.2.2. Zusammensetzungsabhängige Bandlücke

Der Bandabstand von Cu(In,Ga)Se₂ kann dabei durch den Anteil von In und Ga zwischen ~ 1.0 eV [95] für CuInSe₂ und ~ 1.65 eV [10] für CuGaSe₂ eingestellt werden. Der Bandabstand variiert dabei gemäß der Gleichung [106]

$$E_g(x_{ggi}) = (1-x_{ggi}) \cdot E_g(\text{CuInSe}_2) + x_{ggi} \cdot E_g(\text{CuGaSe}_2) - b \cdot x_{ggi}(1-x_{ggi}). \quad (2.1)$$

Dabei kennzeichnet $b = 0.15 - 0.24$ eV den optischen Krümmungsfaktor und $x_{ggi} = \frac{[Ga]}{[Ga]+[In]}$ das Verhältnis der Ga-Konzentration zur Konzentration der Summe von Ga und In.

Die Halbleiterklasse der Chalkopyrite deckt mit CuGaS₂ oder CuAlSe₂ sogar einen Bereich für den Bandabstand bis ~ 2.4 eV bzw. ~ 2.7 eV ab (siehe [81] Kpt. 6.2) und damit einen Großteil des gesamten sichtbaren Spektrums ab. Mit ihrer direkten Bandlücke reichen wenige Mikrometer Absorberschichtdicke, um einen Großteil der eingestrahlten Photonen zu absorbieren.

2.2.3. Phasendiagramm

Das Phasendiagramm von CuInSe₂ entlang des quasi-binären Schnitts von In₂Se₃ und Cu₂Se ist in Abbildung 2.3 für eine Cu-Konzentration von 10 bis 32 at.% und einem Temperaturbereich von 100 °C bis 1000 °C dargestellt [42, 38].

Die für die Absorberschichten photovoltaisch relevante α -Phase, hat nur einen kleinen einphasigen Bereich, der bei Zimmertemperatur einen Cu-Gehalt knapp unter dem Stöchiometriepunkt aufweist. Mit zunehmender Temperatur wird dieser Bereich etwas breiter und erreicht sein Maximum bei ca. 550 °C. Um diese Temperatur werden die zweite und dritte Stufe der Koverdampfungsprozesse gefahren (siehe Abschnitt 2.3). Eine Phasenverbreiterung in den Cu-armen Bereich wird durch den Einbau von Ga und Na erreicht [42]. Die β -Phase mit CuIn₃Se₅ liegt bei einem Cu-Gehalt von ca. 10 at.% bis 16 at.% vor. Sie hat eine ähnliche Kristallstruktur wie die Chalkopyritstruktur. Die auftretenden Defekte im Kristallgitter können geordnet auftreten und führen dann zu den geordneten Defektstrukturen [111] (siehe Abschnitt 2.4.2). Die intrinsische p-Leitung von CuInSe₂ wird durch die energetisch begünstigte Bildung von flachen Cu-Fehlstellen erklärt [111]. Eine Vielzahl weiterer Defekte können in der Chalkopyrit-Struktur ebenfalls auftreten [97].

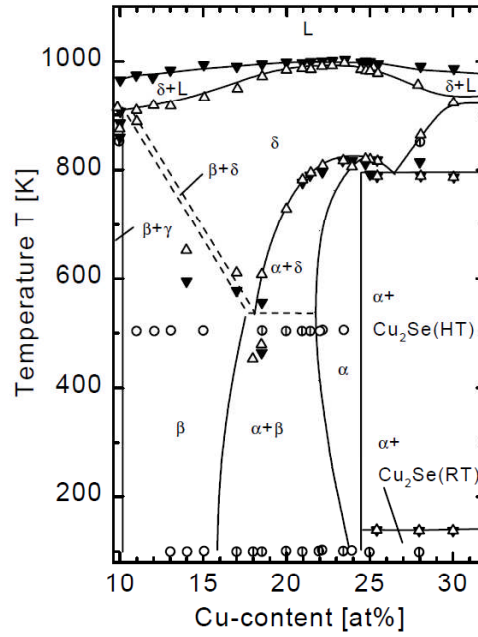


Abbildung 2.3.: Phasendiagramm von CuInSe₂ entlang des quasi-binären Schnitts von In₂Se₃ und Cu₂Se [42] dargestellt für den Bereich von 10 bis 32 at.% für den Cu-Anteil in der Schicht und einem Temperaturbereich von 100 °C bis 1000 °C.

2.2.4. Zusammensetzung von Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschichten

Der quasibinäre Schnitt des Phasendiagramms von CuInSe₂ kann dazu verwendet werden, die Zusammensetzung in homogenen Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtsystemen auf zwei Parameter zu begrenzen. Unter der Annahme, dass die Zusammensetzung der Chalkopyrit-Schicht entlang des quasibinären Schnitts zwischen (In,Ga)₂Se₃ und Cu₂Se analog zu Abbildung 2.3 im ternären Phasendiagramm verläuft, ist sie eindeutig durch die beiden Verhältnisse

$$\frac{[\text{Cu}]}{[\text{III}]} = A \quad \text{und} \quad \frac{[\text{Ga}]}{[\text{III}]} = B \quad (2.2)$$

$$\text{mit} \quad [\text{III}] = [\text{Ga}] + [\text{In}]$$

charakterisiert. Im folgenden werden die Konzentrationsverhältnisse A und B als Cu/III- und Ga/III-Verhältnis bezeichnet. Unter der Annahme, dass sich die Zusammensetzung der Cu(In,Ga)Se₂-Phase nach der Herstellung auf dem quasibinären Schnitt befindet, kann aus den beiden Konzentrationsverhältnissen Cu/III und Ga/III der folgender Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der Elemente Cu, In, Ga und Se hergeleitet werden:

$$[\text{Cu}] = \frac{1}{\frac{3}{2} + \frac{5}{2} \cdot \frac{1}{A}} = A \cdot [\text{III}] \quad (2.3)$$

$$[\text{Ga}] = \frac{B}{\frac{3}{2} \cdot A + \frac{5}{2}} = B \cdot [\text{III}] = \frac{B}{A} \cdot [\text{Cu}] \quad (2.4)$$

$$[\text{In}] = \frac{1 - B}{\frac{3}{2} \cdot A + \frac{5}{2}} = (1 - B) \cdot [\text{III}] = \frac{1 - B}{A} \cdot [\text{Cu}] \quad (2.5)$$

$$[\text{Se}] = \frac{A + 3}{3 \cdot A + 5} = 1 - [\text{Cu}] + [\text{Ga}] + [\text{In}] \quad (2.6)$$

Diese Gleichungen werden verwendet, um aus einem gegebenem Cu/III- und Ga/III-Verhältnis auf die Konzentration der Einzelelemente zurückzurechnen, die für die Berechnung der Fluoreszenzintensitäten benötigt wird. Zur Veranschaulichung und zur schnelleren Übersicht sind in Abbildung 2.4a,b) die Konzentrationen für die Elemente für verschiedene Verhältnisse dargestellt.

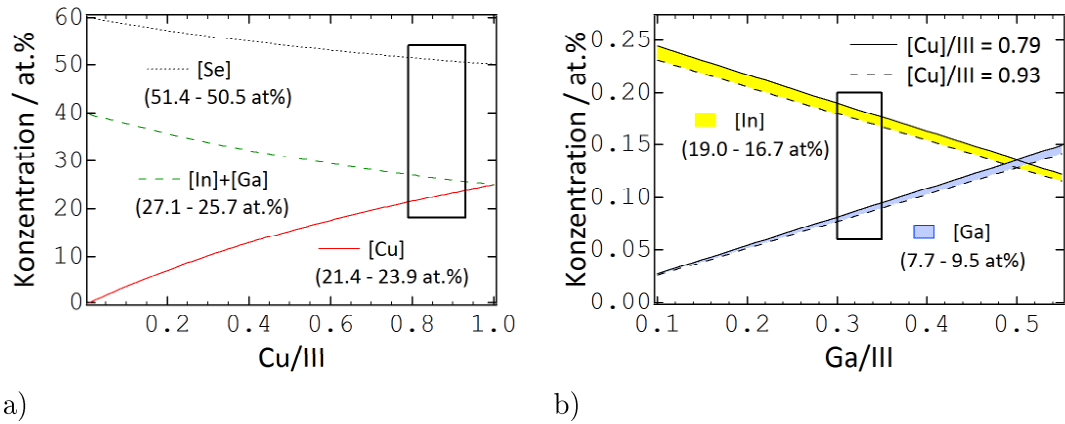


Abbildung 2.4.: Konzentrationen entlang des quasibinären Schnitts. Die Konzentrationen in Klammern werden durch die rechteckigen Bereiche markiert. a) Verlauf der Se-, (Ga+In)- und Cu-Konzentration in Abhängigkeit vom Cu/III-Verhältnis. b) Variation für die In- und Ga-Konzentration in Abhängigkeit vom Ga/III-Verhältnis im in a) gekennzeichneten Bereich. Für die markierten Bereiche gilt $0.79 \leq [\text{Cu}]/\text{III} \leq 0.93$ und $0.3 \leq [\text{Ga}]/\text{III} \leq 0.35$ in Anlehnung an Fig.6 in [47], welche die integrale Zusammensetzungsvariation von Absorberschichten bei Zellen um 20% Effizienz zeigt.

2.3. Herstellung durch Mehrstufen-Koverdampfung

Zur Herstellung von CIGSe-Schichten kommen verschiedene Verfahren zur Anwendung (siehe z.B. in [86] Kpt. 5.2.3 und [66] Kpt. 13.3). Die Solarzellen mit den höchsten Effizienzen werden derzeit durch den Drei-Stufen-Koverdampfungsprozess², bzw. durch den daraus abgeleiteten mehrstufigen Koverdampfungsprozess hergestellt. In diesem Aufdampfprozess(PVD³-Prozess) werden in einer Vakuumkammer aus Einelementverdampfungsquellen die Elemente Cu, In, Ga und Se verdampft. Die

²3-stage co-evaporation process

³Physical Vapour Deposition

Absorberschicht bildet sich auf einem Substrat, dass sich im Gasfluss befindet und von der Rückseite beheizt werden kann. Die Verdampfung der Elemente erfolgt nicht gleichzeitig, sondern in Stufen, bei denen sich die Metalle In und Ga mit Cu abwechseln. Der Se-Fluss wird über den gesamten Aufdampfprozess konstant gehalten und beträgt ca. das 5-fache der Rate der Metalle. In Abbildung 2.5 ist neben der Darstellung der Raten der Elemente im unteren Bildbereich ebenfalls die Substrattemperatur als zeitliche Abfolge eines Mehrstufen-Koverdampfungsprozesses im oberen Bildbereich dargestellt. In der ersten Stufe (*Stage 1*) beginnt die Abscheidung mit der Verdampfung von In und Ga neben Se und einer Substrattemperatur um ca. 300 °C. Im Vergleich zum dreistufigen Prozess wird im erweiterten Mehrstufen-Koverdampfungsprozess⁴ [20, 50] die erste Stufe weiter aufgeteilt in das Aufdampfen von In und Ga abwechselnd in Se-Atmosphäre. In der zweiten Stufe wird nur Cu in Se verdampft und das Substrat auf eine Temperatur von über 500 °C aufgeheizt. Durch Diffusion kommt es zur Ausbildung der verschiedenen Cu(In,Ga)Se₂-Phasen. Für einen hohen Wirkungsgrad mit Korngröße von ca. 1 µm im fertigen Absorber muss die Wachstumsphase in der zweiten Stufe eine Cu-reiche Zusammensetzung durchlaufen [21]. Um wieder zu einer Cu-armen Schicht zu gelangen, wird in der dritten Stufe nochmal In und Ga aufgedampft.

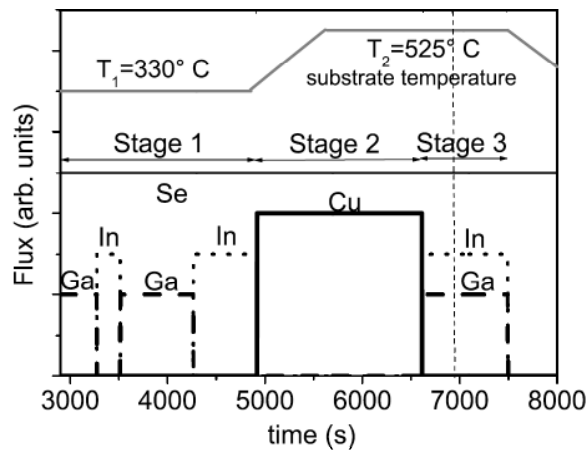


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung des erweiterten Drei-Stufen-Koverdampfungsprozesses, der zur Herstellung von hocheffizienten Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschichten eingesetzt wird [21]. Beschreibung siehe Text.

2.4. Elementtiefengradienten

Die Cu(In,Ga)Se₂-Zellen mit den höchsten Effizienzen werden durch den im vorangestellten Abschnitt beschriebenen Koverdampfungsprozess hergestellt [47]. Dabei können sich unterschiedliche Gradienten ausbilden [24, 21]. Über die gesamte Absorberdicke bildet sich ein Gradient in der Ga- und In Konzentration aus. Im Bereich der Oberfläche kann sich eine Cu-Verarmung ausbilden. Ein weiterer aber für diese Arbeit untergeordneter Elementtiefengradient ist die Verteilung des Natriums in der Absorberschicht. Das Natrium spielt insbesondere für Wachstumsprozesse bei niedrigeren Temperaturen eine wichtige Rolle und zeigt ebenfalls einen Einfluss auf die Leistungsparameter der Dünnschichtsolarzellen [23, 22]. Der Na-Tiefengradient kann wegen einer zu geringen Informationstiefe der Na Kα-Linie durch die GIXRF-Methode nicht aufgelöst werden.

⁴multi-stage co-evaporation process

2.4.1. Der Ga und In-Gradient

Die Verteilung von Ga variiert über die gesamte Tiefe der Dünnschicht. Der Verlauf hat im mittleren Bereich ein Minimum und steigt zur Oberfläche und zum Rückkontakt hin an. Ga und In können im Chalkopyrit-Gitter die gleichen Gitterplätze belegen (siehe Abschnitt 2.2.1). Damit ist der Verlauf der In-Konzentration entsprechend der chemischen Formel $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ über x an die Ga-Konzentration gekoppelt und gegenläufig zur Ga-Konzentration. Dieses Verhältnis ändert sich beim Vorhandensein möglicher Defektphasen.

Durch den Gradienten in der Ga-Verteilung kommt es gemäß Gleichung (2.1) zu einem Gradienten in der Bandlücke, wie in Abbildung 2.6 dargestellt.

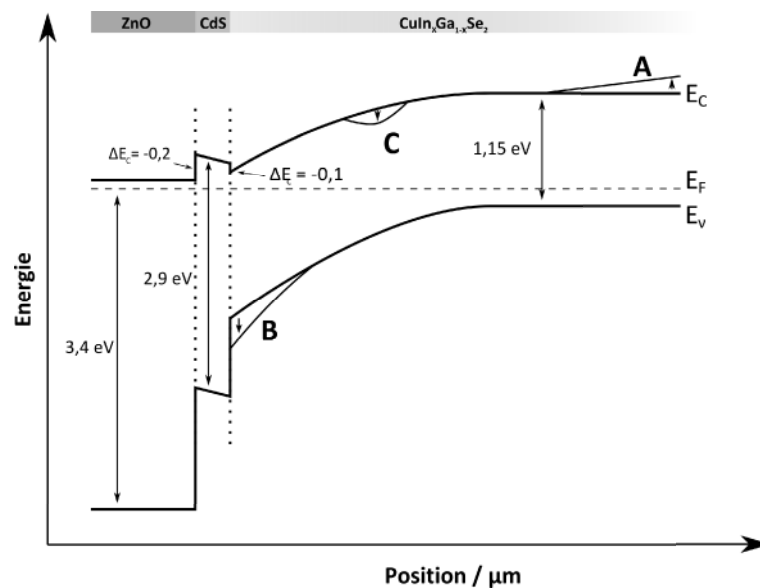


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung eines Banddiagramms einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -Solarzelle (Daten aus Tabelle 8.4 in [86]). Das Valenzband E_V und das Leitungsband E_C sind für die durch die entsprechenden Bandlücken für die verschiedenen Halbleitermaterialien voneinander getrennt. E_F bezeichnet das Fermi-Niveau. An den Heteroübergängen treten unterschiedliche Bandoffsets ΔE auf. Ein Gradient in der Ga-In-Konzentration wirkt sich unterschiedlich auf Valenz- und Leitungsband aus (siehe Text).

Durch den Anstieg der Ga-Konzentration zum Rückkontakt wird v.a. das Leitungsband erhöht [105] und damit die Elektronendichte verringert (Abb. 2.6 A). Dadurch wird die Rekombination am Rückkontakt verringert [32, 31, 67]. Im vorderen Bereich wird der Verlauf von Leitungs- und Valenzband zusätzlich durch die Bandverbiegung bestimmt. Wenn die Leitungsbandlage an der Grenzfläche durch Fermi-Niveau-Pinning festgelegt ist, führt ein erhöhter Bandabstand durch die höhere Ga-Konzentration zu einem Absenken des Valenzbandes (Abb. 2.6 B). Damit wird die Löcherdichte abgesenkt und die Rekombination der Ladungsträger verringert. Das Minimum im Ga-Konzentrationsverlauf führt zu einem Minimum im Leitungsband (Abb. 2.6 C). Ist der Ga-Gradient zu stark ausgeprägt, kann es innerhalb des Leitungsbandes zu einem Minimum kommen, das eine Barriere für den Elektronentransport darstellt [24].

2.4.2. Cu-Verarmung der Oberfläche

Neben dem charakteristischen Doppelverlauf des Tiefengradienten der Ga-Konzentration, der sich beim Koverdampfungsprozess ausbilden kann, wird darüber hinaus in den $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorberschichten eine oberflächennahe Cu-Verarmung beobachtet. Die Struktur, Zusammensetzung und Ausdehnung dieser Cu-Verarmungszone ist jedoch noch nicht ausreichend verstanden.

Schmid et al. [87] zeigen mit Untersuchungen an In-reichen CuInSe₂-Schichten, dass sich an der Oberfläche eine Cu-arme Phase ausbildet, die als geordnete Defektstruktur (ODC oder OVC)⁵ identifiziert werden kann. Es wird das Modell von einem vergrabenen Heteroübergang zwischen dem p-leitenden CuInSe₂ und dem In-reichen Defekt-Chalkopyrit (n-leitend) eingeführt.

Lehmann et al. [60] untersuchen das CuGaSe₂-CuGa₃Se₅-System in Form von Dünnschichtpräparaten hergestellt durch CCSVT⁶. Dabei zeigen die mit weicher Röntgenemissionsspektroskopie und Röntgenbeugung untersuchten Schichten immer ein Zweischichtsystem mit einer Chalkopyrit-Phase und einer OVC-Phase, wobei sich die Cu-arme Phase an der Oberfläche ausbildet.

Mönig et al. [71] führt Oberflächenuntersuchungen an verschiedenen Cu-armen Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichten mit Hilfe harter Röntgenphotoelektronenspektroskopie durch und findet die oberste Grenzschicht im Subnanometerbereich völlig Cu-verarmt. Diese Grenzschicht unterstützt das Modell der defektinduzierten Oberflächenrekonstruktion. Die Resultate wurden ebenfalls mit weicher Röntgen-Emissionsspektroskopie bestätigt [73, 72].

Kötschau und Schock [54, 55] untersuchen die Cu-Verarmung in Cu(In,Ga)Se₂ und CuInSe₂-Dünnschichten mittels Röntgenbeugung unter verschiedenen flachen Einfallswinkeln (GIXRD). Dabei werden die Daten durch ein Modell gefittet, bei dem die Strukturdaten der Röntgenbeugung (Gitterabstände) mit der Zusammensetzung verknüpft werden. Die Cu-Verarmung an der Oberfläche wird durch eine 3-Parameter-Stufenfunktion in einem Chalkopyrit-Gitter angepasst. Es wird also ein Schichtmodell mit einem kontinuierlichen Cu-Gradienten ohne OVC-Phase eingeführt. Dabei werden Schichtdicken zwischen 5 und 60 nm, abhängig vom integralen Cu-Gehalt, bestimmt.

Li et al. [61] können bei ihren Mikro-Strukturuntersuchungen mittels GIXRD, XPS, TEM und EDX an Cu(In,Ga)Se₂ Oberflächenschichten keine OVC-Phasen identifizieren. In der oberflächennahen Schicht, die 10 nm bis 15 nm dick ist, liegt das Cu/III-Verhältnis bei 0.32, während bis zu einer Schichtdicke von 50 nm bis 100 nm das Cu/III-Verhältnis auf die normale Cu-Verarmung im Bulk von 0.9 linear ansteigt.

Caballero et al. [20] untersuchen systematisch verschieden Cu-arm präparierte Cu(In,Ga)Se₂ Proben, mit einem Cu/III-Bulkverhältnis zwischen 0.35 und 0.94, und weisen mit Hilfe von oberflächensensitiver Raman-Spektroskopie die unterschiedliche Ausprägung von Chalkopyrit- und OVC-Ramanbanden bei den Proben nach. Die Sensitivitätstiefe der Methode wird dabei nicht angegeben. Z.B kann bei den Proben mit Cu/III = 0.35 und 0.6 neben einer Cu(In,Ga)₃Se₅-Bande ebenfalls eine Cu(In,Ga)₅Se₈-Bande zugeordnet werden. Ab Cu/III = 0.6 ist die Chalkopyrit-Bande im Spektrum vertreten.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass neben dem Ergebnis einer komplett Cu-verarmten Oberflächenschicht von wenigen Atomlagen von Mönig sich zwei Modelle gegenüberstehen: das einer kontinuierlich ansteigenden Cu-Verarmung in maximal den ersten 100 nm der Chalkopyritstruktur wie z.B. bei Li und Kötschau und das der Ausbildung von OVC-Phasen an der Oberfläche mit festem Cu-Gehalt, z. B. bei Lehmann. Caballero zeigt, je nach Präparation und Cu-Gehalt können auch mehrere Phasen (OVC und Chalkopyrit) an der Oberfläche vorliegen.

Eine Fragestellung dieser Arbeit ist damit auch, inwieweit es möglich ist, mit dem Ansatz der Röntgenfluoreszenzanalyse unter variierenden streifenden Anregungswinkeln diesen Cu-Gradienten ebenfalls aufzulösen.

Zusammenfassung

Bei der Herstellung von Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichten, bilden sich verschiedene Elementgradienten innerhalb der ca. 1 µm bis 3 µm dicken Absorberschicht aus. Über die gesamte Schicht stellt sich ein Ga-Doppelgradient mit einem Maximum an der Oberfläche und am Rückkontakt ein und einem

⁵Ordered Defect Compound bzw. Ordered Vacancy Compound

⁶Chemical Close-Spaced Vapour Transport

Minimum innerhalb der Absorberschicht. Da Ga und In die gleichen Gitterplätze besetzen können, ist die Verteilung von In meist komplementär zum Ga. Der Ga zu In-Gehalt bestimmt maßgeblich die Bandlücke des Absorbers und der Gradient kann die Ladungsträgersammlung im Absorber beeinflussen. Die zentrale Fragestellung dieser Arbeit ist die zerstörungsfreie, tiefen aufgelöste Bestimmung der Elementzusammensetzung der Ga und In-Konzentration in Cu(In,Ga)Se_2 -Dünnschichten. Eine weitere Fragestellung ist die Cu-Verteilung im Bereich der Oberfläche und inwieweit diese Verarmung mittels GIXRF aufzulösen ist.

3. Grundlagen der fundamentalparameterbasierten Röntgenfluoreszenzanalyse

Röntgenfluoreszenz entsteht durch die Anregung der kernnahen Elektronen von Atomen, deren Relaxation durch Übergänge aus höheren Schalen zur Aussendung von Photonen im Röntgenbereich führen. Die Anzahl der beteiligten Niveaus und die Differenz der Bindungsenergien für das beteiligte Elektron sind spezifisch für jedes Atom, so dass jedem Element charakteristische Röntgenfluoreszenzenenergien zugeordnet werden können. In der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA, XRF¹) werden die gemessenen Zählraten von Fluoreszenzlinien verwendet, um auf die Komposition einer Probe zu schließen. Die Intensität der charakteristischen Linien eines Elements kann mit der Anzahl der in einer Probe vorhandenen, zugehörigen Atome korreliert werden. Dabei führen verschiedenen Anregungs- und Absorptionseffekte zu nichtlinearen Zusammenhängen zwischen Intensität, Zusammensetzung und Schichtdicke. In der Standard-RFA hat sich geometrisch eine Umsetzung der Messgeometrie mit einem steilen Einfalls- bzw. Anregungswinkel zwischen Probe und Röntgenquelle und einem Detektionswinkel zwischen Detektor und Probenoberfläche von üblicherweise 45° durchgesetzt. In dieser Geometrie können vielfältigste quantitative Analysen für verschiedenste Anwendungsgebiete umgesetzt werden. Eine wesentliche Annahme bei der Quantifizierung in der RFA ist dabei immer das homogen verteilte Vorliegen der Elemente in der Probe. Eine Analyse von Schichtstapeln ist unter dieser Geometrie ebenfalls möglich. Die quantitative Analyse von dünnen Schichtstapeln ist dabei begrenzt in Bezug auf das Vorkommen von gleichen Elementen in den unterschiedlichen Schichten, da für einen Winkel das Fluoreszenzsignal immer integral in Bezug auf das angeregte Probenvolumen ist. Bei Proben mit einem Elementgradienten senkrecht zur Oberfläche, wie z.B. bei Cu(In,Ga)Se₂, ist ein quantitativer Zugang zum Elementtiefengradienten mittels RFA nur möglich unter Ausnutzung der variierenden Anregungstiefe und damit auch der Informationstiefe durch eine veränderte Geometrie zwischen Probe, Anregungs- und Detektionskanal. Ein Zugang zu Elementtiefengradienten wird durch die Methode der Röntgenfluoreszenzanalyse unter streifendem Einfall ermöglicht. Die theoretischen Grundlagen zur Berechnung von Fluoreszenzintensitäten auf der Basis von Fundamentalparametern und die geometrischen Voraussetzungen für die Messungen werden im folgenden Kapitel eingeführt. Ebenso werden die experimentellen Voraussetzungen wie kalibrierte Dioden und Detektoren erläutert, die eine Röntgenfluoreszenzanalyse ohne die genaue Kenntnis von Kalibrierproben ermöglicht.

3.1. Röntgenfluoreszenz unter streifendem Einfall (GIXRF)

Die Variation des Einfallswinkels zwischen Anregungsstrahl und Probenoberfläche verändert die Weglänge, die die einfallende Strahlung in der Probe zurücklegt in Relation zur effektiven Anregung der Probentiefe. Die effektive Eindringtiefe der anregenden Strahlung wird mit dem Einfallswinkel variiert. Die Informationstiefe einer charakteristischen Linie hängt darüber hinaus von der Reabsorption in der Probe auf dem Weg vom Ort ihrer Erzeugung bis zum Detektor ab. Das gemessene Fluoreszenzsignal enthält immer die integrale Information, die aus dem gesamten angeregten Probenvolumen stammt.

¹aus dem Englischen: X-Ray Fluorescence analysis

Durch die Veränderung des Anregungs- bzw. Detektionswinkels wird die Gewichtung der Bestandteile aus den unterschiedlichen Tiefen verändert, d.h. bei kleinen Winkeln wird eine höhere Sensitivität für die Oberfläche erreicht. Bei größeren Winkeln tragen tiefere Schichtbereiche zu einem größeren Anteil zum Gesamtfluoreszenzsignal bei. In dieser Arbeit wurde der Ansatz der Röntgenfluoreszenzanalyse unter streifenden Einfall (GIXRF²) umgesetzt. Hiermit ist explizit auch die Umsetzung der Variation des Anregungswinkels und nicht nur die Messung bei einem Winkel gemeint. Die Messung unter flachem Detektionswinkel und auch die Variation des Austrittswinkels wird im Gegensatz dazu GEXRF³ genannt.

Dabei kann eine Definition des “streifenden Einfalls” in Bezug auf einen Winkel oder Winkelbereich unterschiedlich ausgelegt werden. Eine mögliche Bezugsgröße ist der Winkel der Totalreflexion, der in der Röntgenfluoreszenzanalyse unter sehr flachen Winkeln eine wichtige Bezugsgröße darstellt.

Totalreflexionswinkel Beim Übergang einer elektromagnetischen Welle von einem dichteren zu einem dünneren Medium im Sinne des Brechungsindex kommt es ab einem kritischen Winkel zur Totalreflexion. Für Röntgenstrahlung hat jedes Material einen optisch dünneren Brechungsindex mit $n = 1 - \delta$ im Realteil, wobei δ mit $\delta = \frac{1}{2\pi} r_e n_e \lambda^2$ näherungsweise angegeben werden kann (nach [52] S. 27f.). Dabei ist r_e der klassische Elektronenradius, n_e die Elektronendichte und λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung. Mit dem Snellius’schen Brechungsgesetz, entwickelt nach Taylor für kleine Winkel, kann der Winkel der Totalreflexion θ_T näherungsweise mit $\theta_T \approx \sqrt{2\delta}$ berechnet werden. Diese Gleichung lässt sich durch Einsetzen der Elektronendichte $n_e = N_A \rho \frac{Z}{M}$ für eine Probe mit der Avogadrokonstanten N_A , der Ordnungszahl Z und der molaren Masse M , in die bequemere Form

$$\theta_T [^\circ] = 1.644 \cdot \frac{1}{E[\text{keV}]} \sqrt{\frac{Z}{M} \rho} \quad (3.1)$$

überführen. Bei Verbindungen ist für Z die Summe der Ordnungszahlen und für M die Summe der relativen Atommassen zu verwenden. Nach dieser Näherung liegt für Cu(In,Ga)Se₂ der Grenzwinkel der Totalreflexion zwischen 0.23° für CuGaSe₂ und 0.29° für CuInSe₂ bei einer Anregungsenergie um 11 keV.

Stehendes Wellenfeld und Totalreflexions-XRF Eine wesentliche Voraussetzung für einen reflektierten Strahl ist eine ausreichende Glattheit der Oberfläche. Bei Rauheiten unterhalb weniger nm kommt es zur Ausbildung eines stehenden Wellenfeldes [25], bei dem die einfallende und reflektierte Welle miteinander konstruktiv überlagern können. D.h. es kommt zu einer Erhöhung und einer Abschwächung der Anregungsintensität, die ebenfalls im Winkelbereich von 0° bis zum Totalreflexionswinkel zur Anregung einer Probe genutzt werden kann. Durch einen nur wenige nm dicken Bereich, in dem die anregende Strahlung in der Probe abfällt und damit das Substratsignal unterdrückt ist, können sehr dünne, teilweise vergrabene Schichten [Pollakowski], Oberflächenkontaminationen [TXRF] oder auch Nanopartikel [85] untersucht werden. Hier spricht man ebenfalls von GIXRF, wobei teilweise anstelle des Terms “grazing” auch der Term “glancing” verwendet wird. Bei Umsetzung einer Messgeometrie mit nur einem Anregungswinkel im Bereich der Totalreflexion spricht man auch von der TXRF. Für die Ausbildung eines stehenden Wellenfeldes ist eine Oberflächenrauheit ebenfalls im nm-Bereich eine zwingende Voraussetzung, welche von den untersuchten Cu(In,Ga)Se₂-Absorbern mit einer Rauheit σ_{RMS} von 40 nm bis 80 nm und $d_{PtV} \approx 200$ nm [76] nicht erfüllt wird. Im Bereich von Winkeln unter 0.3° ist bei den Messungen zwar ein leichter Abfall der Fluoreszenzintensität im Vergleich zu den Rechnungen zu erkennen, diese sind aber eher durch diffuse Streuung dominiert [79]. Die im folgenden umgesetzten Gleichungen zur Berechnung der Fluoreszenzintensitäten erfolgen unter Vernachlässigung eines stehenden Wellenfeldes.

²englisch: Gracing Incidence X-Ray Fluorescence

³englisch: Gracing Excit X-Ray Fluorescence

Definition GIXRF für diese Arbeit Die Winkelvariation der anregenden Strahlung, die in dieser Arbeit umgesetzt wurde, erstreckt sich über einen Bereich von zunächst 0° bis 5° und später bis 25° und wird in die Terminologie der Röntgenfluoreszenzanalyse unter streifendem Einfall (GIXRF) eingeschlossen. Dieser Winkelbereich übersteigt um ein Vielfaches den Totalreflexionswinkel, ist aber kleiner als die Geometrien, die in der Standard-RFA umgesetzt sind. In Zukunft wird sich zeigen, inwieweit sprachlich der Begriff zu erweitern ist in eine winkel-aufgelöste Röntgenfluoreszenzanalyse, da im Prinzip aus dem gesamten Variationsraum bezüglich Anregungs- und Detektionswinkel eine Information über die Tiefenverteilung der Elemente zu gewinnen ist [26].

3.2. Fundamentalparameter

Die verschiedenen physikalischen Konstanten, die benötigt werden, um für eine quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse die Fluoreszenzintensitäten zu berechnen, werden Fundamentalparameter genannt. Diese Fundamentalparameter sind die Absorptions- und Streukoeffizienten, die Lage der Absorptionsskanten, die Linienenergien der charakteristischen Fluoreszenzlinien, die Fluoreszenzausbeuten, die Sprungfaktoren und die relativen Linienintensitäten. Die letzten drei werden häufig zusammengefasst und als Anregungsfaktor oder Fluoreszenzproduktionsfaktor bezeichnet. Zusätzliche Fundamentalparameter treten abhängig von den Anregungsenergien für die Charakterisierung strahlender oder nichtstrahlender Übergänge (Auger- oder Coster-Kronig-Prozesse) innerhalb eines Atoms auf, die bei der Berechnung der Fluoreszenzlinienintensität berücksichtigt und entsprechend den Anregungsfaktor erweitert werden müssen. [27].

3.2.1. Absorptionskoeffizienten, Wechselwirkung von Photonen mit Materie

Bei der Wechselwirkung von Röntgenphotonen mit Materie können verschiedene Prozesse, wie Absorption und Streuung auftreten. Diese sind abhängig von der Energie der Photonen und dem Wechselwirkungsquerschnitt der beteiligten Atome.

Für Röntgenlicht, also elektromagnetische Strahlung im Energiebereich⁴ von 100 eV bis 100 keV, ist die Wechselwirkung der Photonen mit den Elektronen der Atome dominant und setzt sich aus dem photoelektrischen Absorptionsquerschnitt τ_{atom} , dem Streuquerschnitt für inelastische Comptonstreuung σ_C und dem Streuquerschnitt für elastische Rayleighstreuung σ_R zusammen:

$$\sigma_t = \tau_{atom} + \sigma_C + \sigma_R.$$

Bei der photoelektrischen Wechselwirkung führt die Absorption des Röntgenphotons zu der Freisetzung eines gebundenen Elektrons. Bei der Streuung eines Photons bleibt seine Energie teilweise (inelastisch) oder vollständig (elastisch) erhalten. Der totale atomare Wechselwirkungsquerschnitt σ_t pro Atom ergibt multipliziert mit der Anzahl der Atome pro Volumen des Absorbers den linearen Absorptionskoeffizienten μ_{lin} :

$$\mu_{lin} \left(\frac{1}{cm} \right) = \sigma_t \left(\frac{cm^2}{atom} \right) \rho \left(\frac{g}{cm^3} \right) \frac{N_A}{A} \left(\frac{atom}{g} \right)$$

mit ρ für die Dichte des Materials, N_A der Avogadrokonstanten und A der bestrahlten Fläche[103].

⁴Eine bequeme Umrechnung erfolgt über die Beziehung $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ zwischen Energie E und Frequenz ν bzw. Wellenlänge λ der elektromagnetischen Strahlung und dem Planckschen Wirkungsquantum h mit $E [\text{keV}] = \frac{hc}{e}$. $\frac{1}{\lambda [\text{nm}]} \approx \frac{1.24}{\lambda [\text{nm}]} \approx 3.49\nu [10^{18} \text{Hz}]$.

Die Abschwächung eines parallelen monochromatischen Röntgenstrahls in Materie wird durch den exponentiellen Zusammenhang

$$I_x = I_0 e^{-\mu_{lin} x} \quad (3.2)$$

beschrieben. Das Lambert-Beersche Gesetz (3.2) gibt dabei die transmittierte Intensität I_x an, die durch einen Absorber der Dicke x bei einer einfallenden Intensität I_0 übrig bleibt.

Der reziproke Wert des linearen Absorptionskoeffizienten die Absorptionslänge α_{lin} ,

$$\alpha_{lin} = \frac{1}{\mu_{lin}}, \quad (3.3)$$

stellt damit anschaulich die Schichtdicke dar, bei der die Intensität der einfallenden Röntgenstrahlung auf $1/e$ abgeschwächt wird.

Eine häufige Bezugsgröße in der Röntgenanalytik ist die Flächenmasse m_A ($\frac{g}{cm^2}$), sie verbindet über die Dichte den linearen Absorptionskoeffizienten mit dem Massenabsorptionskoeffizienten μ

$$\mu_{lin} = \mu \rho = \mu \frac{m_A}{d}.$$

D.h. Gleichung (3.2) kann auch in der Form

$$I_x = I_0 e^{-\mu \rho d} = I_0 e^{-\mu m_A} \quad (3.4)$$

geschrieben werden. Die Flächenmasse ist die eigentliche Bezugsgröße in der Röntgenanalyse, da die Wechselwirkung der Röntgenphotonen mit den Atomen in der Probe über den atomaren Wechselwirkungsquerschnitt verankert ist. Mit der Dichte des Materials, die üblicherweise als Literaturwert angenommen wird, kann wieder auf eine Schichtdicke d zurück gerechnet werden.

Für Verbindungen setzt sich der Massenabsorptionskoeffizient entsprechend den Massenanteilen W_i aller im Gemisch enthaltenden Elemente zusammen:

$$\bar{\mu} = \sum_i W_i \mu_i. \quad (3.5)$$

3.2.2. Absorptionskanten

Bei der photoelektrischen Absorption führt die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit dem Atom zu einer Absorption eines Röntgenquants $h\nu$ unter Anregung eines Elektrons, das entsprechend der Bindungsenergie E_B für eine bestimmte Schale die resultierende kinetische Energie $E_{kin} = h\nu - E_B$ besitzt. Fällt die Photonenenergie der anregenden Strahlung unter die Bindungsenergie der entsprechenden Schale, können die entsprechenden Elektronen nicht mehr angeregt werden. Auf diese Weise entstehen die typischen Absorptionskanten im Verlauf von τ .

Der Verlauf von τ ist einem bestimmten Energiebereich in doppelt-logarithmischer Darstellung näherungsweise linear zur einfallenden Photonenenergie:

$$\log \tau = A - n \log E$$

Insbesondere zwischen zwei Absorptionskanten kann die Gleichung benutzt werden, um die Energieabhängigkeit des Photoabsorptionskoeffizienten mit den zwei Konstanten A und n darzustellen.

Tabellen dazu sind z.B. zu finden bei [27] oder in Kapitel 1 von [103]. Eine weitere Möglichkeit der verkürzten Darstellung der Absorptionskoeffizienten ist die Interpolation durch einen kubischen Spline des Logarithmus des Querschnitts in Bezug auf den Logarithmus der Energie, wie z.B. in der in dieser Arbeit genutzten Kompilierung von Elam [35]. Dieser Ansatz ist ebenfalls in der *xraylib*-Datenbank umgesetzt [19].

3.2.3. Charakteristische Linien

Durch die Absorption der Röntgenstrahlung werden Elektronen aus den inneren Schalen (K, L und M) ionisiert und hinterlassen einen Lochzustand. Elektronen in Schalen mit einer höheren Energie können in den freien Zustand zurückfallen und dabei ein Fluoreszenzphoton mit der Differenzenergie zwischen den beteiligten Zuständen aussenden. Die emittierte Strahlung tritt dementsprechend in Form von diskreten Linienenergien auf, die der Differenzenergie zwischen den beiden beteiligten Niveaus entspricht. Diese elementspezifischen Linien haben ebenfalls eine Energie im Bereich der Röntgenstrahlung und werden als charakteristische Röntgenfluoreszenzlinien bezeichnet. Der überwiegende Teil der auftretenden Fluoreszenzlinien kann durch Dipolübergänge beschrieben werden. Es gelten dementsprechend die quantenmechanischen Auswahlregeln:

$$\begin{aligned}\Delta n &\geq 1 \\ \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta j &= \pm 0, 1.\end{aligned}\tag{3.6}$$

Dabei bezeichnet n die Hauptquantenzahl, l die Bahndrehimpulsquantenzahl und j die Kopplung zwischen Bahndrehimpuls und Spin. Darüber hinaus kann es auch zu Quadrupolübergängen oder anderen Linieneffekten (shake-off) kommen, die meist mit einer um mehrere Größenordnungen kleineren Wahrscheinlichkeit auftreten. In Abbildung 3.1 sind die wichtigsten Dipolübergänge dargestellt, die durch ein fehlendes Elektron in der K, L oder M Schale auftreten können.

Für die Notation der charakteristischen Linien gibt es zwei Möglichkeiten. Die historische Notation (Siegbahn, z.B. $K\alpha_1$) entwickelte sich entsprechend einer Kombination aus Linienlage und Linienintensität. Die IUPAC-Notation (z.B. $K - L3$) bezieht sich auf die beteiligten Schalen für den entsprechenden Fluoreszenzübergang. In dieser Arbeit wird die Siegbahn-Notation verwendet.

3.2.4. Linienintensität, Übergangswahrscheinlichkeit

Für einen erzeugten Lochzustand können immer mehrere Übergänge auftreten, deren Intensität zueinander von der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den beiden beteiligten Zuständen abhängt. Die Wahrscheinlichkeit eines spontanen Übergangs zwischen zwei Energieniveaus kann quantenmechanisch mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie berechnet werden, die zu Fermis goldener Regel führt [93]. In der Dipolnäherung mit dem Störoperator $e \cdot \vec{r}$ ist die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Übergang zwischen zwei Niveaus mit den Wellenfunktionen Ψ_i und Ψ_k durch

$$A_{ik} = \frac{2\omega^3}{3\epsilon_0 c^3 h} | \langle \Psi_i | e \cdot \vec{r} | \Psi_k \rangle |^2\tag{3.7}$$

gegeben [29]. Der Ausdruck (3.7) ist auch als Einsteinkoeffizient für spontane Emission bekannt.

Die Dipolmatrixelemente $\langle \Psi_i | e \cdot \vec{r} | \Psi_k \rangle$ führen zu den in Gleichung (3.6) angegebenen Auswahlregeln.

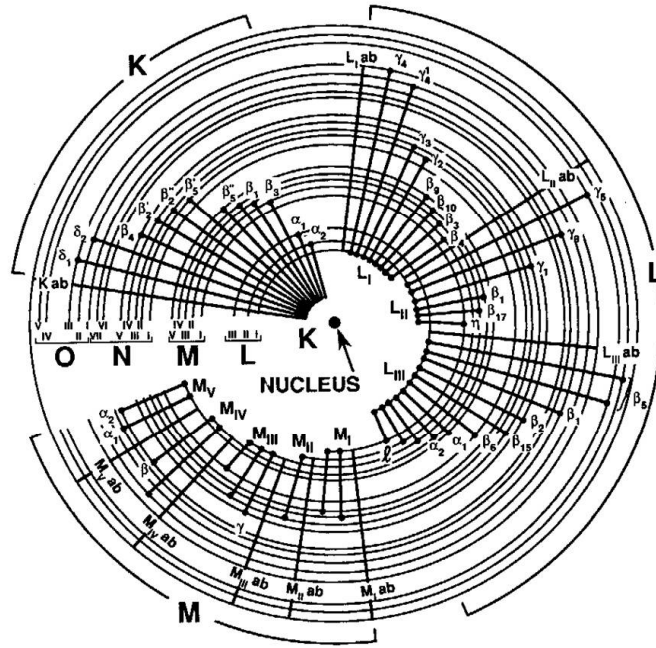


Abbildung 3.1.: Übersicht der zu den charakteristischen Röntgenfluoreszenzlinien zugehörigen Übergänge im Schalenmodell dargestellt (Abbildung aus [62], ursprünglich zu finden in [108]).

3.2.5. Fluoreszenzausbeute

Die Fluoreszenzausbeute ist definiert als Verhältnis der strahlend rekombinierten Übergänge in einen erzeugten Lochzustand zur gesamten Anzahl an photoelektrisch generierten Lochzuständen einer Schale und werden dementsprechend für eine bestimmte angeregte Schale angegeben:

$$\omega_K, \omega_{L3}, \omega_{L2}, \dots$$

Dabei tritt der Konkurrenzprozess der Anregung von Auger-Elektronen bei Elementen mit kleinerer Ordnungszahl wegen der geringeren Bindungsenergie der Elektronen vermehrt auf. Z.B. liegt bei Elementen mit einer Ordnungszahl kleiner 20 die Fluoreszenzausbeute für die K-Schale unter 20 %. Für Cu K liegt die Fluoreszenzausbeute ω_K bei ca. 0.44 und für In L3 liegt ω_{L3} bei 0.06 [35]. Die Unsicherheiten werden für die K-Schalen-Fluoreszenzausbeuten im Bereich der Ordnungszahlen zwischen 20 und 40 mit 3-5% angegeben. Für die L-Schalen-Fluoreszenzausbeuten sind die Unsicherheiten erheblich größer (bis zu 30 % für ω_{L1} bei Elementen mit $Z < 40$). Für Indium werden die Unsicherheiten mit 5-10% für ω_{L3} , 10 % für ω_{L2} und 15-20% für ω_{L1} angegeben.⁵

3.2.6. Sprungfaktor

Der Sprungfaktor J_i für die Anregung einer Schale i ist definiert als das Verhältnis des photoelektrischen Absorptionskoeffizienten für dieses Schale τ_i zum gesamten Photoabsorptionskoeffizienten für die entsprechende Energie:

$$J_i = \frac{\tau_i}{\tau_{total}}. \quad (3.8)$$

Da die Daten gerade zwischen den Kanten nicht für jede Unterschale zur Verfügung stehen, ist ein weit verbreiteter Ansatz die Nutzung der Sprungverhältnisse, die sich aus τ direkt vor und hinter

⁵Die Unsicherheiten den Tabellen 4.3 und 4.4 in [112] entnommen, die dort nach [56] zusammengestellt sind.

einer Kante bestimmen lassen. Für das Sprungverhältnis der K-Schale gilt:

$$\tau_K = \frac{\tau_K + \tau_{L1} + \tau_{L2} + \tau_{L3} + \dots}{\tau_{L1} + \tau_{L2} + \tau_{L3} + \dots} \stackrel{!}{=} \frac{\tau_{total}}{\tau_{total} - \tau_K}, \quad (3.9)$$

das sich näherungsweise über den folgenden Energiebereich sich den Schalen anteilig entsprechend fortsetzt. Mit Gleichung (3.8) ergibt sich der Sprungfaktor für die K-Schale zu

$$J_K = \frac{r_K - 1}{r_K}. \quad (3.10)$$

Bei einer Bestimmung der Sprungfaktoren aus den Sprungverhältnissen entsprechend den Gleichungen (3.8) und (3.9) für die L-Schalen kommt bei der Berechnung noch eine Abhängigkeit von der Anregungsenergie hinzu. Je nachdem, ob die Anregung direkt hinter einer betrachteten Kante liegt, oder über weitere Kanten hinaus geht, ist Gleichung (3.10) nicht einfach übertragbar. Beispielsweise gilt für die Berechnung des Sprungfaktors J_{L3} für die L3-Unterschale bei einer Anregungsenergie zwischen der L1- und K-Kante [27]:

$$\text{für } E_{L1} < E_0 < E_K \text{ gilt dann: } J_{L3} = \frac{r_{L3}-1}{r_{L1}r_{L2}r_{L3}}.$$

Der Nachteil dieser Vorgehensweise, den Sprungfaktor aus den Sprungverhältnissen direkt an den Absorptionskanten zu approximieren, ist ein konstantes Verhältnis zueinander über die entsprechenden Energiebereiche. Dies kann teilweise zu erheblichen Abweichungen insbesondere bei großen Abständen der Anregungsenergie zu den Kanten kommen [92]. Alternativ muss der Anteil der durch eine Schale oder Unterschale absorbierten Röntgenphotonen durch die partiellen photoelektrischen Anregungsquerschnitte ersetzt werden [92, 74].

3.2.7. Coster-Kronig-Übergangswahrscheinlichkeiten

Bei der Erzeugung von Lochzuständen in L- und M-Schalen können innerhalb der Unterschalen strahlungslose Übergänge stattfinden. Dabei wird ein Loch in einer Unterschale mit einer geringeren Bindungsenergie durch ein Elektron aus einer Unterschale mit einer höheren Bindungsenergie aufgefüllt. Z.B kann ein L2-Loch durch ein L1-Elektron f_{12} und eine L3-Loch durch ein L2- oder ein L1-Elektron (f_{23} bzw. f_{13}) aufgefüllt werden. Die überschüssige Energie wird an ein Elektron in einer äußeren Schale oder an das Gitter abgegeben ([18] S.317). Für die In L-Unterschalen für Indium sind die Coster-Kronig-Ausbeuten beispielsweise [35]:

$$f_{12} = 0.1$$

$$f_{13} = 0.59$$

$$f_{23} = 0.157.$$

D.h. ein erheblicher Teil (61 %) der in L1-erzeugten Löcher trägt zur Fluoreszenzintensität der In $L\alpha$ -Linie bei. Analog wie beim Sprungfaktor ist auch bei den Coster-Kronig-Faktoren darauf zu achten, welche Unterschalen insgesamt angeregt wurden, die durch Unterschalenübergänge zur Fluoreszenz eines anderen Lochzustandes beitragen können. In Gleichung (3.11) wird der Fluoreszenzproduktionsfaktor für die $L\alpha_1$ -Linie bei einer Anregung oberhalb der L1- und unterhalb der K-Absorptionskante unter Berücksichtigung der entsprechenden Coster-Kronig-Übergänge berechnet.

Die Unsicherheit der Coster-Kronig-Ausbeuten liegen zwischen 10% und 20% (aus Tabelle 4.4 in [112]).

3.2.8. Kaskadeneffekt und Auger-Prozess

Bei der Berechnung der Fluoreszenzintensität einer charakteristischen Linie müssen alle Prozesse berücksichtigt werden, die zur Erzeugung eines Lochzustandes in der Schale bzw. Unterschale führen können. Neben den bereits erwähnten Coster-Kronig-Übergängen, bei denen Elektronen von einer Unterschale mit einer geringeren Ionisationsenergie auf einen Lochzustand einer tieferliegenden Unterschale übergehen können, müssen auch Kaskadeneffekte und Auger-Übergänge berücksichtigt werden. Ist die Anregungsstrahlung ausreichend, um Elektronen aus der K-Schale anzuregen, führt ein strahlender Übergang $KL2$ ($K\alpha2$) zu einem Lochzustand in der L2-Schale, der wiederum zu einem Fluoreszenzübergang führen kann. Neben strahlenden Übergängen kann es auch zu einem Auger-Übergang kommen, bei dem die Differenzenergie an ein drittes Elektron mit einer kleineren Bindungsenergie übertragen wird, das das Atom verlassen kann. Beide Effekte werden als Kaskadeneffekt bezeichnet [92].

3.2.9. Anregungsfaktor/Fluoreszenzproduktionsfaktor

Der sogenannte Anregungsfaktor oder auch Fluoreszenzproduktionsfaktor fasst, abgesehen von den Absorptionskoeffizienten, alle Fundamentalparameter zusammen, die für die Erzeugung einer bestimmten Fluoreszenzlinie berücksichtigt werden müssen. Für die Berechnung des Fluoreszenzproduktionsfaktors der $K\alpha1$ -Linie sind die Fluoreszenzausbeute der K-Schale ω_K , der Sprungfaktor für die K-Schale J_K und die Übergangswahrscheinlichkeit A_{K-L3} für den strahlenden Übergang zwischen der L3 in die K-Schale zu berücksichtigen:

$$Q_{K\alpha1} = \omega_K \cdot \frac{r_K - 1}{r_K} \cdot A_{K-L3}.$$

Für die $L\alpha1$ -Fluoreszenzlinie bei einer Anregung über der L1-Kante aber unter der K-Kante ergibt sich ein Anregungsfaktor von

$$Q_{L\alpha1} = \omega_{L3} \cdot A_{L3-M5} \cdot \left(\frac{r_{L3} - 1}{r_{L1}r_{L2}r_{L3}} + \frac{r_{L2} - 1}{r_{L1}r_{L2}} \cdot f_{23} + \frac{r_{L1} - 1}{r_{L1}} \cdot (f_{13} + f_{12}f_{23}) \right) \quad (3.11)$$

Im folgenden wird für den Fluoreszenzproduktionsfaktor einer Fluoreszenzlinie E_i die Variable

$$Q_{E_i} \text{ bzw. } Q_{E_i E_0}$$

verwendet. Um zu kennzeichnen, dass abhängig von der Anregungsenergie E_0 unterschiedliche Prozesse berücksichtigt werden müssen, wird teilweise der zweite Index verwendet.

3.3. Grundgleichungen der Röntgenfluoreszenzanalyse

Für die Bestimmung der Elementkonzentrationen in einer Probe bzw. Schicht wird der Zusammenhang zwischen einfallender Strahlungsintensität, der Konzentration bzw. den Massenanteilen eines Elements und der resultierenden Fluoreszenzintensität benötigt. Durch die Kenntnis der Wechselwirkungs- und Anregungsprozesse und deren Fundamentalparameter, die eine Rolle spielen, kann eine mathematische Beschreibung zwischen der Anregungsquelle und den auftretenden charakteristischen Linien abgeleitet werden. Die Zusammenhänge sind dabei unterschiedlich komplex und deren Einfluss auf die angeregten Fluoreszenzlinien ist unterschiedlich ausgeprägt. Neben der direkten Anregung durch die einfallenden Photonen eines Atoms und der mit den entsprechenden Wahrscheinlichkeiten einhergehenden Aussendung eines charakteristischen Röntgenphotons, kann es auch zu indirekten Anregungsprozessen kommen. Fluoreszenzphotonen, die eine höhere Energie haben als weitere mögliche

in der Probe vorkommenden Absorptionskanten können ihrerseits wieder charakteristische Röntgenfluoreszenz anregen. Bei der direkten Anregung der charakteristischen Fluoreszenzlinien spricht man von Primärfluoreszenz. Bei der Anregung durch höherenergetische Fluoreszenzlinien aus der Probe, spricht man von Sekundärfluoreszenz. Weiterhin kann es auch zu indirekten Anregungen durch Elektronen kommen, die durch die photoelektrische Absorption oder durch Auger-Prozesse in der Probe generiert wurden. Die indirekte Anregung durch Sekundärelektronen ist insbesondere bei der Analyse von leichten Elementen zu berücksichtigen und kann in dieser Arbeit vernachlässigt werden. Ebenso vernachlässigt sind indirekte Anregungsprozesse durch gestreute Photonen. Mit einem um ca. 2 Größenordnungen geringeren Wechselwirkungsquerschnitt und unter Berücksichtigung der geometrischen Verhältnisse kann der detektierte Anteil der durch gestreute Photonen indirekt generierten Fluoreszenzstrahlung ebenfalls vernachlässigt werden. Die folgenden Darstellungen der Gleichungen für die Primär- und Sekundärfluoreszenz sind an die Herleitungen aus [100] (Kapitel 4.3 und 4.4) und [18] (Kapitel 5.2 und 5.5) angelehnt. Dort finden sich auch vollständigere Darstellungen zur Herleitung, deren Prinzip hier nur kurz angemerkt wird. Weiterhin ist die Darstellung im folgenden auf den monoenergetischen Anregungsfall begrenzt.

3.3.1. Primärfluoreszenz

Grundlage für die Berechnung der Intensität einer charakteristischen Linie ist die Annahme einer Probe mit einer homogenen Verteilung der Elemente. In Abbildung 3.2 sind die für die Herleitung der Primärfluoreszenzgleichung zu berücksichtigenden Effekte veranschaulicht:

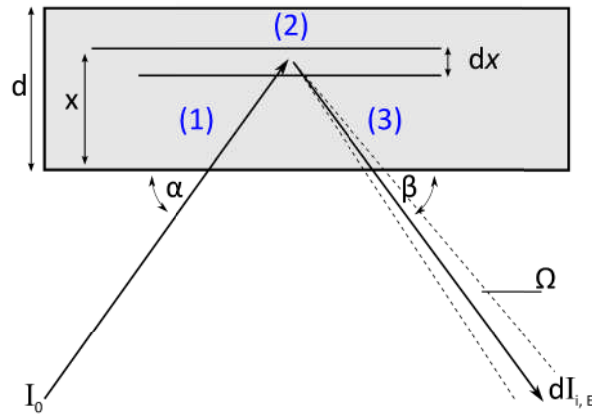


Abbildung 3.2.: Veranschaulichung der Absorptions- und Anregungsprozesse für die Herleitung der Primärfluoreszenz. Ausgehend von einer homogenen Probe der Dicke d wird in der Tiefe x das Volumen dx angeregt (2). Absorption der einfallenden (1) und der erzeugten Fluoreszenzstrahlung (3) führt zu einer Abschwächung gemäß Gleichung (3.4).

- (1) Die Absorption nach Lambert-Beer (3.4) der anregenden Strahlung I_0 auf dem Weg durch die Probe bis zu einem Volumenelement⁶ dx in der Tiefe x unter Berücksichtigung des mittleren Massenabsorptionskoeffizienten $\bar{\mu}(E_0) = \bar{\mu}_{E_0}$ für die Energie E_0 des anregenden Strahls.
- (2) Die Erzeugung von charakteristischen Fluoreszenzphotonen unter Berücksichtigung des photoelektrischen Absorptionskoeffizienten τ_{E_0} , der Massenkonzentration W_i des Elements i und

⁶Da von einer lateralen Homogenität ausgegangen wird, vereinfacht sich die Betrachtung und kann auf eine Dimension reduziert werden.

des Fluoreszenzproduktionsfaktors Q_{E_i} der charakteristischen Linie⁷ E_i . Der Fluoreszenzproduktionsfaktor wird auch als Anregungsfaktor einer charakteristischen Linie bezeichnet (siehe Abschnitt 3.2.9).

- (3) Die Absorption der erzeugten Fluoreszenzstrahlung durch den Weg durch die Probe.
- Weiterhin sind die Winkel α und β der Anregungswinkel, unter dem die Probe beleuchtet wird, und der Detektionswinkel, unter dem die charakteristischen Linien beobachtet werden.
- Der Anteil der gleichmäßig in 4π emittierten Fluoreszenzphotonen, die in den Detektor gelangen, wird durch den Raumwinkel Ω bestimmt.

Der Anteil dI_{i,E_i} der Fluoreszenzintensität der charakteristischen Linie E_i des Elements i der aus der Schicht dx zur Gesamtintensität der Fluoreszenzlinie beiträgt damit

$$dI_{i,E_i} = I_0 \cdot \underbrace{\exp\left(-\bar{\mu}_{E_0}\rho\frac{x}{\sin\alpha}\right)}_{(1)} \cdot \underbrace{\tau_{E_0}W_i\rho Q_{E_i}\frac{dx}{\sin\alpha}}_{(2)} \cdot \underbrace{\exp\left(-\bar{\mu}_{E_i}\rho\frac{x}{\sin\beta}\right) \cdot \frac{\Omega}{4\pi}}_{(3)}. \quad (3.12)$$

Eine Integration der Gleichung (3.12) über x von 0 bis d führt zur Gleichung für die in einer homogenen Probe erzeugten Primärfluoreszenz

$$I_{i,E_i} = W_i \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \frac{1}{\sin\alpha} I_0 Q_{E_i} \frac{\tau_{E_0}}{\bar{\mu}_{E_0 E_i}^*} (1 - \exp(-\bar{\mu}_{E_0 E_i}^* \rho d)), \quad (3.13)$$

wobei mit $\bar{\mu}^*$ der effektiver Massenabsorptionskoeffizient gemäß

$$\bar{\mu}_{E_0 E_i}^* = \frac{\bar{\mu}_{E_0}}{\sin\alpha} + \frac{\bar{\mu}_{E_i}}{\sin\beta} \quad (3.14)$$

definiert wird. Gleichung (3.13) wird auch häufig als *Sherman*-Gleichung bezeichnet, in Bezug auf die Herleitung der theoretischen Röntgenfluoreszenzgleichungen von *Jacob Sherman* im Jahr 1955 [96]. Für polychromatische Anregung erfolgt eine entsprechende Integration über die anregende Energie unter Berücksichtigung der zugehörigen Absorptionskante für die charakteristischen Linien.

Für dicke Proben, deren Schichtdicke die Informationstiefe $d_{0,99}$ (siehe Abschnitt 4.1.2) der zu berücksichtigenden Fluoreszenzlinie übersteigt, kann der Exponentialterm in Gleichung (3.13) für $d \rightarrow \infty$ vernachlässigt werden. In der RFA wird deswegen auch von einer unendlich dicken Probe gesprochen und für die Charakterisierung von Anregungs- und Detektionsbedingungen teilweise Unendlichkeitsstandards eingesetzt, um unbekannte Proben ohne spezielle Referenzproben quantifizieren zu können [109]. Für dicke Proben lautet die Sherman-Gleichung damit:

$$I_{i,E_i}^\infty = W_i \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \frac{1}{\sin\alpha} I_0 Q_{E_i} \frac{\tau_{E_0}}{\bar{\mu}_{E_0 E_i}^*}. \quad (3.15)$$

⁷Die Linienenergie E_i einer charakteristischen Linie wird in der folgenden auch verwendet, um eine entsprechende Linie zu kennzeichnen. Das Indizes kennzeichnet dabei die Zugehörigkeit zum Element.

3.3.2. Sekundärfluoreszenz

Bei der Sekundärfluoreszenz kann ein Fluoreszenzphoton, das in der Probe erzeugt wurde wiederum zu einer Anregung von einem Fluoreszenzphoton führen. Dabei können die primär erzeugten Photonen nur zu Anregungsprozessen von Sekundärfluoreszenz führen, dessen Absorptionskanten eine geringere Energie haben. In Abbildung 3.3 sind die geometrischen Verhältnisse für den Sekundäranregungsprozess veranschaulicht. Die primäre Anregung von einem Element j findet in dx statt. Bei ihrem Weg durch die Probe regt die die Fluoreszenzstrahlung dI_{E_j} in dy das Element i zur Röntgenfluoreszenz der Linie E_i an.

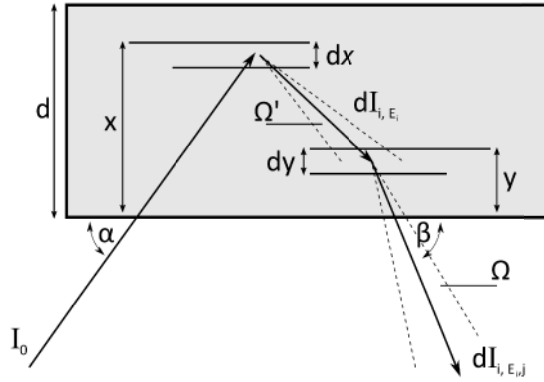


Abbildung 3.3.: Veranschaulichung der geometrischen Relationen zur Herleitung der mathematischen Formulierung für die Sekundärfluoreszenz. Die primäre Anregung von dI_{E_j} in dx führt in dy zur sekundären Anregung von dI_{E_i} .

Eine Integration über die geometrischen Verhältnisse, führt zur mathematischen Formulierung für die Sekundärfluoreszenzanregung $I''_{i,E_i,j}$ der charakteristischen Linie E_i von Element i durch weitere in der Probe vorkommende Element j mit ihren Röntgenfluoreszenzlinien E_j , wobei in die Fälle $x < y$, also dy tiefer in der Probe als dx , und $x > y$ unterschieden wird:

$$I''_{i,E_i,j} = W_i \cdot \frac{\Omega}{4\pi \sin \alpha} I_0 \frac{1}{\bar{\mu}_{E_0 E_i}^*} \sum_j W_j \tau_{j,E_0} \sum_{E_j} Q_{E_i E_j} Q_{E_j E_0} \frac{\tau_{i,E_j}}{\bar{\mu}_{E_j}} \frac{L}{2} \quad (3.16)$$

mit der Funktion

$$L = L(\bar{\mu}_{E_i}, \bar{\mu}_{E_0}, \bar{\mu}_{E_j}, d, \alpha, \beta) = L_0 \left(\frac{\bar{\mu}_{E_i}}{\sin \beta}, \frac{\bar{\mu}_{E_0}}{\sin \alpha}, \bar{\mu}_{E_j}, d \right) + L_0 \left(\frac{\bar{\mu}_{E_0}}{\sin \beta}, \frac{\bar{\mu}_{E_i}}{\sin \alpha}, \bar{\mu}_{E_j}, d \right). \quad (3.17)$$

Dabei kommt die Aufspaltung von L in zwei Summanden von L_0 durch die Fallunterscheidung bei der Betrachtung der Lage von dx zu dy zustande. Entsprechend wird L durch den Nenner 2 zu $\frac{L}{2}$ korrigiert. Die Gleichung der Funktion L_0 befindet sich im Anhang A.4 (siehe Gleichung (A.2)).

Für unendlich dicke Schichten kann Gleichung (3.17) analog zur Primärfluoreszenz mit $d \rightarrow \infty$ vereinfacht werden.

Anmerkung zur Notation

Eine zum Element i zugehörige Linie wird mit E_i gekennzeichnet. Um die Leserlichkeit zu verbessern, wird eine zugehörige Linie zu Element j mit E_j gekennzeichnet. Der Sprungfaktor ist energieabhängig [27]. Dabei ist der Faktor abhängig von der energetischen Lage der Anregungsenergie in

Relation zu den Absorptionskanten, insbesondere den L- und M-Unterschalen. Im folgenden erhält der Anregungsfaktor Q_{E_i} der charakteristischen Linie E_i einen zusätzlichen Index für die relevante Anregungsenergie. Für den Fall, dass z.B. die Sekundärfluoreszenzanregung durch die Fluoreszenzlinie E_J betrachtet werden soll, lautet der Anregungsfaktor $Q_{E_i E_J}$. Um in den Gleichungen den allgemeinen Fall zum Ausdruck zu bringen, dass die Sekundärfluoreszenz von mehreren Elementen und ihren entsprechenden Fluoreszenzlinien verursacht werden kann, ist dies durch die Summe $\sum_j$ für die möglichen Elemente und die Summe $\sum_{E_J}$ für die Fluoreszenzlinien von j gekennzeichnet. Es ist weiterhin zu beachten, dass das Element i mit seinen entsprechenden Fluoreszenzlinien z.B. aus der K-Schale ebenfalls zur Sekundärfluoreszenzanregung der L-Linien beitragen kann. Das sei durch die Notation mit eingeschlossen.

3.3.3. Primär- und Sekundärfluoreszenz bei Schichtsystemen

Viele Probensysteme liegen für die Röntgenfluoreszenzanalyse als Schichtsysteme vor, die aus übereinander gestapelten homogenen Schichten bestehen. Für diese Systeme lassen sich ebenfalls die Gleichungen zur Berechnung der Röntgenfluoreszenz nach dem in Abschnitt 3.3.1 und 3.3.2 gezeigten Prinzip aufstellen, wobei ein Element i auch in mehreren Schichten auftreten kann. Durch die Unterteilung in Schichtstapel können auch Elementtiefengradienten als beliebige Anzahl von homogenen Subschichten approximiert und die Fluoreszenzintensität der entsprechenden Fluoreszenzlinien berechnet werden.

Für die Primär- und Sekundärfluoreszenz, die in einer Schicht n generiert werden, lassen sich ebenfalls die Gleichungen (3.13) und (3.16) anwenden. Zusätzlich muss die Abschwächung der anregenden Strahlung und der Fluoreszenzstrahlung durch die $n - 1$ Schichten, wie in Abbildung 3.4 veranschaulicht, berücksichtigt werden.

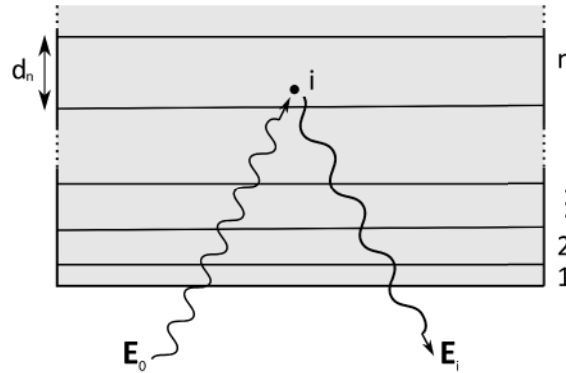


Abbildung 3.4.: In Schichtsystemen ist zu berücksichtigen, dass die in der n -ten Schicht erzeugte Fluoreszenzstrahlung $I_{E_i}^n$ von Element i durch die $n - 1$ Schichten abgeschwächt wird. Ebenfalls wird die anregende Strahlung I_0 der Energie E_0 durch die $n - 1$ Schichten abgeschwächt.

Die zusätzliche Absorption der anregenden Energie E_0 bis zur n -ten Schicht bedeutet eine $(n - 1)$ -fache Abschwächung gemäß Gleichung (3.4) und kann mit den jeweiligen Werten der Schicht für Dicke, Dichte und Absorptionskoeffizient durch das Produkt

$$A_{E_0, \alpha}^{n-1} = \prod_{k=1}^{n-1} \exp \left(-\bar{\mu}_{E_0}^k \rho_k \frac{d_k}{\sin \alpha} \right) \quad (3.18)$$

beschrieben werden. Die Absorption der in der n -ten Schicht erzeugten Fluoreszenzstrahlung wird

dann durch den Faktor $A_{E_i, \beta}^{n-1}$ abgeschwächt. Die Abschwächung der anregenden Strahlung und der erzeugten Fluoreszenzstrahlung lässt sich analog zu Gleichung (3.14) in der Form

$$A_{E_0, E_i}^{*, n-1} = \prod_{k=1}^{n-1} \exp \left(-\bar{\mu}_{E_0, E_i}^{*, k} \rho_k d_k \right) \quad (3.19)$$

als ein effektiver Schichtabsorptionskoeffizient zusammenfassen.

Primärfluoreszenz im Schichtsystem

Ist $I_{E_i}^n$ die Fluoreszenzintensität der charakteristischen Linie E_i gemäß Gleichung (3.13), die allein durch die n -te Schicht erzeugt wird, dann führt die Absorptionskorrektur durch das Schichtsystem (3.19) und die Summation über alle Schichten, in denen ebenfalls das Element i vorhanden sein können, zur Gleichung für die Primärfluoreszenz bei Schichtsystemen:

$$I_{i, E_i}^N = \sum_{n=1}^N A_{E_0, E_i}^{*, n-1} I_{i, E_i}^n \quad (3.20)$$

Dabei sind in $I_{E_i}^n$ die jeweiligen Parameter für $\bar{\mu}_{E_0 E_i}^{*, n}$, ρ_n , d_n und W_i^n entsprechend der Zusammensetzung und Dicke der Schicht einzusetzen.

Sekundärfluoreszenz im Schichtsystem

Bei Sekundärfluoreszenz in Schichtsystemen kann man zwei Fälle unterscheiden. Diese sind in Abbildung 3.5 dargestellt. Zum einen kann die Sekundärfluoreszenzanregung von Element i durch Element j innerhalb der gleichen Schicht erfolgen. Hierbei spricht man von Intraschicht-Sekundärfluoreszenz (Abbildung 3.5 a). Zum anderen kann die Sekundärfluoreszenzanregung auch über mehrere Schichtgrenzen hinweg erfolgen. In diesem Fall spricht man von Interschicht-Sekundäranregungen (Abbildung 3.5 b).

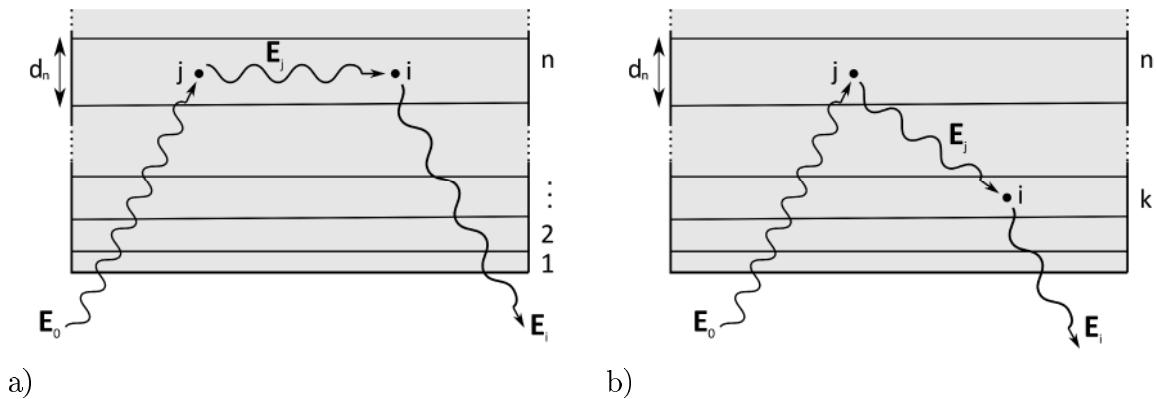


Abbildung 3.5.: Sekundärfluoreszenzanregungen in Schichtsystemen können in zwei Fälle unterteilt werden. a) Bei Sekundäranregung von Element i durch Element j innerhalb ein und derselben Schicht wird als Intraschicht-Sekundärfluoreszenz bezeichnet. b) Sekundäranregung über ein oder mehrere Schichtgrenzen hinaus wird als Interschicht-Sekundäranregung bezeichnet.

Intraschicht-Sekundärfluoreszenz

Ähnlich wie bei der Primärfluoreszenz an Schichtsystemen (Gleichung (3.4)) kann bei der Intraschicht-Sekundärfluoreszenz die Gleichung für die Sekundärfluoreszenz einer Schicht (3.16) genutzt werden, um daraus die Intraschicht-Sekundärfluoreszenz des gesamten Schichtsystems zu berechnen. Lediglich die Abschwächung der anregenden Strahlung E_0 und der Fluoreszenzstrahlung E_i durch die darüber liegenden Schichten muss zusätzlich berücksichtigt werden. Für jede Schicht n wird Gleichung (3.16) durch

$$I''_{i,E_i,j} = W_i^n \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \frac{1}{\sin \alpha} I_0 \frac{1}{\bar{\mu}_{E_0 E_i}^{*,n}} \sum_j W_j^n \tau_{j,E_0} \sum_{E_J} Q_{E_i E_J} Q_{E_J E_0} \frac{\tau_{i,E_J}}{\bar{\mu}_{E_J}^n} \frac{L^n}{2}$$

entsprechend angepasst. Multiplikation mit $A_{E_0, E_i}^{*,n-1}$ und Summation über die N Schichten führt zu einem Gesamtanteil der Sekundärfluoreszenz aus Intraschichtanregung für das Element i durch alle Elemente j mit ihren entsprechenden charakteristischen Linien E_J zu Gleichung

$$I''_{i,E_i} = \sum_{n=1}^N A_{E_0, E_i}^{*,n-1} I''_{i,E_i,j}. \quad (3.21)$$

für die Intraschicht-Sekundärfluoreszenz.

Interschicht-Sekundärfluoreszenz

Bei der mathematischen Umsetzung der Gleichung für die Interschicht-Sekundärfluoreszenz wird zwischen zwei Fällen unterschieden, die die Lage der Schicht k , in der das Element j primär angeregt wird, zur Lage der Schicht n , in der die Anregung des Elements i zur Sekundärfluoreszenz erfolgt. Anregung von Element i in der Schicht n durch die Elemente j in einer Schicht k , die sich unter der Schicht n befindet, also näher am Substrat. Dieser Fall wird durch $I^{\uparrow kn}$ gekennzeichnet. Anregung von Element i in der Schicht n durch Element j in einer Schicht k , die über der Schicht n liegt, wird im folgenden durch $I^{\downarrow kn}$ gekennzeichnet. Die Gleichungen lauten:

$$I^{\uparrow kn}_{i,E_i,j} = \frac{1}{2} A_{E_i, \beta}^{n-1} \cdot A_{E_0, \alpha}^{n-1} \cdot W_i^n \frac{\Omega}{4\pi} \frac{1}{\sin \alpha} I_0 \sum_j W_j^n \tau_{j,E_0} \sum_{E_J} Q_{E_i E_J} Q_{E_J E_0} \tau_{i,E_J} \cdot \quad (3.22)$$

$$X \left(\frac{\bar{\mu}_{E_0}^k}{\sin \alpha}, \frac{\bar{\mu}_{E_i}^n}{\sin \beta}, \bar{\mu}_{E_J}^n, d_n, \bar{\mu}_{E_J}^k, d_k, \sum_{b=n+1}^{k-1} \bar{\mu}_{E_J}^b d_b \right)$$

$$I^{\downarrow kn}_{i,E_i,j} = \frac{1}{2} A_{E_i, \beta}^{n-1} \cdot A_{E_0, \alpha}^{n-1} \cdot W_i^n \frac{\Omega}{4\pi} \frac{1}{\sin \alpha} I_0 \sum_j W_j^n \tau_{j,E_0} \sum_{E_J} Q_{E_i E_J} Q_{E_J E_0} \tau_{i,E_J} \cdot$$

$$X \left(\frac{\bar{\mu}_{E_i}^n}{\sin \beta}, \frac{\bar{\mu}_{E_0}^k}{\sin \alpha}, \bar{\mu}_{E_J}^k, d_k, \bar{\mu}_{E_J}^n, d_n, \sum_{b=k+1}^{n-1} \bar{\mu}_{E_J}^b d_b \right) \quad (3.23)$$

Die Gleichung für X befindet sich im Anhang A.4, Gleichung (A.3). Summation über n und entsprechend k , je nachdem, ob die Schicht oberhalb oder unterhalb von n liegt, führt zur gesamten Interschicht-Sekundärfluoreszenz mit

$$I^{\uparrow \downarrow, N}_{i,E_i,j} = \sum_{n=1}^N \left(\sum_{k \uparrow} I^{\uparrow kn}_{i,E_i,j} + \sum_{k \downarrow} I^{\downarrow kn}_{i,E_i,j} \right). \quad (3.24)$$

3.3.4. Direkte Rückrechnung

Für eine Ein-Element-Schicht kann die Sherman-Gleichung so umgestellt werden, so dass die Flächenmasse m_A des detektierten Elements direkt aus der Fluoreszenzintensität $I_{el,i}$ berechnet werden kann

$$m_A = \rho \cdot d = -\frac{1}{\mu_{E_0 E_i}^*} \ln\left(1 - \frac{I_{E_i}}{I_0 Q_{E_i E_0} \tau_{E_0} \frac{\Omega}{4\pi} \frac{1}{\sin \alpha \mu_{E_0 E_i}^*}}\right). \quad (3.25)$$

Mit einer angenommenen Dichte ρ für die Schicht erhält man die der Flächenmasse zugeordnete Schichtdicke d .

Für Proben mit mehr als einem Element in der Schicht entsteht für die Flächenmassen der in der Probe vorkommenden Elemente ein nichtlineares Gleichungssystem, bei dem die Gleichungen untereinander über den effektiven Massenabsorptionskoeffizienten verknüpft sind. In der Röntgenfluoreszenzanalyse gibt es verschiedenste Ansätze zur Quantifizierung von Probenzusammensetzungen [18, 103, 100]. Für den in dieser Arbeit gewählten Ansatz über die Quantifizierung mit Fundamentalparametern, werden Vorwärtsrechnungen in Abhängigkeit von Parametern durchgeführt, die in einer Ausgleichsrechnung variiert werden, bis der Abstand zu den gemessenen Fluoreszenzintensitäten minimal ist (siehe Kapitel 4).

3.3.5. Nicht-lineare Ausgleichsrechnung nach Levenberg-Marquardt

Die Quantifizierungsansätze zur Rückrechnung auf eine Konzentration aus gemessenen Intensitäten für dicke Proben können im allgemeinen nicht für die Berechnung von Zusammensetzung und Schichtdicke von Schichtproben verwendet werden (5.5.3 in [18]). Für Proben, die aus mehreren Schichten bestehen, in denen ein oder mehrere Elemente in verschiedenen Schichten vorkommen können, erfolgt der Ansatz in einem iterativen Verfahren auf der Basis einer nicht-linearen Ausgleichsrechnung. Dabei wird der vektorielle Abstand zwischen den gemessenen und berechneten Zählraten minimiert.

$$\text{Minimiere: } \sum_i \left(\frac{I_{i,E_i}^{\text{mess}} - I_{i,E_i}^{\text{calc}}(\vec{W}, \vec{d})}{\sigma_{E_i}} \right)^2 = \chi^2 \quad (3.26)$$

Es handelt sich hierbei um ein Problem zur Minimierung der Summe der kleinsten Quadrate, bei denen die Konzentrationen der Elemente $\vec{W}$ und die Schichtdicken $\vec{d}$ in einem iterativen Verfahren so lange angepasst werden, bis die Summe der Abstandsquadrate minimal ist. Dabei können die Zählraten gewichtet werden mit ihrer Standardabweichung σ_{E_i} , die der Wurzel der detektierten Counts entspricht.

Eine Standardmethode zur Lösung des nicht-linearen Problems der kleinsten Quadrate ist der Levenberg-Marquardt-Algorithmus [70]. Verschiedene Nebenbedingungen können in der Ausgleichsrechnung berücksichtigt werden. Beispielsweise gilt immer für die Konzentrationen in einer Schicht, dass die Summe der Massenanteile Eins ergeben muss, d.h. der Massenanteil eines Elements in der Schicht durch die anderen bestimmt werden kann. In den in dieser Arbeit umgesetzten Quantifizierungsalgorithmen wurde darüber hinaus durch die Kopplung der Zusammensetzungen zwischen Cu, In, Ga und Se an den quasibinären Schnitt (siehe Abschnitt 2.2.4) eine weitere Einschränkung hinzugefügt. Durch die Reduktion auf das Cu/III- und das Ga/III-Verhältnis kann eine homogene Cu(In,Ga)Se₂-Schicht durch drei⁸ Parameter anstelle von vier bestimmt werden.

Die Levenberg-Marquardt Methode zur Minimierung der kleinsten Quadrate ist eine Kombination zwischen der Gradientenmethode, die zur Minimierung dem stärksten Abfall folgt und der

⁸Zwei für die vier Elemente und einer für die Schichtdicke.

Gauss-Newton-Methode, die nahe des Minimum nur das Gleichungssystem linearisiert [107, 82]. Die Levenberg-Marquardt-Methode kann sich dabei dem Abstand vom Minimum anpassen, indem es einen Dämpfungsfaktor kontrolliert [64].

Für die Implementierung der Levenberg-Marquardt-Methode wurde die *levmar* C++ Bibliothek verwendet [63]. Die Bibliothek ermöglicht eine freie Implementierung der Parameterfunktion zur Berechnung der Fluoreszenzintensitäten $I_{i,E_i}^{calc}(\vec{W}, \vec{d})$ in Abhängigkeit des Verlaufs des Elementtiefengradienten, seiner Abbildung in einen Schichtstapel und der Geometrie der Messung. Ein weiterer wichtiger Bestandteil der Bibliothek ist das Setzen von verschiedenen Optionen, die zu einem Abbruch der Minimierung führen [64]. Der Abbruch der Iteration kann gesteuert werden durch:

- die Stärke des Gradienten von χ^2 ,
- die relative Änderung der Anpassung der Ergebnisparameter,
- die Anpassung von χ^2 fällt unter einen bestimmten Grenzwert,
- eine maximale Anzahl an Iterationen.

Ein Nachteil dieser iterativen Methode ist, dass ein Satz von Startparametern benötigt wird. Dieser kann aber meistens aus der Kenntnis der Herstellung der Dünnschichtsysteme abgeleitet werden. Ein weiterer Nachteil ist, dass die Iteration in einem lokalem Minimum abbrechen kann, was zu einem falschen Ergebnis bezüglich der Zusammensetzung und Schichtdicken führt (5.5.3 in [18]).

3.3.6. Umsetzung der Fluoreszenzberechnung mit Datenbanken

Die Quantifizierung der Elementtiefengradienten wurde in C++ umgesetzt. Dabei standen in der Arbeitsgruppe Analytische Röntgenphysik der TU Berlin [3] zwei Bibliotheken zur Verfügung, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden:

- Die *xrfLibrary*⁹ ist eine Bibliothek aus Funktionen, die eine Vorwärtsrechnung von Röntgenfluoreszenzintensitäten ermöglicht. Die Bibliothek ist dabei durch ihren objektorientierten Ansatz für einen variablen Einsatz, was Probeneigenschaften, Anregungseigenschaften und Messgeometrien angeht, programmiert [44]. Die zentralen Elemente der Bibliothek sind Klassen für die verschiedenen Komponenten eines Röntgenfluoreszenzversuchsaufbaus, wie z.B. das Spektrum, die Quelle oder die Probe, die im Datenfluss miteinander kombiniert werden können. Die Bibliothek greift dabei für die Berechnungen der Fluoreszenzintensitäten auf eine Fundamental-Parameter Bibliothek *xrLfupa*¹⁰ zurück.
- Die *xrLfupa* ist eine Datenbank mit verschiedenen Schnittstellen zu Fundamentalparameterkompilierungen. Sie ist dabei nicht nur eine Zusammenfassung von Kompilierungen von veröffentlichten Datensätzen aus verschiedenen Sammlungen, sondern bietet einen softwaretechnisch konsistenten Rahmen, um einen Zugang zu den verschiedenen Datenkompilierungen zu gewährleisten. Die Fundamentalparameterdatenbank ist ebenfalls in C++ programmiert und bietet nicht nur den Zugang zu vorhandenen Daten sondern führt auch Berechnungen z.B. für den Anregungsfaktor (siehe 3.2.9) durch. Sie ist dabei so aufgebaut, dass die Datensätze entsprechend angepasst und erweitert werden können [68].

⁹X-ray fluorescence Library for forward Calculations

¹⁰X-ray fundamental parameter library

3.4. Instrumentelle Umsetzung einer referenzprobenfreien RFA

Für eine referenzprobenfreie Röntgenfluoreszenzanalytik werden besondere Anforderungen an den Messaufbau gestellt, die es ermöglichen, aus den detektierten Ereignissen im aufgenommenen Spektrum auf die Massenbelegung der verschiedenen Elemente im angeregten Probenvolumen zu schließen, ohne dabei eine bekannte Probe bezüglich Zusammensetzung und Massenbelegung für die Kalibrierung des Systems nutzen zu müssen. Die instrumentell beeinflussten Größen für eine referenzprobenfreie Röntgenfluoreszenzanalyse sind dabei die Anzahl der einfallenden Photonen, bzw. die Anregungsintensität I_0 , die Anzahl der detektierten Fluoreszenzphotonen im Detektor I_{i,E_i} , die Effizienz des Detektors ϵ und weitere geometrische Größen wie der Anregungs- und Detektionswinkel und der effektive Raumwinkel der Detektion. In den folgenden beiden Unterabschnitten werden die instrumentelle Umsetzung der kalibrierten Photodioden und Detektoren einer referenzprobenfreien Röntgenfluoreszenzmessung behandelt. Auf den Raumwinkel der Detektion wird näher in Abschnitt 5.3 eingegangen.

3.4.1. Bestimmung der Photonenzahl im Anregungsstrahl

Zur Bestimmung der Anzahl der anregenden Photonen im einfallenden Strahl wird in einer Referenzmessung der Strom einer kalibrierten Photodiode, die sich im hinteren Teil der Messkammer befindet gegen den Strom der dünnen Diode im Strahlengang, gemessen. Während der Messung ist die kalibrierte Diode verdeckt und der gemittelte aufgezeichnete Strom an der dünnen Diode kann über einen Dreisatz wieder auf die kalibrierte Diode zurückgeführt werden, deren Spektrale Empfindlichkeit $SR(\lambda)$ in Abbildung 3.6 dargestellt ist.

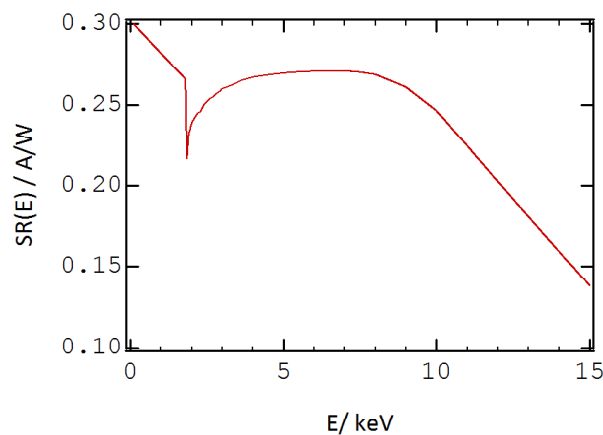


Abbildung 3.6.: Spektrale Empfindlichkeit einer kalibrierten Photodiode (nach [58]), die für die Bestimmung der einfallenden Strahlungsleistung bzw. der Anzahl der einfallenden Photonen verwendet wird. Bei den GIXRF-Messungen wurden Photoströme im Bereich von nA bis μ A gemessen.

Die spektrale Empfindlichkeit einer Photodiode oder auch Solarzelle ist gekennzeichnet durch den Strom I , der pro Strahlungsleistung P einer bestimmten Wellenlänge λ bzw. Energie $E(\lambda)$ der einfallenden Photonen erzeugt wird:

$$SR(E) = \frac{I}{P(E)} = \frac{I}{\frac{dN}{dt} \cdot E} \quad (3.27)$$

Dabei ergibt sich die Strahlungsleistung für eine bestimmte Energie durch die Anzahl der einfallenden Photonen pro Zeit $\frac{dN}{dt}$ und der Energie der einfallenden Photonen. Die dünne Diode wird nicht direkt kalibriert, da sie stärkeren Alterungsprozessen unterworfen ist und ihre spektrale Empfindlichkeit

keine ausreichende zeitliche Stabilität aufweist. Damit wird zu Beginn jeder Messzeit und in regelmäßigen Abständen in deren Verlauf durch eine Normierungsmessung das Verhältnis der spektralen Empfindlichkeiten der dünnen Diode und der kalibrierten Photodiode zueinander gemessen:

$$\frac{SR_{\text{dünneDiode}}}{SR_{\text{kalibDiode}}} = \frac{I_{\text{dünneDiode}}}{I_{\text{kalibDiode}}} = R_{\text{Dioden}}$$

Mit diesem Verhältnis R_{Dioden} und 3.27 lässt sich aus dem Strom während der Spektrenmessung der Photonenstrom, der die Probe angeregt hat, berechnen:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{I_{\text{dünneDiode}}}{R_{\text{Dioden}} \cdot SR_{\text{kalibDiode}} \cdot E} \quad (3.28)$$

Weiterhin wird der während der Messung aufgezeichnete Strom der dünnen Diode zum Ende der Spektrenaufnahme über die Aufnahmezeit gemittelt. Der Ringstrom im Speicherring von BESSY II und damit die einfallenden Photonen nehmen im Zerfalls-Betriebsmodus exponentiell mit einer Halbwertszeit von ca. 10 h bis 15 h ab. Bei einer angenommenen mittleren Halbwertszeit von 12.5 h bedeutet bei einer Messzeit von 60 s (300 s, 1200 s), dass die Intensität nur noch 99.9 % (99.3 %, 97.4 %) der Anfangsintensität entspricht.

3.4.2. Bestimmung der effektiven Zählrate der Fluoreszenzlinien

Für die Messungen der Spektren wurde ein energiedispersiver Silizium-Drift-Detektor (SDD) der Firma Bruker verwendet, der von der PTB kalibriert wurde [90]. Bei der Detektion der Röntgenphotonen kommt es zu detektorspezifischen Verlusten, die genau charakterisiert sein müssen, um von der detektierten Zählrate auf den eingefallenen Photonenfluss zu schließen. Bei den verwendeten SDD's sind dafür zum einen die Effizienz des Detektors und zum anderen die Antwortfunktion, bzw. Responsefunktion für ein Detektionsereignis eines Röntgenphotons charakterisiert. Die im folgenden Abschnitt dargestellte Erläuterung von Aufbau und Funktionsweise eines SDD's orientiert sich an [33] und [18].

Aufbau und Funktionsweise eines Siliziumdriftdetektors

Das Prinzip eines SDDs beruht auf der Umwandlung der Energie und Häufigkeit der detektierten Photonen in eine Pulshöhenverteilung (Spektrum). Dabei erzeugt ein Photon einer bestimmten Energie im Detektormaterial eine Ladungswolke aus Elektronen-Loch-Paaren, die durch ein elektrisches Feld voneinander getrennt werden. Der Strompuls, der aus einem Detektionsereignis resultiert, wird durch die nachfolgende Detektor-Elektronik einem Kanal entsprechend der Pulsgröße zugeordnet. Die Anzahl der detektierten Photonen die während der gesamten Messzeit aufgenommen werden, die diese Pulshöhe erzeugen, spiegelt die Intensität einer Linie wider. Das gesamte Spektrum einer gemessenen Probe ergibt sich also aus einer Einzel-Ereignis-Zählung in Kanälen dargestellt. Der Aufbau eines SDD's basiert auf dem Prinzip der Seitwärtsverarmung kombiniert mit einem Driftfeld zur Ladungssammlung. In Abbildung 3.7 ist der schematische Aufbau ähnlich der verwendeten SDD's dargestellt.

Der n -dotierte Siliziumchip ist auf beiden Seiten p^+ -dotiert. Nur eine kleine Fläche in der Mitte auf einer Seite ist n^+ -dotiert. Durch Anlegen einer ausreichend großen Spannung in Sperrrichtung können sich die beiden Raumladungszonen von Vorder- und Rückseite überlagern und bis auf einen kleinen Bereich an der n^+ -Elektrode zu einer vollständigen Verarmung des Detektorvolumens führen. Durch diese Seitwärtsverarmung kommt es zu einem Potentialminimum der Energie für die Elektronen innerhalb des Detektormaterials. Zusätzlich führt die ringförmige Strukturierung von p^+ -Elektroden, an die ein zusätzlicher Spannungsgradient angelegt ist, zu einem elektrischen Feld parallel zur Oberfläche, das zu einer seitwärtigen Drift der Elektronen im Potentialminimum in Richtung der Anode

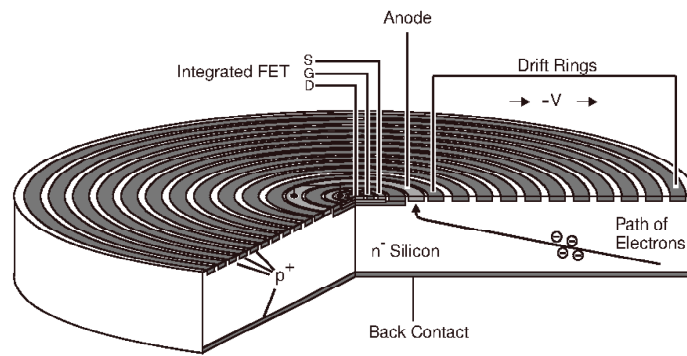


Abbildung 3.7.: Schematischer Aufbau eines SDD's. Durch die einseitig kleine n^+ -Dotierung und die beidseitige p^+ -Dotierung wird mit einer ausreichenden Sperrspannung das Detektorvolumen seitwärts verarmt. Es entsteht ein Potentialminimum für die Elektronen. Die Ringstruktur mit einem angelegten zusätzlichen Spannungsgradienten führt zu einem Driftfeld Richtung n^+ -Anode der Elektronen im Potentialminimum. [34].

führt (siehe Abbildung 3.8). Ein wesentlicher Vorteil dieses Aufbaus ist die geringe Fläche der Anode, deren kleine Kapazität zu geringerem Rauschen führt und diese Kapazität relativ unabhängig ist von der aktiven Detektorfläche. Ein weiteres markantes Merkmal für die SDD's ist der integrierte Transistor in den Detektorchip, der durch eine geringe Ausgangskapazität zu einem geringen elektronischen Rauschen beiträgt.

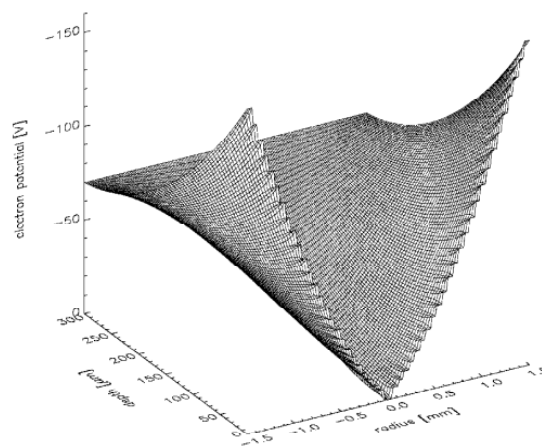


Abbildung 3.8.: Verlauf des elektrischen Potentials im SDD. Die durch das Röntgenphoton erzeugten Elektronen driften zur Sammlungsanode mit der niedrigsten potentiellen Energie. [59].

Ein idealer Detektor würde bei monochromatischer Anregungsstrahlung immer ein gleich hohes elektrisches Ausgangssignal liefern. Bei einem realen Detektionssystem treten verschiedene Abweichungen auf, die zu einer deutlich höheren oder niedrigeren Signalhöhe führen. Die Abweichungen können in zwei Kategorien unterteilt werden. Zum einen gibt es Schwankungen, die statistischer Natur sind, die z.B. zu einer Peakverbreiterung führen und zum anderen gibt es systematischen Signalabweichungen, bei denen zu wenig Energie registriert wird. Die Summe dieser verschiedenen Effekte, die auch als Antwort des Detektors auf ein Photon der bestimmten Energie bezeichnet wird, kann mit Hilfe der Response-Funktion abgebildet werden. Dieser Ansatz, mit Hilfe von Response-Funktionen auf

die Gesamtzahl der eingefallenen Photonen zu schließen, ist eine der instrumentellen Voraussetzungen für die referenzprobenfreie Analyse.

Detektorresponsefunktion

Die Antwort des Detektors auf ein einfallendes Röntgenphoton ist nicht immer identisch. Durch verschiedene im Folgenden kurz dargestellte Effekte ergibt sich für Photonen einer bestimmten Energie eine charakteristische Antwort des Detektors, die im gemessenen Spektrum eine spektrale Verteilung aufweist. Die Detektorantwortfunktion wird auch als Responsefunktion des Detektors bezeichnet. Für die Kalibrierung der Detektoren wird in der PTB das Modell der Responsefunktion von Scholze und Procop umgesetzt [90, 89]. In Abbildung 3.9 sind die Responsefunktionen für die Photonen mit einer Energie entsprechend der Ca K α und Cu K α -Linie dargestellt.

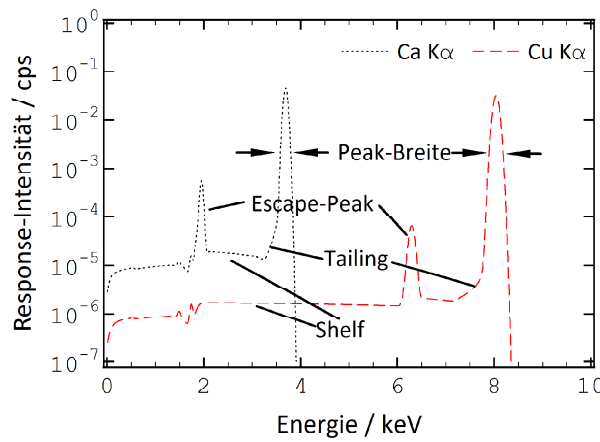


Abbildung 3.9.: Response-Funktionen für Ca K α und Cu K α . Im Modell der Detektor-Response-Funktion wird neben der Linienbreite auch der Escape-Peak der Tail und das Shelf berücksichtigt.

Die wesentlichen Merkmale einer Response-Funktion sind neben der Peak-Breite das Tailing, der Escape-Peak und das Shelf, deren Einflussfaktoren im Folgenden kurz erläutert werden sollen:

Peak-Breite

Die Peakbreite ergibt sich aus dem von Fano entwickelten Modell und von Shockley für Halbleiterdetektormaterialien erweiterten Modell der Ionisationsstatistik, das u.a. eine Berechnung der mittleren Energie für die Erzeugung eines Elektronen-Loch-Paares in der Ladungswolke sowie die statistische Breite der Anzahl der erzeugten Paare zulässt. Ebenfalls einen Einfluss auf die Peak-Breite hat das elektronische Rauschen, welches aber keinen wesentlichen Betrag mehr bei moderner SDD-Technologie liefert.

Die einfallende Strahlung mit der Energie E_0 erzeugt im Spektrum einen Gauß-Peak mit der Breite σ , die beim SDD im wesentlichen durch die Breite der Verteilung σ_{Fano} der erzeugten Elektronen-Loch-Paare und durch elektronisches Rauschen σ_{el} bedingt wird:

$$\sigma^2 = \sigma_{Fano}^2 + \sigma_{el}^2.$$

Aus der von Fano ursprünglich entwickelten Ionisationsstatistik, die die Prozesse zur Entstehung der Ladungswolke aus Elektronen-Loch-Paaren im Leitungs- bzw. Valenzband berücksichtigt, ergibt sich zum einen die Kenngröße der Paarerzeugungsenergie ϵ , die die mittlere Anzahl der erzeugten Elektronen-Loch-Paare

$$\langle n \rangle = \frac{E_0}{\epsilon}$$

angibt. Zum andere ergibt sich die statistische Verteilung der Anzahl der erzeugten Elektronen-Loch-Paare, die durch den Fano-Faktor

$$F = \frac{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2}{\langle n \rangle}$$

gekennzeichnet ist. Der Einfluss auf die Peak-Breite ist gegeben durch

$$\sigma_{Fano} = \sqrt{F \epsilon E_0}$$

und ergibt bei einem typischen Fano-Faktor von 0.115 und einer Paarerzeugungsenergie von 3.66 eV für Silizium [91, 88] für Mn K α eine minimale Halbwertsbreite (FWHM) von 117 eV. Der Anteil vom elektronischen Rauschen ist um ca. eine Potenz niedriger, so dass gute SDD's mit einer FWHM von 125 eV bei Mn K α realisiert werden.

Tailing

Für die erzeugte Ladungswolke kann in erster Näherung eine kugelförmige Ausdehnung angenommen werden. Wird diese im Bereich der Frontschicht des aktiven Detektorvolumens erzeugt, kommt es zu einer unvollständigen Ladungssammlung, die zu in einer asymmetrischen Verbreiterung der Hauptlinie von bis zu einigen 10 eV bis 100 eV an der niederenergetischen Flanke führt.

Escape-Peak

Hochenergetische Photonen mit einer Energie größer der Absorptionskante der Si K-Schale können im Detektormaterial wiederum Si K α -Fluoreszenz erzeugen. Wird diese im Detektormaterial nicht wieder reabsorbiert, sondern verlässt den Kristall, wird ein Pulshöhe entsprechend der Energie $E_0 - E_{Si K\alpha}$ registriert. Die Escape-Wahrscheinlichkeit ist dabei abhängig von der Fluoreszenzenergie, da mit dieser die Absorptionstiefe korreliert.

Shelf

Die systematischen Effekte, die dazu führen, dass durchweg zu wenig Ladung registriert wird, bilden ein Shelf, das sich über den gesamten niederenergetischen Achsenbereich $E < E_0$ ausdehnt, der aus verschiedenen Verlusten bei der Umwandlung der Photonenenergie resultiert. Dabei spielen die Ladungssammlung im Randbereich und der Ladungsverlust durch die Frontschicht eine Rolle. Durch Tailing, Escape-Peak und Shelf kommt bei der Entfaltung der Spektren durch Responsefunktionen im Vergleich zu einem Peak-Fit mit einer Gauß-Kurve und einen Untergrundabzug für die Fluoreszenzpeaks ein zusätzlicher Anteil zur ermittelten Zählrate hinzu. Ebenso kann damit ein bestimmter Anteil des spektralen Untergrundes erklärt werden.

Pile-Up Signale

Ein weiterer Effekte ist das Auftreten von Pile-Up-Signalen, die die gleichzeitige Verarbeitung von zwei und mehr Ereignissen bedeuten. Sie sind ebenfalls statistischer Natur, da sie mit dem eingehenden Photonenfluss korrelieren. Besonders bei intensiven Linien tritt im Spektrum bei doppelter Energie eine Pile-Up-Linie auf. Sie sind im Modell der Detektorresponsefunktionen nicht berücksichtigt, können aber im Rahmen dieser Arbeit bei der Spektrenentfaltung vernachlässigt werden, da die relevanten Pile-Up-Linie in der gemessenen Spektren oberhalb der Anregungsenergie liegen.

Detektoreffizienz

Ein weiterer Faktor zur Berechnung der absoluten Photonenzahl der detektierten Fluoreszenzphotonen ist die Nachweiseffizienz des Detektors, die durch die intrinsische Effizienz und die Absorption im Frontkontakt beeinflusst wird. Dabei beschreibt die intrinsische Effizienz den Anteil der mit dem Detektormaterial wechselwirken Photonen. Je nach Dicke des Detektorchips und des Frontkontakts kann dieser Einfluss durch eine Gleichung beschrieben (S. 45f. [109]) oder durch eine Kalibrier-Messung

[89, 90] bestimmt werden. In Abbildung 3.10 ist die Nachweiseffizienz für den verwendeten SDD in einem Energiebereich von 0 keV bis 15 keV dargestellt. Für die ausgewerteten Linien von In $L\alpha$, Cu $K\alpha$, Ga $K\alpha$ liegt diese zwischen 97.5 und 99.5 %.

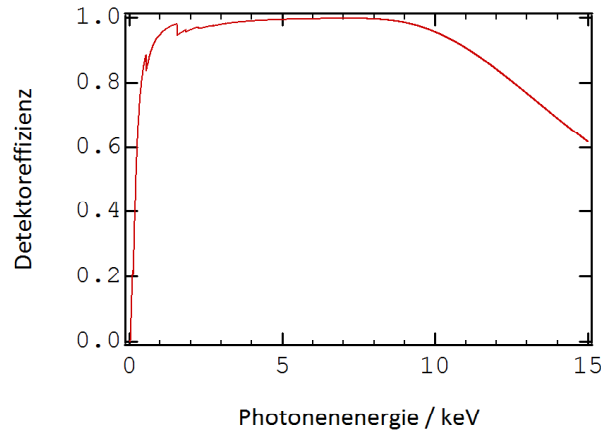


Abbildung 3.10.: Effizienz eines kalibrierten Silizium-Drift-Detektors [6]. Für einen Energiebereich zwischen 2 keV und 10 keV liegt die Effizienz des Detektors bei über 95%

Der Abfall der Effizienz bei höheren Energien ist abhängig von der Siliziumchipdicke, also der Wechselwirkungsdicke für die Absorption der Röntgenphotonen im Chip. Bei niedrigen Energien kommt die Dicke der p^+ -Totschicht und eventuell eine dünne metallische Beschichtung zur elektrischen Kontaktierung zum Tragen.

Zusammenfassung

Die Kombination von kalibrierter Instrumentierung auf experimenteller Seite und fundamentalparameterbasierten Vorwärtsrechnungen auf der anderen Seite ermöglichen einen referenzprobenfreien Zugang zu den Elementtiefengradienten ohne auf Kalibrierproben angewiesen zu sein. Für die Berechnung der Fluoreszenzintensitäten einer Probe mit einem Elementtiefengradienten wird diese durch einen Schichtstapel aus homogenen Einzelschichten genähert. Unter Kenntnis der verschiedenen Fundamentalparameter können die Fluoreszenzintensitäten für das Probensystem mit den in diesem Kapitel eingeführten Gleichungen unter Berücksichtigung von Intra- und Interschicht-Sekundäreffekten berechnet werden.

4. Modellierung und Quantifizierung der Cu(In,Ga)Se₂-Elementgradienten

Dieses Kapitel beginnt mit einer theoretischen Untersuchung der Eindringtiefe und Informationstiefe des Cu(In,Ga)Se₂-Systems, die zeigt, dass eine Elementverteilung über die Schichtdicke der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschichten durch eine einfallswinkelabhängige Messung der Röntgenfluoreszenzintensitäten in einen Intensitätsverlauf der charakteristischen Röntgenfluoreszenzlinien messbar abgebildet werden kann. Zur Bestimmung eines Elementgradienten aus den Fluoreszenzintensitätsverläufen werden gemessene und berechnete Fluoreszenzintensitäten in einem Quantifizierungsalgorithmus miteinander verglichen und sukzessive angepasst. Zur Berechnung von Fluoreszenzintensitäten aus einer Schicht mit einer inhomogenen Tiefenverteilung der Elemente kann diese Schicht durch einen Schichtstapel aus homogenen Subschichten genähert werden (siehe Abschnitt 3.3). Diese Zerlegung des Gradienten in einen Schichtstapel und die daraus berechenbaren Fluoreszenzintensitäten in Abhängigkeit vom Einfallswinkel der anregenden Strahlung bildet die Grundlage der im Folgenden dargestellten Quantifizierung der Elementgradienten in den Cu(In,Ga)₂-Absorberschichten. Zur Minimierung des Abstandes zwischen Fluoreszenzintensitäten aus einer Messung und berechneten Fluoreszenzintensitäten eines parametrisierten Modellsystems ist das zentrale Element der Gradientenquantifizierung eine nicht-lineare Ausgleichsrechnung nach Levenberg-Marquardt [70]. Zunächst wird eine nicht-äquidistante, absorptionskorrelierte Zerlegung der Elementgradienten eingeführt, die eine Unterteilung der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht zur Abstimmung der variierenden Fluoreszenzbeiträge aus unterschiedlichen Tiefen der Schicht ermöglicht. In Abschnitt 4.3 wird die Unterscheidbarkeit von Elementtiefengradienten untersucht, um eine Anwendbarkeit der GIXRF-Methodik nachzuweisen. Die in Abschnitt 4.4 und Abschnitt 4.5 vorgestellten Quantifizierungsalgorithmen verfolgen zwei unterschiedliche Ansätze zur Bestimmung der Tiefenprofile in den Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschichten. Zunächst wird der entwickelte Quantifizierungsalgorithmus basierend auf einer Einschränkung des Gradienten auf 6 Parameter mit einer globalen Ausgleichsrechnung vorgestellt. Danach wird der Ansatz für einen sequentiellen Algorithmus vorgestellt und dessen Möglichkeiten diskutiert.

4.1. Eindringtiefe und Informationstiefe

Die röntgenphysikalischen Kenngrößen Eindringtiefe und Informationstiefe bestimmen maßgeblich die Messbarkeit der Konzentrationsgradienten in den Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichten. Dabei bezieht sich die Eindringtiefe auf die anregende Strahlung und die Informationstiefe auf die charakteristischen Fluoreszenzlinien. Eindringtiefe und Informationstiefe sind von verschiedenen Faktoren wie Energie der anregenden Strahlung bzw. der Fluoreszenzlinie, der Absorptionseigenschaften des untersuchten Materialsystems und der Geometrie bezüglich Anregungs- und Detektionswinkel abhängig. Der folgende Abschnitt widmet sich nach einer kurzen Definition der Beschreibung und Aufschlüsselung dieser Einflussfaktoren in Bezug auf die Elementtiefengradienten in Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichten und in Bezug auf die experimentellen Messbedingungen.

4.1.1. Eindringtiefe

Die Eindringtiefe¹ für Röntgenstrahlung einer bestimmten Energie wird definiert über die Abschwächung gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz (3.2), die durch eine bestimmte Probe verursacht wird. Dabei ist es üblich, die Abschwächung der Anregungsintensität auf $1/e$, also rund 37% der ursprünglichen Intensität zu betrachten:

$$\frac{I}{I_0} \stackrel{!}{=} \frac{1}{e}. \quad (4.1)$$

Die entsprechende Schichtdicke wird dann als Eindringtiefe d_e bezeichnet und entspricht dann nach Gleichung (3.3) direkt der Absorptionslänge α_{lin} :

$$d_e = \alpha_{lin}.$$

Dabei ist zu beachten, dass es durch eine Anregung unter verschiedenen Winkeln zu einer effektiven Anregungstiefe von

$$d_e^{eff} = d_e \sin \alpha \quad (4.2)$$

kommt, die gerade bei kleinen Winkeln zwischen Anregungsstrahl und Probe zur einer erheblichen Verkleinerung des angeregten Probenvolumens führt. Für Stoffgemische muss entsprechend der Zusammensetzung der gewichtete Absorptionskoeffizient (3.5) zur Berechnung der Anregungstiefe verwendet werden. In Abbildung 4.1 ist die Absorptionslänge $\bar{\alpha}_{lin}$ für das Cu(In,Ga)Se₂-Materialsystem über einen Energiebereich von 0 keV bis 15 keV dargestellt. Die Gewichtung der Absorptionslängen der Elemente Cu, In, Ga und Se wurde dabei mit einer Zusammensetzung von Cu/III= 0.85 und Ga/III= 0.3 dargestellt (siehe Abschnitt 2.2.4, Abbildung 2.4). Die Sprünge im Verlauf sind den Absorptionskanten in diesem Energiebereich der Elemente zuzuordnen. Ebenfalls gekennzeichnet sind die intensivsten Linien für die Elemente Cu, In, Ga und Se, die bei einer Anregungsenergie von 11 keV vorkommen können.

Die Eindringtiefe d_e definiert nach (4.1) für eine Anregungsenergie von 11 keV ist 20.7 μm . Für einen Anregungswinkel von 0.5° entspricht dies einer effektiven Eindringtiefe d_e^{eff} gemäß (4.2) von 170 nm und bei 5° von 1.8 μm . Für einen großen Winkel von 25° beträgt d_e^{eff} 8.7 μm . D.h. Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichten mit Schichtdicken um 2 μm sind prinzipiell geeignet, um mit einer Anregungsenergie von 11 keV (siehe Kapitel 5) den Elementgradienten mit GIXRF untersuchen zu können.

4.1.2. Informationstiefe

Die Eindringtiefe von Röntgenfluoreszenzstrahlen ist energieabhängig. Dabei kann, abgesehen im Bereich von Absorptionskanten, mit einer höheren Energie eine größere Eindringtiefe erreicht werden (vgl. Abbildung 4.1). Während auf der Anregungsseite durch Erhöhen der Anregungsenergie ein tieferliegendes Probenvolumen angeregt werden kann, beschränkt die Fluoreszenzenergie der Röntgenlinie auf der Detektionsseite die zu erreichende sogenannte Informationstiefe durch Reabsorption im Material mit einer festen Absorptionslänge.

Die Informationstiefe d_V wird dabei definiert als die Schichttiefe bzw. genauer -dicke², bei der das Verhältnis der Fluoreszenzintensität $I_{i,E_i}(d_V)$ einer bestimmten Fluoreszenzlinie E_i zur maximal möglichen Fluoreszenzintensität bei einer unendlichen Schichtdicke I_{i,E_i}^∞ einen bestimmten Wert V ergibt:

$$V = \frac{I_{i,E_i}(d_V)}{I_{i,E_i}^\infty(d = \infty)} \quad (4.3)$$

¹im Englischen: information depth

²Teilweise wird hier auch von einer Sättigungsdicke gesprochen.

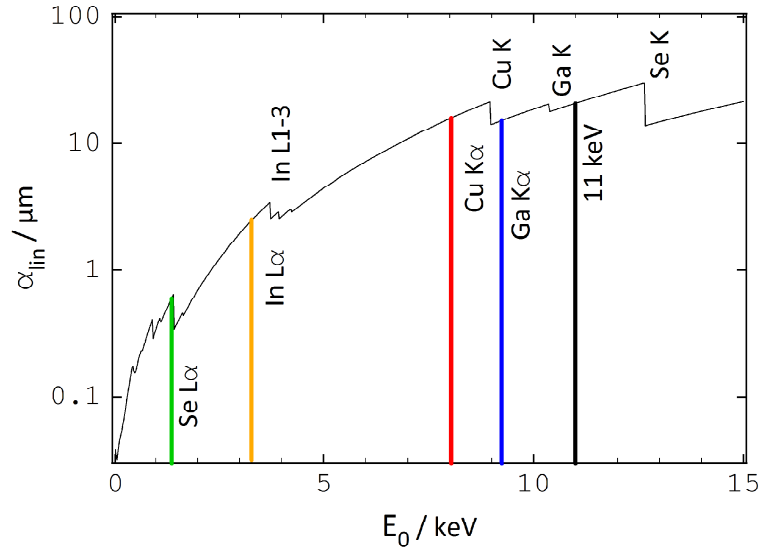


Abbildung 4.1.: Gemittelte Absorptionslänge $\bar{\alpha}_{lin}$ für Cu(In,Ga)Se₂ mit einer Zusammensetzung von Cu/III= 0.85 und Ga/III= 0.3. (Daten von [4] nach [41].)

Ein Elementgradient ist in der Definition nicht berücksichtigt. Die Schicht wird als homogen angenommen. Das Verhältnis V kann dabei, wie in der Röntgenphysik üblich, mit 0.9, 0.95 [69] oder 0.99, als auch mit einem geringeren Wert definiert werden. $V \cdot 100\%$ gibt damit an, zu wieviel Prozent die Fluoreszenzstrahlung einer angeregten Probe bis zu einer Informationstiefe d_V an der maximal möglichen Fluoreszenzintensität einer Fluoreszenzlinie einer bestimmten Probenzusammensetzung beteiligt ist. Aus Gleichung (3.13) und (3.15) ergibt sich d_V damit zu:

$$d_V = -\frac{\ln(1 - V)}{\rho \bar{\mu}_{E_0 E_i}^*} \quad (4.4)$$

Die Informationstiefe d_V hängt somit vom effektiven Massenabsorptionskoeffizient (3.14) und der Dichte der Probe ab. Damit ist neben der Zusammensetzung, der Anregungsenergie und der Energie der Fluoreszenzlinie ebenfalls der Einfallswinkel eine entscheidende Einflussgröße auf die Informationstiefe. In Abbildung 4.2 ist der Verlauf der Informationstiefe $d_{0.9}$ für Cu K α , Ga K α , In L α und Se L α für eine Anregungsenergie von 11 keV in Abhängigkeit vom Einfallswinkel dargestellt. Die gewählte Anregungsenergie ist motiviert durch die experimentelle Umsetzung der GIXRF-Messungen (siehe Kapitel 5). Der Detektionswinkel beträgt 90°. Die Matrix entspricht wie in Abbildung 4.1 den Verhältnissen Cu/III= 0.85 und Ga/III= 0.3.

Die gestrichelte Linie in der Abbildung markiert mit 2 μm eine typische Absorberdicke für Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichten. Für Cu K α und Ga K α wird eine Informationstiefe von $d_{0.9}$ bei 2.5° erreicht und für In L α bei 3.8°. Für Se L α bleibt die Informationstiefe $d_{0.9}$ unter 1.5 μm . Für sehr kleine Winkel unter 1° haben Cu K α , Ga K α und In L α einen vergleichbaren Verlauf der Informationstiefen. Durch den relativ kleinen effektiven Weg bei einem Detektionswinkel von 90° der Fluoreszenzstrahlung durch den Absorber fällt die unterschiedliche Absorptionslänge weniger ins Gewicht. Bei einem Anregungswinkel von 0.3° beträgt die Informationstiefe $d_{0.9}$ für alle Fluoreszenzlinien ca. 0.25 μm . Für einen relativ großen Winkel von 25° beträgt die Informationstiefe $d_{0.9}$ von Cu und Ga K α 12.8 μm und für In L α 4.4 μm was nur ca. 1/3 des Wertes für die intensivsten Linien von Cu und Ga ist.

In einer GIXRF-Messung wird die Auswirkung eines Elementtiefengradienten auf den winkelabhängigen Verlauf der Fluoreszenzintensitäten einen hauptsächlichen Effekt im Winkelbereich zwischen 0° und 1.5° haben. Aber auch größere Winkel, die einen größeren integralen Beitrag aus allen Schichten

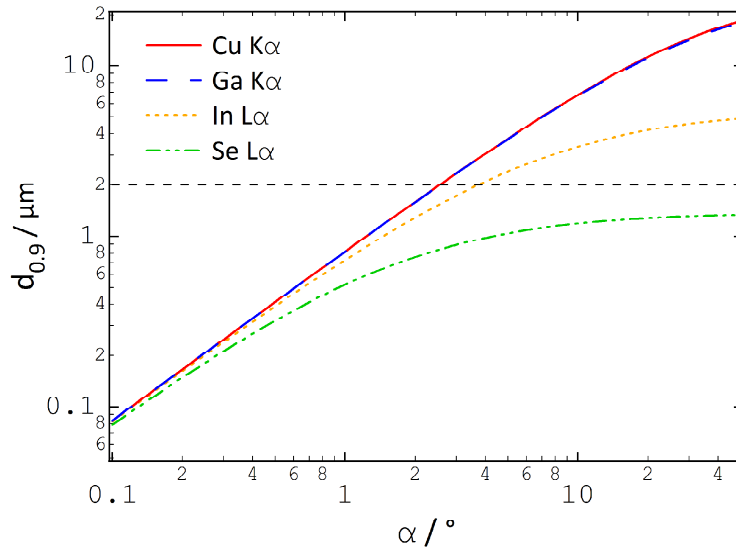


Abbildung 4.2.: Informationstiefe bzw. Sättigungsdicke nach Gleichung (4.4) für die intensivsten Linien von Cu, In, Ga und Se bei einer Anregung von 11 keV einer Cu(In,Ga)Se₂ Probe. Die gestrichelte Linie kennzeichnet eine Schichtdicke von 2 µm. Diese Informationstiefe wird von Cu Kα und Ga Kα bei 2,5° erreicht und für In Lα bei 3,8°.

aufweisen, tragen zur Information des Konzentrationsverlaufs in der Schicht bei. Der im Experiment umgesetzte Winkelbereich bei den ersten Messungen von 0° bis 5° ist damit geeignet, um auf den Elementtiefengradienten in Cu(In,Ga)Se₂ zu schließen.

4.1.3. Informationstiefenbeiträge einer endlichen Schicht

Eine veränderte Definition der Informationstiefe ergibt sich, wenn anstelle einer unendlich dicken Schicht eine endliche Schicht mit der Schichtdicke d_{max} als Referenzwert der maximal möglichen Fluoreszenzintensität angenommen wird. Dadurch erhält der Wert der Informationstiefe d_V einen direkten Bezug zur untersuchten Schicht. Aus Gleichung (4.3) kann durch das Ersetzen von I_{i,E_i}^∞ ($d = \infty$) mit $I_{i,E_i}(d_{max})$ dann d_V zu

$$d_V = - \frac{\ln(1 - V(1 - \exp(-\rho \tilde{\mu}_{E_0 E_i}^* \cdot d_{max})))}{\rho \tilde{\mu}_{E_0 E_i}^*} \quad (4.5)$$

bestimmt werden. Eine Schichtdicke d_V trägt dann zu $V \cdot 100\%$ zum Gesamtfluoreszenzsignal einer bestimmten Fluoreszenzlinie bei, die von der gesamten Probe der Schichtdicke d_{max} zu erwarten ist. Der Verlauf der Informationstiefen für einen Wert von $V = \{0,1, \dots, 0,99\}$ mit einem Beitrag von 10% bis 99% am Gesamtfluoreszenzsignal für eine endlich dicke Cu(In,Ga)Se₂-Schicht ist nach Gleichung (4.5) in Abbildung (4.3) für die Cu Kα - Fluoreszenzlinie dargestellt.

Die der Grafik hinterlegte Farbskala zeigt den Verlauf des Fluoreszenzverhältnisses V mit

$$V = \frac{I_{i,E_i}(d_V)}{I_{i,E_i}(d_{max})}.$$

In 0,1-er Schritten ist d_V für die unterschiedlichen Einfallswinkel von 0° bis 10° in Form von Höhenlinien eingezeichnet. Durch die nahezu identischen Absorptionslängen von Cu Kα und Ga Kα ist die Abbildung 4.3 näherungsweise auch für Ga Kα gültig. Die für die Berechnung gewählte Cu(In,Ga)Se₂-Matrix ist dabei die gleiche wie in der Abbildung 4.1. Als Bezugsschichtdicke wurde eine maximale

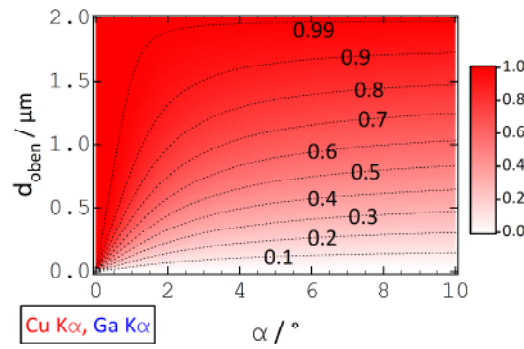


Abbildung 4.3.: Verlauf der Informationstiefen für verschiedene Werte von V für $\text{Cu K}\alpha$ in einer Cu(In,Ga)Se_2 -Matrix (wie in Abbildung 4.1 und 4.2). d_{oben} gibt die Dicke des oberen Anteils der Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht an, der zu $V \cdot 100\%$ zum maximal möglichen Fluoreszenzsignal der endlichen Schicht beiträgt.

Schichtdicke der Cu(In,Ga)Se_2 von $2 \mu\text{m}$ gewählt. Aus der Abbildung 4.3 geht dabei hervor, dass die höchste Dynamik in Bezug auf einen Elementgradienten und dessen Auswirkung auf den winkelabhängigen Intensitätsverlauf im Bereich von 0° bis 3° zu erwarten ist. Es tritt eine Sättigung des Fluoreszenzsignals und der damit einhergehenden schichtbezogenen Informationstiefe ab einem Winkel von 5° auf, bei dem die Schichtdicke d_{max} in die Größenordnung der in Abbildung 4.2 dargestellten Informationstiefe kommt. Der Vorteil der Darstellung der Informationstiefe in Bezug auf eine endliche Schichtdicke ist dabei, dass die in der Abbildung 4.3 dargestellten winkelabhängigen Verläufe für d_V ein direktes Ablesen einer oberen Schichtdicke ermöglichen, die einen bestimmten Anteil am Gesamtfluoreszenzsignal beiträgt. Die Bezeichnung d_{oben} an der Ordinate bringt damit zum Ausdruck, dass der obere Bereich der angeregten Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht mit einer Dicke d_{oben} den Beitrag V zum Gesamtfluoreszenzsignal liefert. Während also in der Darstellungsweise nach Gleichung (4.4) mit einem unendlichen Schichtdickenbezugspunkt die Informationstiefe für $V = 0.9$ eine mögliche Schicht von $2 \mu\text{m}$ bei ca. 2.5° erreicht, lässt sich aus der Definition nach Gleichung (4.5) ableiten, dass zu 90% des maximal möglichen Fluoreszenzbeitrags einer Linie für einen bestimmten Winkel immer nur die obersten $1.7 \mu\text{m}$ der Schicht beitragen. Dementsprechend kann die Darstellungsweise umgedreht werden mit der Fragestellung, wieviel tragen z.B. die untersten 300 nm zum Gesamtfluoreszenzsignal in Bezug auf den Anregungswinkel bei? Diese Frage beantwortet Abbildung 4.4 a). Die Ordinate d_{unten} gibt hier die umgekehrte Information wie d_{oben} aus Abbildung 4.3 wieder. D.h. $1 - V$ definiert den Beitrag am Fluoreszenzsignal, den der untere Bereich der Schicht mit der Dicke $(d_{max} - d_{oben})$ zum Gesamtfluoreszenzsignal beiträgt. D.h. die untersten 300 nm tragen über den gesamten Winkelbereich nie mehr als 10 % zum Gesamtfluoreszenzsignal bei.

In Abbildung 4.4b) ist der Fragestellung nachgegangen, wie sich der Beitrag zum Gesamtfluoreszenzsignal über die Schichttiefe in Abhängigkeit vom Anregungswinkel verteilt. Für die Darstellung wurde der Beitrag einer 50 nm dicken Teilschicht gewählt, der sich an verschiedenen tiefen Positionen in der Gesamtschicht befindet. Dabei gibt $d_{Position} = 0$ die Position direkt an der Oberfläche an. Mit zunehmendem $d_{Position}$ befindet sich die Teilschicht in größerer Tiefe. Mit dieser Darstellungsweise lässt sich grafisch veranschaulichen, dass bei kleinen Winkeln der überwiegende Anteil des Fluoreszenzsignals aus dem oberen Schichtbereich stammt, während bei größeren Winkeln z.B. 10° das Signal von der Oberfläche einen ungefähr dreifachen Beitrag eines Signals aus einer Tiefe von $2 \mu\text{m}$ hat. Bei der gewählten Darstellungsweise des Fluoreszenzanteils einer bestimmten Teilschicht zum Gesamtfluoreszenzsignal ist bei der Interpretation der Grafik zu beachten, dass der Fluoreszenzanteil signifikant von der gewählten Schichtdicke der Teilschicht abhängt.

In Abbildung A.6 im Anhang A.6 werden ergänzend zu den Abbildungen 4.3 und 4.4a,b) die

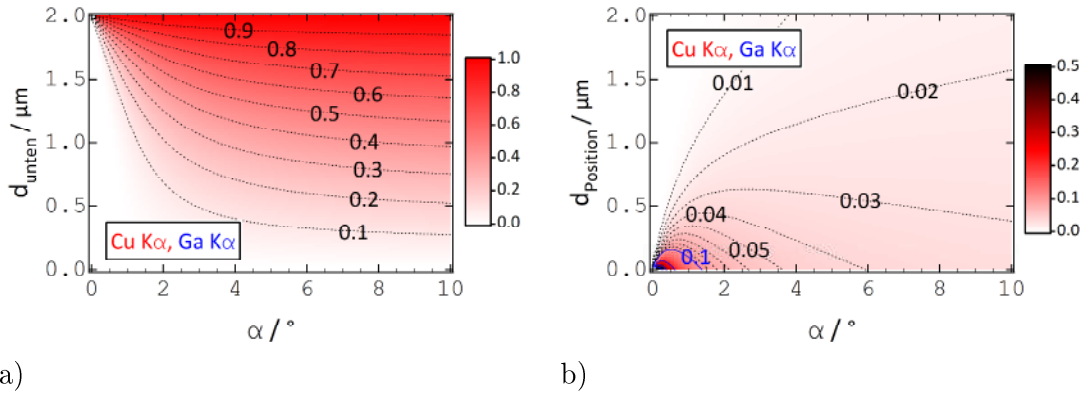


Abbildung 4.4.: a) Entgegengesetzt zu Abbildung 4.3 ist hier der Fluoreszenzbeitrag der untersten Schichtanteile mit einer Schichtdicke d_{unten} für eine 2µm dicke Cu(In,Ga)Se₂-Schicht dargestellt. b) Beitrag zum Gesamtfluoreszenzsignal der CuKα-Linie aus einer 50 nm dicken Teilschicht, die sich in der Tiefe der Schicht bei $d_{Position}$ befindet.

Informationstiefenbeiträge der oberen und unteren Schichtbereiche, sowie der Fluoreszenzbeitrag einer Teilschicht in unterschiedlich Tiefen für die In Lα und Se Lα-Linie dargestellt. Durch eine begrenzte Schichtdicke von ca. 2 µm sind die Verläufe für die Informationstiefenbeiträge von Cu Kα und Ga Kα im Vergleich zu In Lα annähernd vergleichbar. Bei der Betrachtung der Informationstiefe in Relation zu einer unendlich dicken Schicht (vgl. Abbildung 4.2) ergibt sich für einen Anregungswinkel von 25° eine dreifach größere Informationstiefe $d_{0.9}$ für Cu Kα und Ga Kα im Vergleich zu In Lα. Dieser Effekt tritt bei einer endlichen Schicht nicht mehr auf. In Abbildung 4.5a) sind die Verhältnisse der Informationstiefenbeiträge nach Gleichung (4.5) für $V = [0.5, 0.9, 0.99]$ der In Lα -Linie zur Ga Kα-Linie dargestellt. Der Informationstiefenbeitrag der In Lα-Linie ist etwas geringer als der der

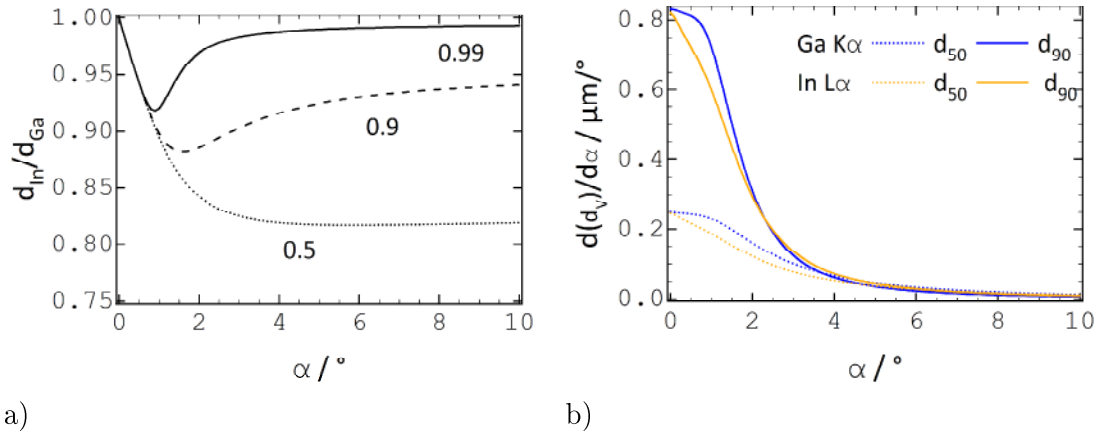


Abbildung 4.5.: a) Verhältnis der Informationstiefenbeiträge nach Gleichung (4.5) für $V = [0.5, 0.9, 0.99]$ der In Lα -Linie zur Ga Kα-Linie. b) Ableitung der Informationstiefenbeiträge (Gleichung (4.5)) nach dem Einfallswinkel für die Verhältnisse $V = \{0.5, 0.9\}$ der Ga Kα und In Lα-Fluoreszenzlinie zur Abschätzung des Einfluss eines möglichen Elementgradienten in einer Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschicht.

Ga Kα-Linie. Für $d_{0.5}$ und für Winkel größer 2° liegt das Verhältnis bei ca. 82%. Für $d_{0.9}$ liegt es bei ca. 94% und für $d_{0.99}$ sogar bei nahezu 100%. Das Verhältnis kleiner 1 kommt durch die kleinere Absorptionslänge der In Lα-Linie in der Cu(In,Ga)Se₂-Matrix zustande. Die weniger starken Unterschiede (über 80%) sind zurückzuführen auf die Begrenzung einer endlichen Schichtdicke auf wenige µm. Bei größeren Schichtdicken ist eine größere Abweichung der Informationstiefenbeiträge zu

erwarten.

Der Verlauf des Quotienten der Informationstiefenbeiträge im Winkelbereich unter 1° kommt durch den Bezug der maximalen Fluoreszenzintensität auf eine endliche Schichtdicke von $2\text{ }\mu\text{m}$ zustande. Unter einem sehr kleinen Winkel hat die $2\text{ }\mu\text{m}$ dicke Schicht für die einfallende Strahlung eine Dicke von $2/\sin\alpha\text{ }\mu\text{m}$. Der Verlauf der Quotienten aus den Informationstiefenbeiträgen ist nur durch die Reabsorption bei Austritt aus der Probe beeinflusst, die für $\text{In } L\alpha$ stärker ist, als für $\text{Ga } K\alpha$. Das Verhalten ist analog zu dem der Informationstiefe in Bezug auf eine unendlich dicke Schicht (vgl. Abbildung 4.2). Ab einem Einfallswinkelbereich, bei dem die Informationstiefe nach Gleichung (4.4) größer wird als die Schicht dick ist, wird der einfallswinkelbedingte Weg der einfallenden Strahlung durch das Material zunehmend kleiner. Auf dem Weg der einfallenden Strahlung durch die Probe wird effektiv weniger Materialdicke angeregt. Der Weg aus der Probe bleibt konstant. Dadurch steigt das Verhältnis aus den Informationstiefenbeiträgen wieder.

In Abbildung 4.5b) ist die Ableitung der Informationstiefenbeiträge (Gleichung (4.5)) nach dem Einfallswinkel für die Verhältnisse $V = \{0.5, 0.9\}$ der $\text{Ga } K\alpha$ und $\text{In } L\alpha$ -Fluoreszenzlinie in der wie bisher verwendeten Cu(In,Ga)Se_2 -Matrix dargestellt. Die Motivation dieser Darstellung ist dabei, den Einfluss eines möglichen Elementgradienten in der Cu(In,Ga)Se_2 -Dünnschicht auf den winkelabhängigen Fluoreszenzintensitätsverlauf einer GIXRF-Messung einschätzen zu können. Der Anstieg im Verlauf des Informationstiefenbeitrages in den Abbildungen 4.3 und A.6a) ist ein Maß dafür, bei welchem Winkel tieferliegende Schichtbereiche zum Gesamtfluoreszenzsignal beitragen. Dabei ist insbesondere der Winkelbereich unter 2° von Interesse, bei dem sukzessive mit steigendem Winkel der Fluoreszenzbeitrag aus tieferen Schichten zum Gesamtsignal einer Linie beiträgt. Bei größeren Winkeln verschiebt sich dann nur noch das Verhältnis der Beiträge aus oberen, mittleren und unteren Schichtbeiträgen zueinander. Für die $\text{Ga } K\alpha$ -Linie ist $\frac{d(d_V)}{d\alpha}$ größer, als für die $\text{In } L\alpha$ -Fluoreszenzlinie. Ein größerer Wert für die Ableitung des Informationstiefenbeitrages bedeutet einen stärkeren Einfluss von tieferliegenden Schichtbereichen pro Winkel. Die größte Dynamik, die durch einen Elementgradienten auf den Verlauf der einfallswinkelabhängigen Fluoreszenzintensitäten ausüben kann, ist im Bereich von 0° bis 2° zu erwarten. Dies gilt für $\text{Cu } K\alpha$, $\text{Ga } K\alpha$ und $\text{In } L\alpha$ gleichermaßen. Bei $\text{In } L\alpha$ wird der Einfluss weniger signifikant sein. Der Einfluss eines Gradienten auf den Intensitätsverlauf ist damit über einen größeren Winkelbereich verteilt.

Ebenfalls einen Einfluss auf die Dynamik des Fluoreszenzsignals und damit der Unterscheidbarkeit von Gradienten hat die relative Änderung der Konzentration der Elemente innerhalb der Schicht. In erster Näherung, also unter Vernachlässigung der Konzentrationsänderung ΔW_i auf den effektiven Massenabsorptionskoeffizienten (Gleichung (3.5,3.14)) und unter Betrachtung der Primärfluoreszenz (Gleichung ()), ist der Zusammenhang zwischen Intensitätsänderung und Konzentrationsänderung gegeben durch

$$\frac{d(I_{i,E_i})}{dW_i} = \frac{\Omega}{4\pi} \frac{1}{\sin\alpha} I_0 Q_{E_i} \frac{\tau_{E_0}}{\bar{\mu}_{E_0 E_i}^*} (1 - \exp(-\bar{\mu}_{E_0 E_i}^* \rho d)).$$

Damit ist beim Vergleich des Einfluss einer Konzentrationsänderung verschiedener Fluoreszenzintensitäten zueinander diese durch

$$Q_{E_i} \tau_{E_0}$$

beeinflusst, also durch den Photoabsorptionskoeffizienten und den Anregungsfaktor. Dieses Produkt dominiert für $\text{Cu } K\alpha$ und $\text{Ga } K\alpha$ im Vergleich zu $\text{In } L\alpha$. D.h., eine intensivere Linie bedeutet eine größere relative Änderung der Intensität in Bezug auf eine Konzentrationsänderung. Die in dieser Arbeit gekoppelt betrachtete Konzentrationsänderung von In und Ga im Verlauf der Schichttiefe hat auf den GIXRF-Verlauf der $\text{Ga } K\alpha$ und der $\text{In } L\alpha$ -Linie zusätzlich folgende Auswirkung: Durch

eine üblicherweise geringere Ga-Konzentration in einer Schicht ist die relative Änderung der Ga-Konzentration größer als bei Indium. Damit wirkt sich eine Konzentrationsänderung stärker auf den Verlauf der Ga K α aus.

4.2. Zerlegung der Elementgradienten

Die Berechnung der Fluoreszenzintensitäten mit Hilfe der Sherman Gleichung (3.13) gilt für eine homogene Schichtzusammensetzung. Um die Fluoreszenzintensitäten für eine Schicht mit einer Variation der Elementkonzentrationen senkrecht zur Oberfläche zu berechnen, kann diese näherungsweise in einen Schichtstapel aus homogenen Subschichten zerlegt werden. Für eine geeignete Unterteilung in Subschichten ist zu berücksichtigen, dass zum einen die für verschiedene Einfallswinkel berechneten Intensitäten den Verlauf eines stetigen Gradienten in ausreichendem Maße widerspiegeln und zum anderen der Rechenaufwand, der gerade durch die Berücksichtigung von Sekundärfluoreszenz auftritt, minimiert wird. Daraus motiviert sich der im folgenden Abschnitt vorgestellte Ansatz für die Unterteilung einer Cu(In,Ga)Se₂-Schicht in homogene Subschichten mit einem exponentiellen Gewichtungsfaktor.

4.2.1. Unterteilung in N Subschichten

Für die Zerlegung der Gradienten in einen Schichtstapel wurde in Anlehnung an den Absorptionsterm in der Sherman-Gleichung (3.13)

$$1 - \exp(-\bar{\mu}_{E_0 E_i}^* \rho d)$$

für die Dicke der Subschichten d_{sub} eine nicht-äquidistante, durch einen Exponentialterm gestaffelte Schrittweite gewählt.

Während in einer äquidistanten Zerlegung die Tiefe der Subschichten t_{sub} linear mit n geht

$$t_{sub} = \frac{(n+1)}{N} \cdot d \text{ mit } n = 0 \dots (N-1), \quad (4.6)$$

wobei die nullte Subschicht die oberste ist, erfolgt die Berechnung der Tiefe t_{sub} im nicht-äquidistanten Fall durch

$$t_{sub}(n) = \frac{1 - e^{-\frac{n+1}{St}}}{1 - e^{-\frac{N}{St}}} \cdot d \text{ mit einer Subschichtdicke von} \quad (4.7)$$

$$d_{sub}(n) = t_{sub}(n) - t_{sub}(n-1).$$

Mit d als Gesamtschichtdicke, $d_{sub}(n)$ als Schichtdicke der n -ten Subschicht und N als Gesamtzahl der Subschichten kommt es bei dieser Aufteilung zu einer zunehmenden Schichtdicke bei wachsendem n . Dabei fungiert der eingeführte Streckungsparameter St als Anpassungsvariable für die Verteilung der Gesamtschichtdicke auf die N Subschichten. Für die in Abbildung 4.6 dargestellte Unterteilung einer 2 μ m dicken Schicht in 25 Subschichten ergibt sich mit einem Streckungsfaktor von $St = 7$ eine Variation von rund 9 nm für die oberste und 274 nm für die unterste Subschicht. Für den Grenzwert $St \rightarrow \infty$ geht die Verteilung wieder in die lineare Unterteilung von Gleichung (4.6) über.

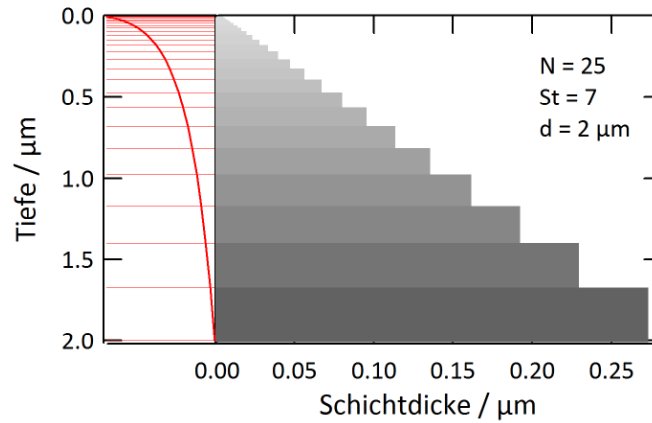


Abbildung 4.6.: Verteilung der Subschichtdicken für den nicht-äquidistanten Verteilungsansatz aus Gleichung (4.7) für 25 Subschichten und einer Gesamtschichtdicke von 2 μm .

4.2.2. Fluoreszenzbeitrag der Subschichten

Durch eine nicht-äquidistante Unterteilung einer Schicht mit Elementtiefengradient erhalten die Fluoreszenzbeiträge der charakteristischen Linien aus den einzelnen Subschichten eine anregungswinkelabhängige Dynamik zum Gesamtfluoreszenzsignal. In Abbildung 4.7a) und b) sind für die Cu $K\alpha$ -Linie die Beiträge von 25 Subschichten in Abhängigkeit vom Winkel der Anregungsstrahlung für eine 2 μm dicke, homogene Cu(In,Ga)Se₂-Schicht berechnet. Die Subschichtenbeiträge sind für einen Winkelbereich von 0° bis 5° dargestellt und zeigen in 4.7 a) die Verteilung der Beiträge für eine lineare Unterteilung der Subschichten nach Gleichung (4.6) und in b) für die in Abbildung 4.6 dargestellte nicht-äquidistante Subschichtdickenverteilung nach Gleichung (4.7).

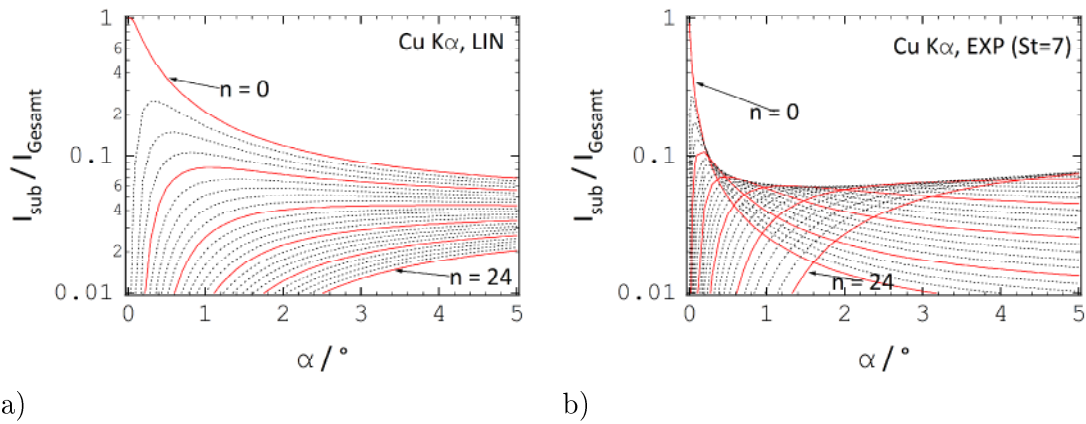


Abbildung 4.7.: Anregungswinkelabhängiger Anteil der Cu $K\alpha$ -Fluoreszenzintensität der 25 Subschichten im Verhältnis zur Gesamtintensität berechnet für eine homogene, 2 μm dicke Cu(In,Ga)Se₂-Schicht mit Cu/III= 0.9 und Ga/III= 0.3. Der Subschichtbeitrag für $n = 0, 4, 9, 14$ und 24 ist rot dargestellt. a) Aufgeschlüsselt für eine lineare Unterteilung nach Gleichung (4.6). b) Für die in Abbildung 4.6 dargestellte Subschichtenverteilung nach Gleichung (4.7) mit einem Streckungsfaktor von $St = 7$.

Während im äquidistanten Fall in 4.7a) die oberste Subschicht mit einer Dicke von 80 nm über den gesamten Winkelbereich den größten Anteil am Gesamtfluoreszenzsignal hat, ist dies im nicht-äquidistanten Fall in b) bei einer Subschichtdicke von ca. 9 nm nur bis zu einem Anregungswinkel von ca. 0.3° der Fall. Die unterste Subschicht hat im äquidistanten Unterteilungsfall a) immer den geringsten Anteil am Gesamtfluoreszenzsignal. Dieser beträgt ca. 1 % für einen Anregungswinkel von

2.5° und steigt auf ca. 2 % für einen Anregungswinkel von 5° an. Im nicht-äquidistanten Fall b) trägt die unterste Subschicht mit einer ca. 3.5-fachen Dicke im Vergleich zum linearen Fall ab einem Anregungswinkel von ca. 1.4° bereits mit einem Anteil von 1 % zum Gesamtfluoreszenzsignal bei. Dieser steigt für 5° auf über 7 % an.

Eine Voraussetzung für die Quantifizierung der Elementgradienten in einer Cu(In,Ga)Se₂-Schicht ist eine ausreichend genaue Abbildung des Gradienten durch ein Subschichtensystem aus homogenen Teilschichten, das zur Berechnung des winkelabhängigen Fluoreszenzintensitätsverlaufs herangezogen wird. Dabei spielen neben der Subschichtdicke auch der eigentliche Verlauf des Gradienten, also die Steilheit und der Grad der Änderung im Konzentrationstiefenprofil eine Rolle. Umso kleiner die Subschichtdicken gewählt werden, desto genauer kann der Tiefengradient als Schichtstapel abgebildet werden. Umso steiler der Gradient verläuft, desto mehr Subschichten führen ebenfalls zu einer besseren Abbildung. Für die Berechnung der Fluoreszenzintensitäten kommt der Effekt hinzu, dass eine Änderung des Gradienten im hinteren Teil der Schicht einen geringeren Einfluss auf die Änderung der Fluoreszenzintensität hat. Dieser Effekt ist abhängig vom Einfallswinkel.

Eine erhöhte Anzahl von Subschichten bedeutet auch immer einen erhöhten zeitlichen Rechenaufwand.

Die mit Gleichung (4.7) eingeführte nicht-äquidistante Unterteilung der Subschichten zur Abbildung des tiefenabhängigen Konzentrationsverlaufs führt im Vergleich zu einer linearen Unterteilung nach (4.6) mit gleicher Subschichtanzahl zu einer feineren Unterteilung im oberen Schichtbereich, während zum Substrat hin die Unterteilung deutlich grober ist. Da der obere Schichtbereich durch den kürzen Reabsorptionsweg der Fluoreszenzstrahlung durch die Schicht immer den größten Beitrag zum Gesamtfluoreszenzsignal hat (siehe Anhang A.6), führt hier eine genauere Abbildung des Gradienten durch kleine Subschichten zu einer genaueren Berechnung des winkelabhängigen Intensitätsverlaufs.

Bei der Bewertung des Intensitätsverlaufs in Abbildung 4.7, der in Abschnitt 4.5.1 als ein Maß für einen Schwellenwert im Quantifizierungsalgorithmus herangezogen werden soll, müssen zusammenfassend verschiedene Effekte berücksichtigt werden:

- Der Verlauf der winkelabhängigen Fluoreszenzintensitäten für die Subschichten ist von der Aufteilung der Subschichtdicken abhängig. Anzahl und Streckungsfaktor beeinflussen maßgeblich die Subschichtdicke und damit den Fluoreszenzanteil einer charakteristischen Linie aus dieser Schicht.
- Der berechnete Winkelverlauf der Fluoreszenzanteile wird durch einen Elementgradienten innerhalb der Schicht verändert. Gerade bei Gallium und Indium kann es zu Schichtbereichen kommen, die eine niedrige Konzentration aufweisen. Es bietet sich daher an, die Bewertung und Unterteilung der Fluoreszenzbeiträge aus den Subschichten auf der Basis einer homogenen Schicht vorzunehmen, bzw. ein Element auszuwählen, das nahezu homogen in der gesamten Schicht vorhanden ist.
- Weiterhin ist auch der Verlauf der Fluoreszenzbeiträge der Subschichten durch die unterschiedlichen Informationstiefen der charakteristischen Linien beeinflusst. Zur Veranschaulichung ist dazu in Abbildung 4.8 für In L α im Vergleich zu Abbildung 4.7 b) für Cu K α der winkelabhängige Verlauf der Fluoreszenzbeiträge für das bereits eingeführte Subschichtensystem aus 25 nicht-äquidistanten Subschichten dargestellt. Durch die etwas geringere Informationstiefe von In L α ist die Dynamik der unteren Subschichten im Vergleich zu Cu K α im gleichen Winkelbereich geringer ausgeprägt, z.B. erreicht die Subschicht $n = 24$ bei einem Anregungswinkel von 5° ca. 7% während bei Cu K α dieser Wert bereits bei 4° erreicht ist. Ebenfalls setzt der Beitrag von 1 % zum Gesamtfluoreszenzsignal für die verschiedenen Subschichten erst bei einem größeren Winkel ein. Für die Berechnung der Verläufe für In L α wurde auch eine homogene

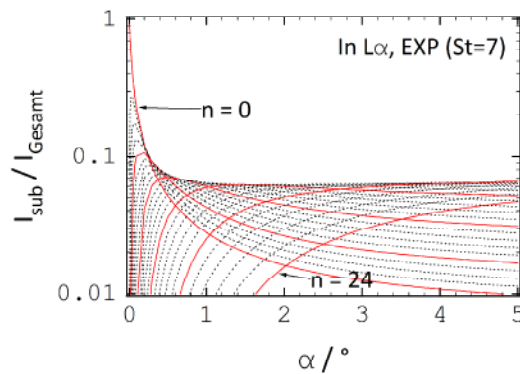


Abbildung 4.8.: Im Vergleich zur Abbildung 4.7b) für Cu K α zeigt der anregungswinkelabhängige Fluoreszenzanteil der In L α -Linie für die 25 Subschichten aufgrund einer höheren Selbstabsorption einen anderen Verlauf.

Verteilung der Matrixelemente in der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht angenommen. Ein In/Ga-Gradient würde noch zu einer zusätzliche Verschiebung führen.

Für die vorliegende Arbeit wurde mit einem Streckungsfaktor von 7 und einer Unterteilung in 25 Subschichten gearbeitet. Gerade in Bezug auf die Quantifizierungsalgorithmen ist als Zielsetzung für zukünftige Arbeiten denkbar zu ermitteln, inwieweit es eine optimale Anzahl an Unterteilungen und Schichtdickenverhältnisse gibt, z.B. in Bezug auf die Konvergenz der Ausgleichsrechnungen.

4.3. Unterscheidbarkeit von Elementtieftengradienten in Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichten

Die Frage nach der Unterscheidbarkeit ist eine wichtige Voraussetzung für die weiterführende Quantifizierung von Elementgradienten in Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichten. Die primäre Fragestellung im folgenden Abschnitt ist darauf ausgerichtet zu ermitteln, inwieweit der Verlauf des Ga und In-Tieftengradienten 2.4.1 dieser auflösbar ist. Darüber hinaus ist auch die in Abschnitt 2.4.2 diskutierte Cu-Verarmung von Interesse für eine mögliche Auflösbarkeit eines Cu-Gradienten mit GIXRF.

4.3.1. Unterscheidbarkeit von Ga zu In Elementtieftengradienten

Die Ergebnisse des folgenden Abschnitts sind in [98] veröffentlicht.

Um die Auflösungsfähigkeit von GIXRF-Messungen für Ga zu In Tiefenprofilen abschätzen zu können, wurden Vorwärtsrechnungen für zwei Cu(In,Ga)Se₂ Dünnschichten mit zwei nur leicht zueinander unterschiedlichen Gradienten durchgeführt. Während für den einen Gradienten ein linearer Anstieg der Ga-Konzentration von der Oberfläche zum Rückkontakt angenommen wurde, war die Bedingung für den anderen Gradienten, dass die Konzentration am Rückkontakt um 1 at.% größer ist als die Konzentration an der Oberfläche. Die integrale Zusammensetzung soll dabei für beide Proben gleich groß sein. Die Anregungsenergie für diese Auflösungsstudie wurde dabei mit 17.4 keV (Mo K α) angesetzt. Diese Anregungsenergie kann z.B. in einem Laboraufbau durch eine Molybdän-Anode umgesetzt werden. Der Anregungswinkel wurde zwischen 0° und 60° variiert, während die Summe von einfallendem Strahl und Detektionswinkel bei 90° fest ist. Damit wird die Geometrie zwischen einer Röntgenröhre und dem Detektor festgehalten. Die Fluoreszenzintensitäten der Elemente wurden für ein 2 μ m dickes Mehrschichtsystem aus 10 homogenen Cu(In,Ga)Se₂-Schichten berechnet. Der Einfachheit halber wurde ein Ga-Gradient mit einem linearen Verlauf mit einer steigenden Konzentration von 7% an der Oberfläche und 13% am Rückkontakt angenommen. Die Cu und Se-Konzentrationen sind mit 25%

und 50% konstant über die gesamte Schichtdicke. Der Vergleichsgradient für die Ga-Konzentration folgt einer Potenzfunktion proportional d^x , wobei der Exponent x so gewählt ist, dass die oben genannten Randbedingungen für die Konzentration am Rückkontakt und die integrale Konzentration erfüllt sind. In Abbildung 4.9 sind diese beiden Gradienten in Form des Ga/III-Verhältnisses dargestellt. Zusätzlich zu den beiden Ga-Gradienten ist eine homogene Ga- und In-Konzentration mit der gleichen integralen Zusammensetzung der beiden Gradienten dargestellt.

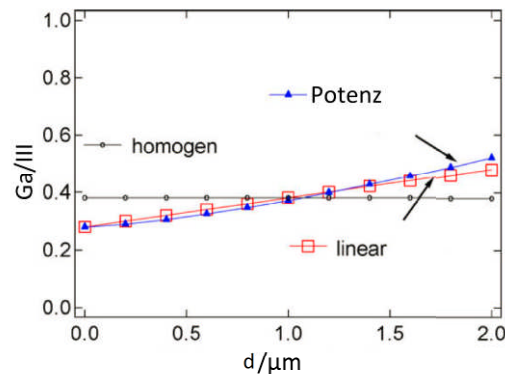


Abbildung 4.9.: Ga/III-Verhältnis zwei leicht verschiedener Ga zu In-Gradienten (rote und blaue Kurve) im Vergleich zu einer homogenen Tiefenverteilung mit der selben integralen Zusammensetzung (schwarze Kurve).

Die Unterscheidbarkeit zwischen den beiden Gradienten für die GIXRF-Methode kann durch das Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten dargestellt werden, die für alle Anregungswinkel für beide Elementtiefengradienten und die verschiedenen beitragenden Elemente berechnet werden. Dabei ist zu beachten, dass das Intensitätsverhältnis von zwei Fluoreszenzlinien, die sehr eng beieinander liegen, sich kaum mit dem Winkel verändern wird. Beispielsweise liegen die Fluoreszenzenergien der In $L\alpha$ -Linie und der In $L\beta$ -Linie nur 0.4 keV auseinander. Das Intensitätsverhältnis dieser beiden Fluoreszenzlinien, die aus der gleichen Innerschalenanregung stammen, ist sehr nützlich, da die Linien aus der gleichen Anregungstiefe stammen, d. h. ihre Intensitätsvariation mit dem Anregungswinkel ist nur abhängig von den darüber liegenden Schichten und den leicht unterschiedlichen Linienenergien. Wenn die Fluoreszenzlinien eine deutlich unterschiedlichere Linienenergie aufweisen, wie z.B. die Ga $K\alpha$ und In $L\alpha$ -Linie, dann hat der Gradient in der Elementverteilung einen stärkeren Effekt im Vergleich zu homogenen Proben oder anderen Proben. Man beachte, dass sich für homogene Proben ebenfalls das Intensitätsverhältnis mit dem Einfallswinkel verändern wird, bedingt durch das nichtlineare Absorptionsgesetz, wie in Abbildung 4.10a) und b) für unterschiedliche Linienintensitätsverhältnisse gezeigt. Weiterhin wird der Effekt stark von der Energie der anregenden Photonen und der Energie der betrachteten Fluoreszenzlinien abhängen.

Als Beispiel für ein Linienverhältnis ist in Abbildung 4.10a) das Fluoreszenzlinienverhältnis der Ga $K\alpha$ zur In $L\alpha$ -Linie für die beiden Modellgradienten zur Unterscheidbarkeit und auch das Intensitätsverhältnis für eine homogene Probe dargestellt. Selbst in XRF-Standardgeometrie mit einem Anregungswinkel von 45° ist ein signifikanter Unterschied zwischen beiden Gradienten und der homogenen Probe mit der gleichen integralen Zusammensetzung vorhanden (ca. 6% für das absolute Verhältnis und bis zu 10% für kleine Winkel). Der Unterschied im Intensitätsverhältnis zwischen den beiden Gradienten ist zwischen 0° bis 5° am ausgeprägtesten. Um diesen Unterschied zwischen den beiden Gradienten und ihren Fluoreszenzintensitätsverhältnissen besser zu veranschaulichen, ist in Abbildung 4.11 das durch den Quotienten gegebene Verhältnis zwischen diesen Intensitätsverhältnis-

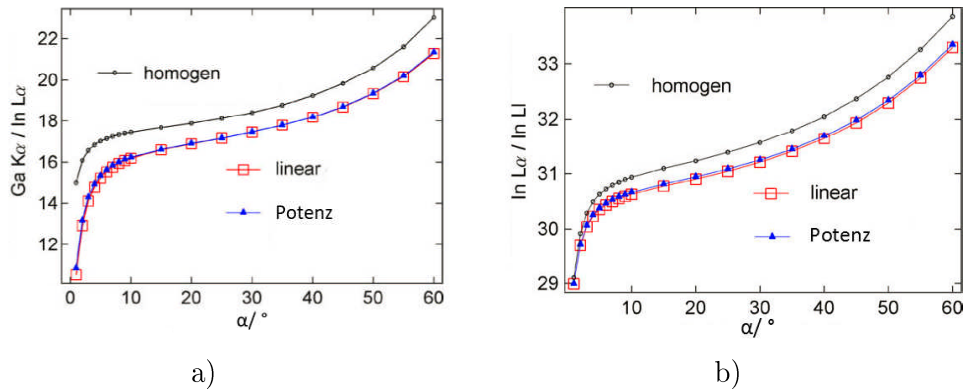


Abbildung 4.10.: a) Fluoreszenzintensitätsverhältnis der Ga K α zur In L α -Linie für die in Abbildung 4.9 dargestellten Gradienten (rote und blaue Kurve) und die entsprechend homogene Verteilung mit der gleichen integralen Zusammensetzung (schwarze Kurve). b) Wie a) für die das Intensitätsverhältnis der In L α zur In L γ -Fluoreszenzlinie. Beide Verhältnisse sind für eine Anregungsenergie von 10.5 keV berechnet.

sen dargestellt:

$$\frac{(\text{Ga K}\alpha / \text{In L}\alpha)_{\text{linear}}}{(\text{Ga K}\alpha / \text{In L}\alpha)_{\text{Potenz}}} \quad (4.8)$$

Für die Geometrie unter streifendem Einfall führen die Gradienten zu einem Unterschied zwischen 1% bis 3%. Für Winkel, die größer als 10° sind, ist dieses Verhältnis (4.8) nahezu eins.

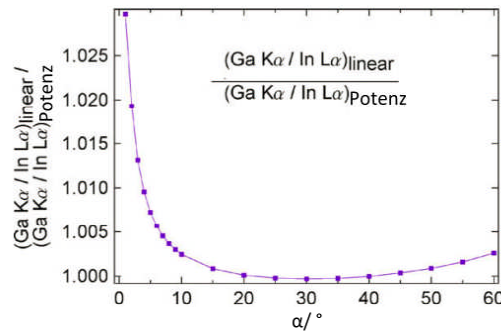


Abbildung 4.11.: Verhältnis der Ga K α / In L α -Verhältnisse des linearen Gradienten zum Gradienten, der der Potenzfunktion folgt. (siehe Abbildung 4.10a)). Diese Darstellungsweise illustriert die Sensitivität der Methode zur Diskriminierung von Gradienten für verschiedene Winkelbereiche.

In Abbildung 4.10b) ist ähnlich zu Abbildung 4.10a) das Fluoreszenzintensitätsverhältnis der In L α zur In L γ -Linie für den linearen Gradienten und dem der Potenzfunktion folgenden dargestellt, ebenso dazu wieder das Verhältnis für die homogene Verteilung mit der gleichen integralen Zusammensetzung, wie die beiden Gradienten. Für In L α zu In L γ ist der Unterschied zwischen den Gradienten und der homogenen Verteilung ca. 1% absolut. Analog zu Abbildung 4.11 unterscheidet sich das Verhältnis für die beiden Gradienten zueinander um ca. 0.1%. Um einen Unterschied von 0.1% auflösen zu können, d.h. einen statistischen Fehler kleiner als 0.1% für die Linienintensität zu erreichen, müssen mehr als 10⁶ Counts in einer Fluoreszenzlinie gemessen werden. Im Vergleich dazu sind für einen entsprechenden statistischen Fehler von etwas unter 1% für das Ga K α /In L α -Verhältnis 10⁴ Counts pro Linie notwendig.

Als zweiter Teil der Studie zur Unterscheidbarkeit von Cu(In,Ga)Se₂-Gradienten wurden Testmessungen mit zwei Absorberschichten durchgeführt. Beide Proben haben ungefähr die gleiche integrale Zusammensetzung, verifiziert mit einer wellenlängendispersiven XRF-Analyse (siehe Anhang A.3.1), und wurden durch den in Abschnitt 2.3 beschriebenen PVD-Prozess hergestellt. Die beiden Proben stammen aus verschiedenen Cu(In,Ga)Se₂-Herstellungsprozessen mit signifikant unterschiedlichen Abscheideraten für Cu-Se und dementsprechend einer verlängerten zweiten Phase von 48 min für den einen und 16 min für den anderen Absorber. Die Probe mit der größeren Cu-Abscheiderate hat einen stärker ausgeprägten Ga-Gehalt am Rückkontakt. Die Testmessungen wurden am Vier-Kristall-Monochromator-Strahlrohr der PTB bei BESSY II durchgeführt (siehe Abschnitt 5.1.1). Beide Proben wurden mit einer Anregungsenergie von 4.0 keV und 10.5 keV an drei unterschiedlichen Anregungswinkeln von 1.0°, 25° und 3.75° vermessen. Die Anregungsenergie von 4 keV wurde ausgewählt, um eine optimale Anregung der In L_{III} -Linien zu gewährleisten und die In L_I -Absorptionskante zu unterdrücken. Die Anregungsenergie von 10.5 keV stellt eine obere Grenze für den spektralen Bereich dar, den das Strahlrohr zur Verfügung stellen kann. Dadurch werden die Se K-Linien nicht angeregt und die Cu K und Ga K-Linien sind die stärksten Linien im Spektrum. Mit einer Messzeit von ca. 1h pro Spektrum wurde eine ausreichende Statistik mit bis zu 10^8 Photonen pro Spektrum gewährleistet. Mit 10^6 und 10^7 Counts für die In $L\alpha$ und die Ga $K\alpha$ -Linie in den 10.5 keV-Spektren und für die In $L\iota$ und In $L\alpha$ -Linie in den 4.0 keV-Spektren liegt der statistische Fehler für die Linienintensitäten bei ca. 0.1% für 10^6 und 0.1‰ für 10^7 Counts, d.h. die Fluoreszenzintensitätsverhältnisse von Ga $K\alpha$ /In $L\alpha$ und In $L\alpha$ /In $L\iota$ haben einen relativen Fehler von rund 0.1%. Die aus den Spektren gewonnenen Zählratenverhältnisse sind in Abbildung 4.12a) und b) dargestellt.

Für beide Anregungsenergien können die Verhältnisse klar voneinander unterschieden werden. Das Ga $K\alpha$ /In $L\alpha$ -Verhältnis unterscheidet sich um einen Betrag von ca. 1 (ungefähr 10% relativer Unterschied) und zeigt einen größeren Dynamikbereich zur Unterscheidbarkeit als das In $L\alpha$ /In $L\iota$ -Verhältnis. Aber auch das In $L\alpha$ /In $L\iota$ -Verhältnis mit einem deutlich kleinerem Unterschied von 0.5% relativ weist einen relativen Unterschied für beide Gradienten aus, dabei ist das In $L\alpha$ /In $L\iota$ -Verhältnis nicht so signifikant wie das Ga $K\alpha$ /In $L\alpha$ -Verhältnis. Andererseits hat das $L\alpha$ /In $L\iota$ -Verhältnis eine höhere Sensitivität für lokale Unterschiede im Gradienten, da beide Linien die gleiche Informationstiefe haben.

Als dritter Teil wurden bei der Unterscheidbarkeitsstudie fundamentalparameterbasierte Vorwärtsrechnungen durchgeführt, die sich in der Geometrie am Messaufbau mit einem festen Detektionswinkel von 90° und einer Anregungsenergie von 10.5 keV orientieren. Der Absorber#2 kam aus dem gleichen Produktionsprozess wie die Proben für die Vergleichsstudie von Abou-Ras et al. [7] zu unterschiedlichen Tiefenprofilierungstechniken (siehe auch Abschnitt 6.2). Die Elementtiefenprofile, die aus einer XPS, SNMS und SIMS-Messung erhalten wurden (siehe Abbildung 6.5) und der vereinfachte lineare Gradient aus Abbildung 4.9 wurden als Eingangsparameter für GIXRF-Vorwärtsrechnungen verwendet (siehe Abschnitt 3.3). Alle Gradienten unterscheiden sich nur leicht voneinander im Rahmen von ca. 1 at.%. Die theoretischen Ga $K\alpha$ /In $L\alpha$ und Cu $K\alpha$ /Ga $K\alpha$ -Verhältnisse, die aus diesen leicht verschiedenen Gradienten berechnet wurden, umschließen das Ergebnis der gemessenen Zählratenverhältnisse, wie in Abbildung 4.13a) und b) gezeigt. Dieses Ergebnis demonstriert ebenfalls das Potential der GIXRF-Methode, leicht unterschiedliche Gradienten voneinander unterscheiden zu können.

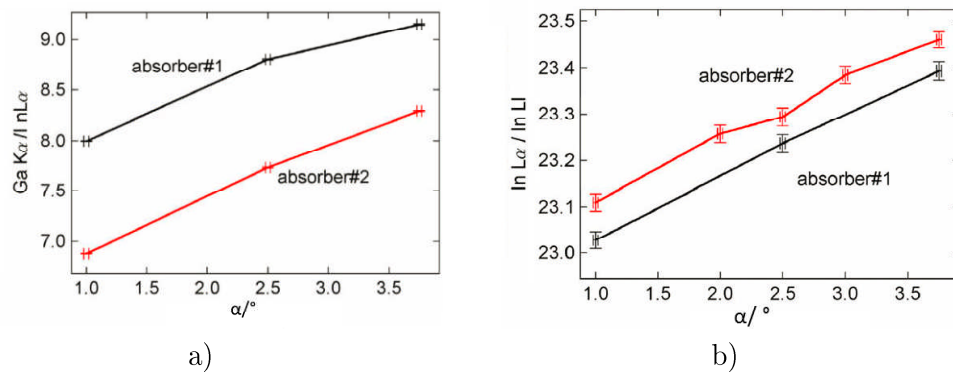


Abbildung 4.12.: a) Verhältnis der Ga K α zur In L α -Zählrate für drei Winkel von zwei Proben mit nahezu der gleichen integralen Zusammensetzung. Die Messung wurde mit einer Anregungsenergie von 10.5 keV durchgeführt. b) wie a) für die Zählrate der In L α zur In L β -Linie. Die Anregung fand knapp über der In L2-Kante bei 4 keV statt.

Mit dieser Untersuchung konnte gezeigt werden, dass referenzprobenfreie GIXRF eine vielversprechende Methode ist, um einen zerstörungsfreien Zugang zum Elementtiefgredient von Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtabsorbern zu erhalten. Die Vorwärtsrechnungen und auch die Testmessungen zeigen, dass sehr ähnliche Gradienten im Bereich der streifenden Winkel voneinander unterscheiden werden können. Die Messungen mit Synchrotronstrahlung und kalibrierter Instrumentierung bieten dabei ein hohes Potential über den fundamentalparameterbasierten Ansatz zu einem referenzprobenfreien Bestimmung des Elementtiefgredienten zu gelangen.

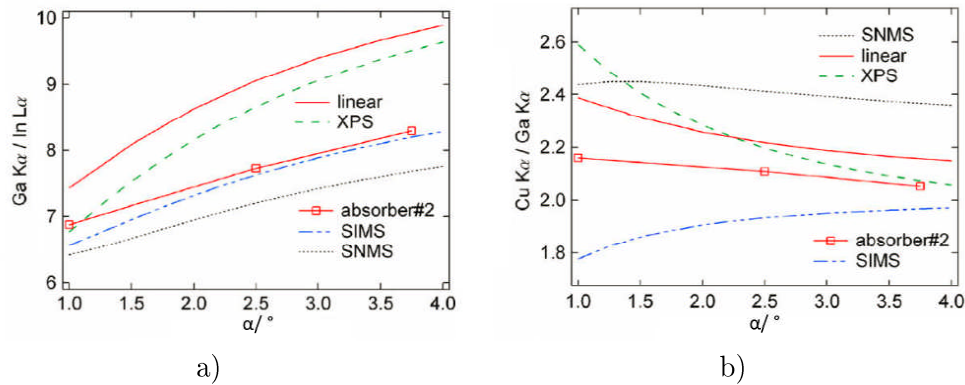


Abbildung 4.13.: a) Intensitätsverhältnis der Ga K α zur In L α -Fluoreszenzlinie aus Vorwärtsrechnungen für verschiedene Ergebnisse des Elementtiefgredienten für den Absorber#2. Das Ergebnis der Messungen ist ebenfalls dargestellt. b) wie a) für das Fluoreszenzverhältnis der Cu K α zur Ga K α -Linie.

4.3.2. Cu-Verarmung der Oberfläche

Neben den Ga zu In Elementtiefgredienten in Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichten ist die Cu-Verarmung der Oberfläche ebenfalls eine typische Eigenschaft der Absorberschichten. Während der Ga zu In Gradient sich über die gesamte Schichtdicke erstreckt, handelt es sich bei der in Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschichten auftretenden Cu-Verarmung um einen kurzreichweitigen Gradienten, mit einer um mindestens zwei Größenordnungen geringeren Reichweite. Um eine mögliche Auflösbarkeit dieser Cu-Verarmung mit Hilfe von GIXRF zu testen, wurden verschieden ausgeprägter Cu-Verarmung als Vorlage für theoretische Modellsysteme einer möglichen Cu-Verarmung verwendet, die in GIXRF-Vorwärtsrechnungen miteinander verglichen werden. Die zusammengestellte Literaturübersicht wird

in Abschnitt 2.4.2 behandelt. Um den Variationsbereich einer möglichen Cu-Verarmung in diesen Modellsystemen abzudecken wurden für die Untersuchung zur Unterscheidbarkeit von kurzreichweitigen Cu-Gradienten die in Tabelle 4.1 zusammengefassten Modelle gewählt, die an die Ergebnisse aus der Literaturstudie angelehnt sind:

a) homogen Als Referenzpunkt dient eine 2 μm dicke homogene Cu(In,Ga)Se₂-Schicht mit einem Cu/III- und Ga/III-Verhältnis von entsprechend 0.885 und 0.35. Dieses Modell wird durch die Ergebnisse von Li et al. bestätigt [61].

b) doppelt-linear Zum Vergleich des Referenzschichtsystems (homogen) wurde ein Ga zu In-Gradient mit doppelt-linearem Verlauf ausgewählt. Die Cu-Konzentration ist konstant und hat den gleichen Wert analog der homogenen Schicht unter a). Die Ga-Konzentration ist an der Oberfläche genauso groß, wie bei der homogenen Probe. Das Minimum befindet sich in 200 nm Tiefe mit einer Konzentration von von 7.84 at.% und 10.4 at.% am Rückkontakt. Hier ist die Fragestellung, inwieweit ein Ga zu In-Gradient ebenfalls einen Einfluss auf die Cu-Fluoreszenz durch eine veränderte Absorption der inhomogenen Matrix in die Tiefe.

	Cu / at. %	Ga / at. %	In / at. %	Se / at. %	Dicke / μm
homogen	23.12	9.17	16.96	50.75	2.0
doppelt-linear	23.12	9.08	17.04	50.75	2.0
1 nm (In,Ga) ₂ Se ₃	23.11	9.08	17.04	50.75	2.001
10 nm 1:3:5	23.06	9.18	16.98	50.77	2.01
10 nm lineare Cu-Verarmung	23.09	9.18	16.97	50.76	2.01
100 nm 1:3:5	22.54	9.29	17.18	50.98	2.1
100 nm lineare Cu-Verarmung	22.80	9.23	17.08	50.88	2.1

Tabelle 4.1.: Durchschnittliche Zusammensetzung der Vergleichs- und Modellsysteme für eine Cu-Verarmung der Oberfläche mit nahezu gleicher integraler Zusammensetzung.

c) 1 nm (In,Ga)₂Se₃ Auf der homogenen Schicht befindet sich eine vollständig Cu-verarmte 1 nm dicke (In,Ga)₂Se₃-Schicht. Dieses Modell ist an die Ergebnisse von Mönig et al. angelehnt, wobei deren Ergebnis eine noch dünnere, vollständig Cu-verarmte Grenzschrift im Subnanometerbereich zeigt [73, 71, 72].

d) 10 nm 1:3:5 Auf der homogenen Schicht befindet sich als Deckschicht eine 10 nm dicke OVC-Schicht mit dem Verhältnis 1:3:5 für Cu:(In,Ga):Se. Dieses Modell orientiert sich an den Ergebnisse von [87, 60].

e) 10 nm lineare Cu-Verarmung Eine lineare Cu-Verarmung mit einem stetig ansteigenden Cu-Gehalt von Cu/III=0.335 auf 0.775 wird in fünf Schichten zu je 2 nm angenommen. Dieses Modell stellt eine einfache Approximation des Modell nach Kötschau und Schock [55, 54] von einem kontinuierlichen Cu-Gradienten an der Oberfläche dar.

f) 100 nm 1:3:5 Es wird eine homogene OVC-Deckschicht mit einer Schichtdicke von 100 nm angenommen. Dieses Modell soll eine obere Grenze für das Modell nach d) abgeben.

g) 100 nm lineare Cu-Verarmung Es wird eine linear ansteigende Cu-Konzentration wie bei e) in fünf Stufen mit je 20 nm angenommen. Dieses Modell stellt die obere Grenze für e) dar.

Die GIXRF-Intensitätsverläufe sind für eine Anregungsenergie von 11 keV berechnet und in Abbildung 4.14 für einen Winkelbereich von 0° bis 2° dargestellt, da in diesem Bereich der Einfluss der Oberflächenänderung am größten ist. Im weiteren Verlauf der Intensität über den Winkel ändern sich die Kurven zueinander nicht mehr wesentlich und laufen parallel zueinander. Der Detektionswinkel ist für die Berechnungen bei einem festen Winkel von 90° definiert. Durch die nahezu gleiche integrale Konzentration der Modellschichten nähern sich die Fluoreszenzintensitäten der Cu K α , Ga K α und In L α -Linie für alle Modellsysteme bei großen Winkeln sukzessive an.

Bei den L-Linien führt eine geringere Informationstiefe und die unterschiedlichen Konzentrationsverläufe der Elemente zu unterschiedlich gut diskriminierbaren Ergebnissen. Die Informationstiefe für Cu L α , Ga L α und Se L α reicht nicht aus bleibt kleiner im Vergleich zu einer üblichen Schichtdicke von 2 μ m (siehe dazu für Se L α Abbildung A.6). Die Ga Konzentration ändert sich beim Übergang von einer 1:3:5-OVC-Phase zu einer Chalkopyritphase im Vergleich zur Cu-Konzentration nur wenig. In einer Cu(In,Ga)Se₂-Schicht mit einem Cu/III-Verhältnis von 0.8 und einem Ga/III-Verhältnis von 0.3 beträgt die Cu-Konzentration 21.6 at.% und die Ga-Konzentration 8.1 at.%. In einer 1:3:5-OVC-Phase beträgt die Cu-Konzentration 11.1 at.% und die Ga-Konzentration unter Annahme des gleichen Ga/III-Verhältnisses 10.0 at.%.

Die Se-Konzentration wurde wieder unter Annahme einer Gesamtzusammensetzung entlang des quasi-binären Schnitts berechnet (siehe 2.2.4). Dementsprechend ist für alle Modellsysteme die Se L α -Fluoreszenzintensität nahezu gleich groß. Der Verlauf der Cu K α -Linie für die homogene Schicht a) (schwarz, durchgezogen) und den doppelt-linearen Ga zu In-Verlauf b) (schwarz, gestrichelt) können in dieser Darstellung nicht unterschieden werden, d. h. in erster Näherung hat ein Ga zu In-Gradient in einer homogenen Cu-Matrix keinen signifikanten Einfluss auf den winkelabhängigen Verlauf der Cu K α -Fluoreszenzintensität und die Untersuchung der Cu-Verarmung kann im Vergleich zu einer homogenen Cu-Konzentration entkoppelt von dem Ga und In-Gradienten betrachtet werden. Mit zunehmender Cu-Verarmung ist in den Cu K α sowie Cu L α -Fluoreszenzintensitätsverläufen ein signifikanter Verlauf im Vergleich zur homogenen Probe zu beobachten. Während bei der homogenen Probe das Signal stetig abnimmt, kommt es bei den verarmten Probe zunächst zu einem Anstieg, der mit zunehmender Ausdehnung der Cu-Verarmung bei einem größeren Winkel liegt. Unter Berücksichtigung von allen Fluoreszenzlinien einschließlich für In und Ga, können die GIXRF-Verläufe für alle Modellsysteme voneinander unterschieden werden.

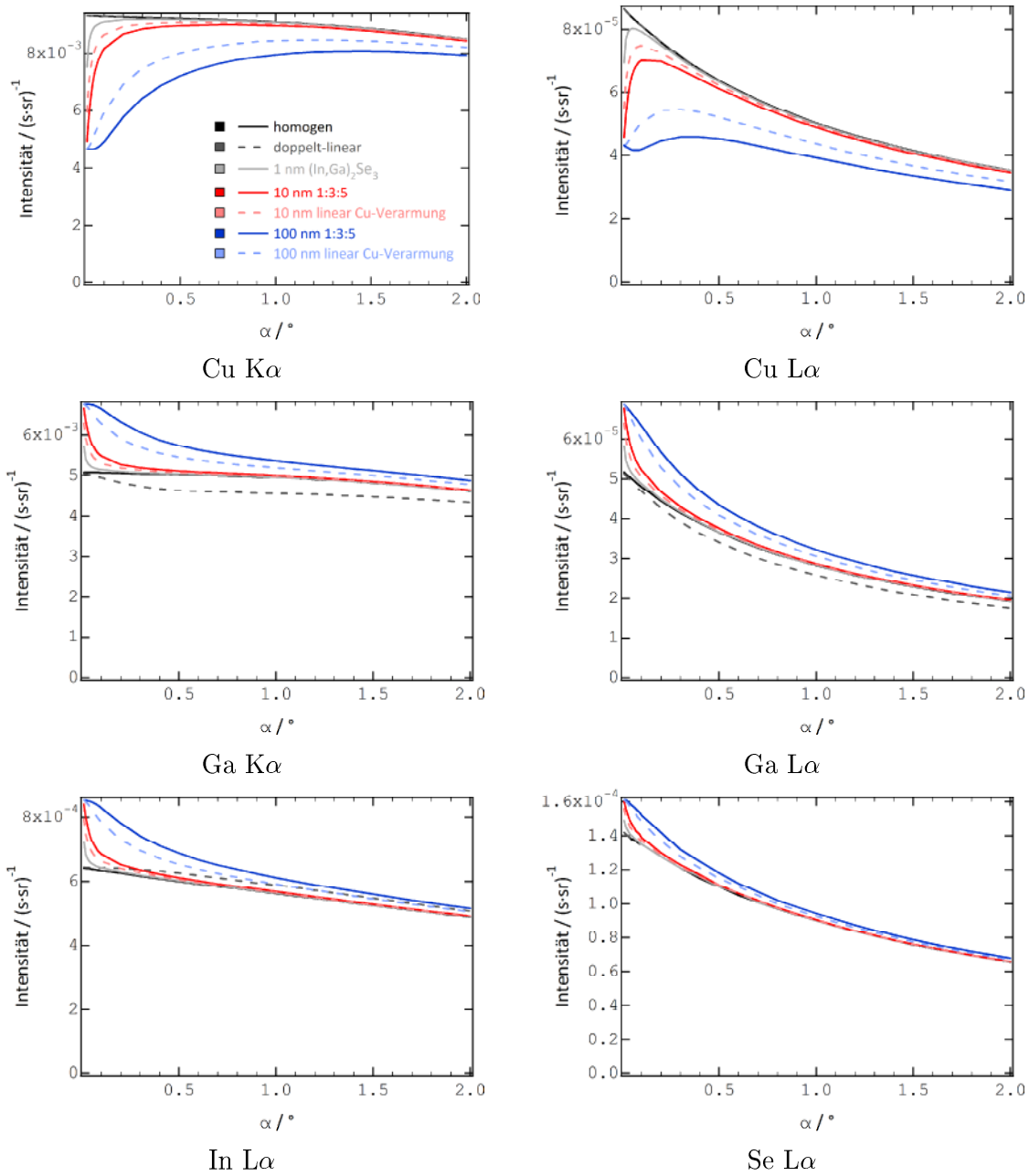


Abbildung 4.14.: Berechnete Fluoreszenzintensitätsverläufe für die Cu K α , Cu L α , Ga K α , Ga L α , In L α und Se L α -Linie für fünf Modellsysteme einer Cu-Verarmung der Oberfläche im Vergleich zu einer homogenen Cu(In,Ga)Se₂-Schicht und einer Schicht mit doppelt-linearem Verlauf der Ga zu In-Konzentration (siehe Tabelle 4.1).

Eine mögliche zusammenfassende Darstellung dieser Unterscheidbarkeit zueinander ist in 4.15 umgesetzt. Für die Modellsysteme und ihre Vergleichsproben nach a) bis g) ist jeweils das Cu K α /Ga K α -Verhältnis über das Ga K α /In L α -Verhältnis aufgetragen. Die zugrunde liegenden winkelabhängigen Intensitätsverläufe sind von 0° bis 10° berücksichtigt.

In dieser Darstellungsweise erhält jede Probe einen eigenen Pfad, deren Abstände zueinander auch die Unterscheidbarkeit charakterisieren. Es ist in dieser Darstellung zu beachten, dass die jeweilig zugehörigen Winkel für die einzelnen Punkte nicht gekennzeichnet sind. Diese sind ebenfalls vom tatsächlichen Verlauf der Elementtiefgredienten in der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht abhängig.

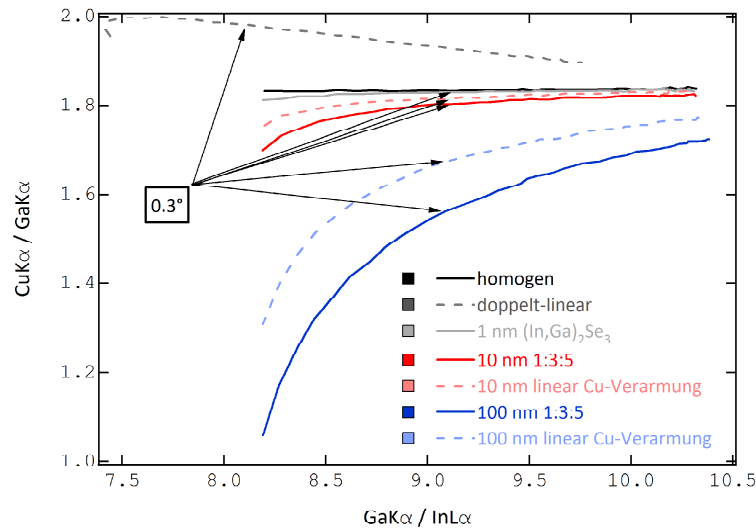


Abbildung 4.15.: Fluoreszenzintensitätsverhältnis Cu K α /Ga K α aufgetragen über das Ga K α /In L α -Verhältnis für die Modellsysteme der kurzreichweitigen Cu-Verarmung und deren Vergleichsproben (siehe Tabelle 4.1). Jede Probe spiegelt einen eigenen Pfad in der Darstellung wieder. Zu beachten ist weiterhin, dass die Positionen der Winkel beim Vergleich verschiedener Proben miteinander berücksichtigt werden müssen.

Das Ergebnis dieser Untersuchung zeigt, dass prinzipiell eine theoretische Unterscheidbarkeit der verschiedenen Cu-Verarmungen möglich ist. In experimenteller Hinsicht zeigt sich, dass für Winkel kleiner als ca. 0.3° die Streuantile an der Oberfläche zunehmen und der gemessene Verlauf der Fluoreszenzintensitäten durch die theoretisch modellierten nicht angepasst werden kann. Weiterhin ist auch ein möglicher Einfluss der Rauheit der Oberfläche auf den Verlauf noch nicht ausreichend untersucht. Für eine Untersuchung der Cu-Verarmung sollten auch alle im Spektrum vorhanden L-Linien Berücksichtigung finden, da durch ihre geringere Informationstiefe der winkelabhängige Fluoreszenzintensitätsverlauf im wesentlichen durch die Konzentrationsgradienten im oberen Schichtbereich beeinflusst ist. Dies ist im Rahmen dieser Arbeit nicht umgesetzt und Gegenstand weiterer Forschungsprojekte.

4.4. Quantifizierung eines doppelt-linear parametrisierten Ga-Tiefengradienten

Wie bereits in Abschnitt 2.4 eingeführt, bilden die Elemente in den Cu(In,Ga)Se₂-Schichten verschiedene Elementtiefengradienten senkrecht zur Oberfläche aus. Während der obere Schichtbereich eine Cu-Verarmung aufweisen kann, bilden Ga und In einen gegenläufigen Gradienten über die gesamte Schichtdicke aus. Dabei hat der beobachtete Verlauf der Ga Konzentration in Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtabsorbern eine höhere Ga-Konzentration am Frontkontakt, bzw. der Oberfläche, diese nimmt mit zunehmender Schichttiefe ab und erreicht in einigen hundert nm Tiefe ein Minimum. Zum Rückkontakt hin nimmt die Ga Konzentration wieder zu. Der Verlauf der In-Konzentration ist gegenläufig dazu.

In dem nachfolgend gewählten Quantifizierungsansatz für den Elementtiefengradienten wird der Verlauf der Konzentrationen mit zunehmender Schichtdicke durch ein linearisiertes Modell genähert, wodurch sich die Anzahl für den Tiefengradienten benötigten der Parameter beschränken lässt.

4.4.1. 6-Parameter-Modell/Der Ga-Gradient als doppelt-lineares Modell

Als Näherung wird ein Gradientenmodell gewählt, das den Verlauf der Ga und In Konzentrationen durch zwei Strecken nähert. Im folgenden wird bei dieser Näherung also von einem doppelt-linearen Verlauf gesprochen werden. Ein möglicher Cu-Gradient wird in diesem Ansatz vernachlässigt. Damit lässt sich mit diesem Modell der Verlauf der Konzentrationen in Cu(In,Ga)Se₂ mit einem Satz von sechs Parametern beschreiben. In Abbildung 4.16 sind diese sechs Parameter in einer Skizze gekennzeichnet. Die beiden Strecken sind begrenzt durch die Ga-Konzentration bzw. das Ga/III-Verhältnis am Frontkontakt F, im Minimum M, am Rückkontakt R. Das Minimum M wird durch seine Position x_M innerhalb der Schicht gekennzeichnet. Dabei wird der Ort des Minimums x_M in Relation zum Parameter für die Gesamtschichtdicke d durch eine Zahl zwischen 0 für die Oberfläche und 1 für den Rückkontakt angegeben. Als letzter Parameter wird die Cu-Konzentration bzw. das Cu/III-

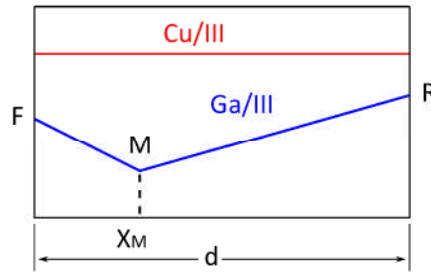


Abbildung 4.16.: Parametrisierung und Schichtmodell für den Ga-Gradienten.

Verhältnis für die gesamte Schicht festgelegt. Über die Gleichungen (2.3) bis (2.6) ist die ortsabhängige Berechnung der Konzentrationen für In und Se durch das ortsabhängige Ga/III-Verhältnis und das Cu/III-Verhältnis vollständig festgelegt. Bei der Unterteilung der Gesamtschicht in einen Schichtstapel aus homogenen Subschichten wird jeder Subschicht das Ga/III-Verhältnis zugeordnet, das sich für die Mitte dieser Subschicht aus den Geradengleichungen berechnet.

4.4.2. Der dreistufige Quantifizierungsalgorithmus

Bei der Ausgleichsrechnung zur Anpassung der gemessenen winkelabhängigen Intensitätsverläufe an das doppelt-lineare Gradientenmodell in der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht werden für jeden Einfallswinkel die Intensitäten der In L α , Cu K α und Ga K α -Linie verwendet. Es werden in einer globalen Ausgleichsrechnung gleichzeitig die Fluoreszenzintensitäten für den gesamten gemessenen Winkelbereich verwendet, um χ^2 zu minimieren:

$$\chi^2 = \sum_{i,\alpha} \frac{\left(I_{i,E_i}^{mess}(\alpha) - I_{i,E_i}^{calc}(\vec{p}, \alpha) \right)^2}{\sigma_{E_i}} \quad (4.9)$$

Bei einer globalen Ausgleichsrechnung, also unter Einbeziehung der Intensitätswerte für alle Winkel in einem Optimierungsschritt, ist die gleichzeitige Anpassung der sechs Parameter in $\vec{p}$ nicht ausreichend stabil, um ein simultanes Konvergenzverhalten im 6-Parameterraum zu gewährleisten. Der teilweise eingeschränkte Variationsbereich für den Intensitätsverlauf ist in seinem Konvergenzverhalten stark von den Startwerten einzelner der sechs Parameter abhängig und führt zu keinem stabilen Ergebnis.

Als Alternative zu einer alle sechs Parameter betreffenden simultanen Ausgleichsrechnung wird die Anpassung an diese sechs Parameter in einem dreistufigen Optimierungsalgorithmus vorgeschlagen.

Dabei werden in den ersten beiden Stufen drei der Parameter aus den Grenzwerten der gemessenen Winkelverläufe bestimmt.

In Abbildung 4.17 sind die Sequenzen dieses dreistufigen Optimierungsalgorithmus schematisch dargestellt. In der ersten Stufe A wird aus dem maximalen Einfallswinkel die integrale Cu-Konzentration und die Gesamtschichtdicke bestimmt. In der zweiten Stufe B wird aus einem minimalen Winkel die Ga-Konzentration an der Oberfläche angepasst, und in der letzten Stufe C findet eine globale Anpassung der verbleibenden drei Parameter für die minimale Ga-Konzentration, der Position des Minimums, sowie der Ga-Konzentration am Rückkontakt statt, d. h. in Stufe A und B wird jeweils nur ein Winkel zur Optimierung der entsprechenden Parameter verwendet. In Stufe C werden alle Winkel verwendet. Im Folgenden werden diese drei Stufen näher erläutert.

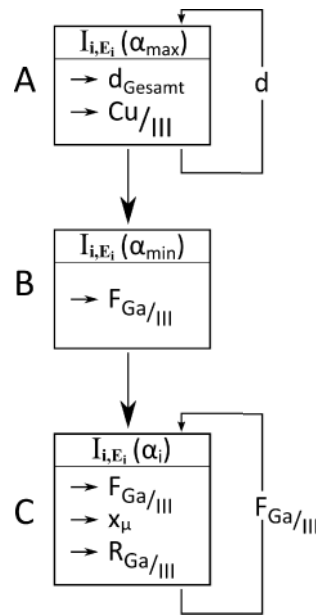


Abbildung 4.17.: Veranschaulichung der Stufen für den Quantifizierungsalgorithmus.

Stufe A: Bestimmung der integralen Cu-Konzentration und der Gesamtschichtdicke

In der ersten Stufe des Quantifizierungsalgorithmus wird aus den Cu $K\alpha$, Ga $K\alpha$ und In $L\alpha$ -Fluoreszenzintensitäten des maximal gemessenen Winkels eine integrale Cu-Konzentration und eine Gesamtschichtdicke für die Cu(In,Ga)Se₂-Schicht bestimmt. Die Quantifizierung erfolgt dabei unter der Annahme, dass bei der Schicht eine homogene Zusammensetzung ohne eine Ga-Tiefenverteilung vorliegt. Die aus der Messung gewonnenen emittierten Fluoreszenzintensitäten werden in einer Ausgleichsrechnung an die Cu $K\alpha$ -, Ga $K\alpha$ - und In $L\alpha$ -Fluoreszenzintensitäten für ein homogenes Schichtmodell angepasst.

Dabei stellt sich die Vorgehensweise als optimal heraus, die Schichtdicke sukzessive zu erhöhen und den Wert vom minimal erreichten χ^2 von Schritt zu Schritt zu vergleichen, da das System abhängig von den Startparametern (Cu/III und Ga/III und d) kein stabiles Endergebnis liefert und zu einem lokalen Minimum konvergiert.

Dabei wird in einer gestaffelten Schleife die Schichtdicke schrittweise erhöht und in jedem Schritt eine Optimierung für Cu/III- und das Ga/III-Verhältnis als anzupassende Parameter durchgeführt. Die Schrittweite für die Schichtdickenvariation wird in Potenzen zur Basis 10 gestaffelt. Beginnend mit einer Schrittweite von 1 μm in vier Schleifendurchläufen bis zu einer Schrittweite von 1 nm, werden von einer zur nächsten Schichtdicke die Residuen miteinander verglichen. Sinkt der χ^2 -Wert, wird die

Schichtdicke weiter erhöht³ bis ein minimales χ^2 erreicht wird, d.h. χ^2 wieder steigt. Die Schleife wird dann mit einer kleineren Schrittweite innerhalb der letzten beiden Werte für die Schichtdicke wieder ausgeführt.

Weiterhin gilt als notwendige Bedingung an den zur Bestimmung von der Cu-Konzentration und Gesamtschichtdicke herangezogenen Winkel eine Informationstiefe für die Fluoreszenzintensitäten mindestens entsprechend der Schichtdicke der Absorberschicht. Die Abbildung 4.2 in Abschnitt 4.1.2 zeigt die Informationstiefe $d_{0,9}$ für Cu K α , Ga K α und In L α . Ab einem Winkel von 3 ° hat die Informationstiefe $d_{0,9}$ der Fluoreszenzlinien einen Wert von mindestens 2 μm erreicht. Winkel größer 3° sind also geeignet, um den integralen Cu-Gehalt und die Schichtdicke zu bestimmen, wobei anzumerken ist, dass wesentlich größere Winkel geeigneter sind, um den integralen Cu-Gehalt und die Gesamtschichtdicke zu bestimmen, da die Beiträge zum Gesamtfluoreszenzsignal aus tieferen Schichtbereichen mit zunehmendem Winkel steigen (vergleiche Abbildungen A.6).

Stufe B: Bestimmung der Ga-Konzentration an der Oberfläche

In der zweiten Stufe der Anpassung wird das Ga/III-Verhältnis am Frontkontakt bestimmt. Hierfür sind die Intensitäten aus Messungen bei den kleinsten realisierten Winkeln vorgesehen, wobei vorab anzumerken ist, dass mit abnehmendem Winkel die Fehlerbeiträge aus dem Offset-Winkel und dem effektiven Raumwinkel der Detektion stark ansteigen (siehe Abschnitt 5.3.3). Bei der Betrachtung der Intensitätsverläufe vieler in der vorliegenden Arbeit untersuchter Probensysteme zeigt sich ab einem ermittelten Winkel von ca. 0.25° bis 0.4° ein stabiles Verhalten bei der Quantifizierung der Frontkonzentration. Mögliche Unsicherheitsquellen bei kleinen Winkeln resultieren aus erhöhten Anteilen gestreuter Photonen an der Probenoberfläche sowie einem möglichen Einfluss der Rauheit oder eines zusätzlich vorhandenen Cu-Gradienten im Bereich der Oberfläche. Die Unsicherheit im effektiven Raumwinkel der Detektion wird vermieden, indem nicht absolute Fluoreszenzintensitäten, sondern Intensitätsverhältnisse (Ga K α /In L α und Cu K α /Ga K α) zur Quantifizierung verwendet werden. In Bezug auf die Primärfluoreszenz kürzt sich der Raumwinkel heraus. Es bleibt als möglicher Fehler lediglich der Offset-Winkel und die Rauheit vorhanden.

Bei der Ausgleichsrechnung für die Ga-Frontkonzentration werden die in Stufe A ermittelten Cu-Konzentration und die Gesamtschichtdicke d als feste Parameter eingebracht. Anhand der emittierten Fluoreszenzintensitäten wird wiederum unter Annahme einer homogenen Schicht ein Ga/III-Verhältnis als freier Parameter optimiert.

Bei einem Winkel von 0.4 ° tragen die obersten 0.1 μm zu rund 50 % zum emittierten Ga-K α -Gesamtfluoreszenzsignal bei, die obersten 0.3 μm tragen bereits zu ca. 90% (siehe Abbildung A.6). Der ermittelte Wert für das Ga/III-Verhältnis am Frontkontakt stellt also für die Fluoreszenzintensitäten bei diesem Winkel eine Mittlung über diesen Schichtbereich dar. In Stufe B wird somit unter Ausnutzung einer deutlich geringeren Informationstiefe bei kleinen Anregungswinkeln ein Ga/III-Verhältnis für eine mittlere Oberflächenkonzentration bestimmt, die als Ausgangspunkt für Stufe C der Ausgleichsrechnung eingesetzt wird.

Stufe C: Bestimmung der Ga-Konzentration und der Position des Minimums und der Ga-Konzentration am Rückkontakt

In der letzten Stufe wird mittels einer globalen Ausgleichsrechnung die Ga-Konzentration im Minimum und dessen Ort innerhalb der Schicht, sowie die Ga-Konzentration am Rückkontakt bestimmt. Dabei werden gleichzeitig die emittierten Fluoreszenzintensitäten aus dem gesamten gemessenen Winkelbereich genutzt. Ähnlich wie in Stufe A für die Schichtdicke wird in einer Schleife das Ga/III-Verhältnis am Frontkontakt in Schritten von 0.005 um den in Stufe B bestimmten Wert F des

³Die Ausführung der Stufe A ist unabhängig davon, ob die Schrittweite sukzessive erhöht oder erniedrigt wird.

Ga/III-Verhältnisses am Frontkontakt variiert, während die drei letzten Parameter mit Hilfe des Levenberg-Marquardt-Algorithmus für die Fluoreszenzintensitätsverläufe angepasst werden. Dabei gehen das in Stufe A ermittelte Cu/III-Verhältnis sowie die Schichtdicke als feste Parameter ein. Die Schleife wird zunächst zwanzigmal durchlaufen, um eine mögliche Fehlanpassung durch die Mittlung in Stufe B des Ga/III-Verhältnisses am Frontkontakt bis zu einem Unterschied von maximal 0.1 auszugleichen. Abhängig vom Abfall des Gradienten und der Position der minimalen Ga-Konzentration kann dieser Wert nicht ausreichend sein, um ein minimales χ^2 zu erreichen, d. h. der Variationsbereich für das Ga/III-Verhältnis am Frontkontakt muss erhöht werden. Das optimale Anpassungsergebnis für den vierteiligen Parametersatz ist der Satz mit minimalem χ^2 . Dabei kommt es für den variierten Bereich des Ga/III-Frontverhältnisses zu mehreren lokalen Minima für χ^2 , verursacht durch die statistischen Unsicherheiten in den gemessenen Fluoreszenzintensitäten und aus der Näherung des realen Gradienten zu einem doppelt-linearen Verlauf für die Ga und In-Konzentration.

4.5. Sequentielle Quantifizierung eines Elementtiefengradienten

Im vorangegangenen Abschnitt 4.4 wurde der Gradient in der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht an ein doppelt-lineares Modell für die Ga Konzentration angepasst. Dieses Vorgehen motivierte sich aus der Kenntnis, dass sich im 3-stufigen PVD-Herstellungsprozess ein Ga-Gradient ausbildet, der lokale Maxima der Ga-Konzentration an der Oberfläche und am Rückkontakt mit einem lokalen Minimum dazwischen aufweist. Dabei ist nur eine Variation der Ga Konzentration entgegengesetzt verlaufend der In Konzentration berücksichtigt, während die Cu-Konzentration konstant gelassen wurde.

Bei der Umsetzung des sequentiellen Optimierungsalgorithmus wird die Anpassung der Cu, In und Ga - Konzentrationen in Cu(In,Ga)Se₂ nicht anhand eines vorherig definierten Modells für die gesamte Schicht festgelegt, sondern schrittweise die lokale Information, die sich aus dem Intensitätsverlauf der verschiedenen Einfallswinkel ergibt, zusätzlich genutzt. Durch die Aufteilung der Gesamtschicht in einen Schichtstapel aus mit der Tiefe zunehmend dickeren Subschichten (siehe Abschnitt 4.2.1) leistet abhängig vom Einfallswinkel jede Subschicht einen unterschiedlich starken Fluoreszenzbeitrag zum Gesamtfluoreszenzsignal. Ausgehend von dieser Information werden die Konzentrationen der Subschichten schrittweise an den winkelabhängigen Intensitätsverlauf angepasst, wobei jeweils nur die Subschichten sequentiell von oben nach unten optimiert werden, die einen ausreichenden Beitrag zum Gesamtsignal liefern.

Der im nachfolgenden Abschnitt dargestellte sequentielle Quantifizierungsalgorithmus zur Bestimmung eines Elementtiefengradienten aus einer GIXRF-Messung stellt einen vielversprechenden Ansatz dar, unabhängig von einem vorausgehenden Modell die Tiefenverteilung der Elemente in einer Schicht zu bestimmen. Im gegenwärtigen Entwicklungszustand wurden aus berechneten Messkurven (Abschnitt 4.5.3) und auch am Beispiel einer Messung (Abschnitt 6.2) an einer Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht Ga-Tiefengradienten erfolgreich bestimmt. Bis zu einem umfassenden Einsatz und zur Evaluierung der letztendlichen Kapazitäten des Algorithmus sind jedoch noch weitere Untersuchungen und Erweiterungen notwendig. Nach einer Einführung in die Arbeitsweise des sequentiellen Algorithmus und einem konstruierten Beispiel werden im letzten Teil dieses Abschnitts verschiedene Aspekte zur Erweiterung, Stabilität und Umsetzbarkeit diskutiert.

4.5.1. Schwellenwertbeitrag

Die zentrale Idee hinter dem sequentiellen Quantifizierungsansatz ist, abhängig vom Anregungswinkel den Einfluss der zunehmenden Informationstiefe mit steigendem Winkel zu nutzen. Sukzessive wird der Unterschied im Verlauf der Fluoreszenzsignale zwischen errechneten und gemessenen Kurven angepasst, indem die Konzentrationen der Elemente in unterschiedlich tiefen Bereichen der Schicht variiert werden. Diese Bereiche, in denen die Konzentration variiert wird, sind an die Informationstiefe

des entsprechenden Anregungswinkels angepasst. Motiviert durch die unterschiedlichen Beiträge am Gesamtfluoreszenzsignal verschieden tiefer Schichtbereiche wurde die in Abbildung 4.6 dargestellte nicht-äquidistante Unterteilung einer Schichtprobe in Subschichten eingeführt. Um einen Beitrag eines Fluoreszenzsignals aus einer Subschicht zu bewerten, wird ein Schwellenwertbeitrag eingeführt. Dieser definiert einen Anteil am Gesamtfluoreszenzsignal, den eine bestimmte Subschicht in Abhängigkeit vom Anregungswinkel haben muss, um in einem Optimierungsschritt berücksichtigt zu werden. In Abbildung 4.18 sind beispielsweise für drei Anregungswinkel die Fluoreszenzbeitragsverläufe der Subschichten gekennzeichnet, die über einem Schwellenwertbeitrag von 5% (0.05) liegen.

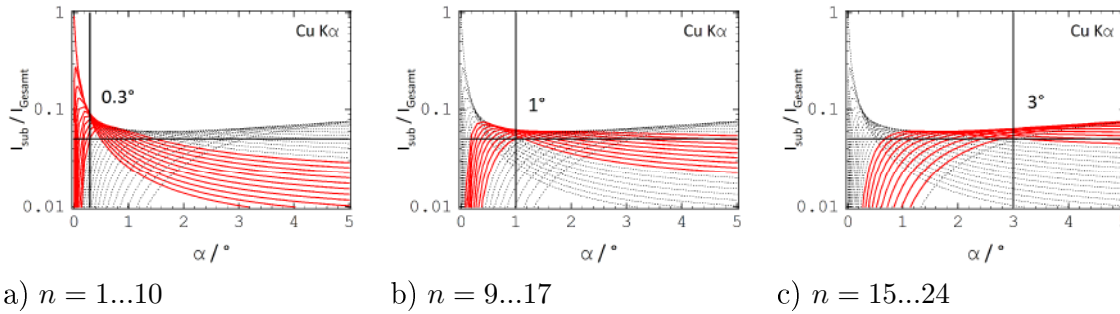


Abbildung 4.18.: Die Abbildung kennzeichnet einzelne Fluoreszenzbeitragsverläufe die mit einem Schwellenwert von mindestens 5% bei einem bestimmten Winkel zum Gesamtfluoreszenzsignal beitragen. Für die bereits in Abbildung 4.6b) dargestellten Subschicht-Beiträge der Cu K α Fluoreszenzlinie zum Cu K α -Gesamtfluoreszenzsignal sind für verschiedene Anregungswinkel α von a) 0.3° b) 1° und c) 3° die Beiträge rot gekennzeichnet, die bei diesem Winkel über einem Beitrag von 5% am Gesamtfluoreszenzsignal liegen.

In der Abbildung sind wieder die bereits in Abbildung 4.7b) eingeführten Fluoreszenzbeiträge der Cu K α -Linie verwendet. Für einen Anregungswinkel von a) 0.3° b) 1° und c) 3° sind die Beiträge rot gekennzeichnet, die bei diesem Winkel über einem Schwellenwertbeitrag von 5% am Gesamtfluoreszenzsignal liegen. Für einen Anregungswinkel von 0.3° tragen die obersten zehn Schichten über 5% zum Gesamtfluoreszenzsignal bei. Das entspricht einer Schichttiefe bis ca. 250 nm. Für einen Anregungswinkel von 1° tragen die 9. bis zur 17. Subschicht und für 3° die 15. bis 24. Subschicht mit mindestens 5% zum Gesamtfluoreszenzsignal der Cu K α -Linie bei. Das entspricht einem Schichttiefenbereich von ca. 200 nm bis 800 nm für 1° und ca. 700 nm bis 1700 nm für 3°. An dieser Darstellungsweise kann man auch sehr gut ablesen, in welchem Anregungswinkelbereich eine bestimmte Subschicht zu einem bestimmten Schwellenwert beiträgt. Durch Vergrößern oder Verkleinern des Schwellenwertbeitrages können mehr oder weniger Subschichten ausgewählt werden. Es gilt zu beachten, dass sich für jede Fluoreszenzlinie ein anderes Bild an beitragenden Subschichten ergibt. Je nachdem wie ähnlich das Informationstiefenverhalten ist, desto ähnlicher wird auch der Beitrag über einem bestimmten Schwellenwert im jeweiligen Winkelbereich sein.

4.5.2. Sequentieller Optimierungsalgorithmus

In Abbildung 4.19 wird der Ablauf dieses sequentiellen Optimierungsalgorithmus veranschaulicht. Aus dem gesamten Satz an Winkeln $\vec{\alpha}$ und zugehörigen Fluoreszenzintensitäten $I_{iE_i}(\alpha_k)$ wird Schritt für Schritt der zur Quantifizierung beitragende Winkelbereich vergrößert. Angefangen bei einem Startwinkel α_{min} , dem kleinsten beitragenden Winkel wird der Bereich sukzessive um einen Winkel α_{k+1} erweitert. Damit gibt es pro Iterationsschritt einen Satz an Winkeln mit den entsprechenden Fluoreszenzintensitäten. Da auch hier ein nicht-lineares Problem vorliegt, das iterativ gelöst werden muss, ist ebenfalls ein Startwert nötig. Als Startwert für die Gesamtschicht wird das Ergebnis aus dem dreistufigen Quantifizierungsalgorithmus verwendet.

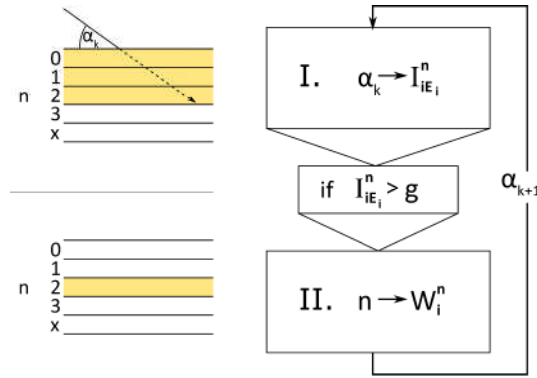


Abbildung 4.19.: Veranschaulichung sequentieller Quantifizierungsalgorithmus.

I: Für jeden Iterationsschritt wird zunächst bestimmt, welchen Fluoreszenzbeitrag $I^n_{iE_i}$ die Subschichten n bei dem maximal in dieser Iteration zur Verfügung stehenden Anregungswinkel α_k haben. Alle Subschichten, die einen Beitrag größer dem eines definierten Schwellenwertbeitrages haben, werden an **II** übergeben.

II: Von oben kommend, werden die beitragenden Subschichten so angepasst, dass der Fluoreszenzintensitätsverlauf zwischen den gemessenen und den berechneten Fluoreszenzintensitäten minimiert wird, d.h. es findet einzeln für jede Subschicht n eine Optimierung der Konzentrationen W^n_i durch Minimierung eines χ^2 in der Form

$$\chi^2 = \sum_{i, \alpha}^{\alpha_{max}} \frac{\left(I^n_{iE_i}(\alpha) - I^n_{iE_i}(W^n_i, \alpha) \right)}{\sigma_{E_i}} \quad (4.10)$$

statt. Es gehen alle Fluoreszenzintensitäten entsprechend des erreichten α_k in die Ausgleichsrechnung ein. Optimiert wird nur eine Subschicht. Diese befindet sich in dem Verband von Subschichten, die aus den Startwerten stammen bzw. bereits angepasst wurden. Die Reihenfolge der Optimierung der Subschichten beginnt in der obersten und endet in der untersten noch beitragenden Schicht. Kommt ein neuer Anregungswinkel hinzu, können wieder alle Schichten, die den Schwellenwertbeitrag überschreiten, im **II**. Optimierungsschritt angepasst werden. Sind alle Anregungswinkel einmal ausgeführt und der sequentielle Optimierungsschritt startet erneut, können wieder alle Schichten optimiert werden. Als weitere Nebenbedingung können nur maximal so viele Subschichten in einer Schleife angepasst werden, wie Winkel in der Anregungswinkelliste bis maximal α_k vorhanden sind.

Am Ende eines Durchlaufs für alle Einfallswinkel wird das Residuum in Form des gewichteten χ^2 -Wertes berechnet und die Schleife von vorn gestartet. Als Abbruchbedingung werden die χ^2 -Werte von zwei aufeinanderfolgenden Schleifendurchläufen miteinander verglichen. Unterscheiden sich diese um weniger als 5% voneinander wird der sequentielle Optimierungsalgorithmus abgebrochen.

Durch diese Vorgehensweise wird beim Optimieren von kleinen Winkeln die lokale Information von Subschichten im oberen Bereich in die Ausgleichsrechnung einbezogen. Werden dann größere Winkel angepasst, können tiefer gelegene Subschichten nur auf Basis der bereits angepassten oberen Subschichten variiert werden.

4.5.3. Beispiel und Diskussion der sequentiellen Optimierung

Die Anpassung mit Hilfe des sequentiellen Quantifizierungsalgorithmus der Fluoreszenzintensitätsverläufe durch Variation eines Elementtiefengradienten in Form eines Schichtstapels erfolgt am Beispiel

einer gemessenen Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht mit einem flachen Gradienten in Abschnitt 6.2. Im folgenden Beispiel wird der sequentielle Algorithmus an berechneten GIXRF-Kurven für einen extrem steilen Gradienten in Form eines Doppelschichtsystems getestet.

Anpassung eines Doppelschichtsystems CuGaSe₂/CuInSe₂

Das Doppelschichtsystem besteht oben aus einer 500 nm dicken CuGaSe₂-Schicht mit einem Cu/III-Verhältnis von 0.85 und unten aus einer 1300 nm dicken CuInSe₂-Schicht mit einem Cu/III-Verhältnis von 0.9. Damit steigt der Cu-Anteil in der Schicht von 22.5 at.% auf 23.4 at.% (siehe Abbildung 4.20).

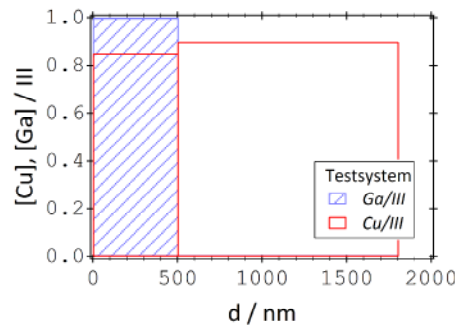


Abbildung 4.20.: Doppelschichtsystem aus einer 500 nm dicken CuGaSe₂-Schicht mit einem Cu/III-Verhältnis von 0.85 und unten aus einer 1300 nm dicken CuInSe₂-Schicht mit einem Cu/III-Verhältnis von 0.9.

Für die Ausgleichsrechnung wurde ein Satz Cu, Ga und In Fluoreszenzintensitäten für Anregungswinkel von 0.2° bis 1° in 0.1°-Schritten und bis 4° in 0.25°-Schritten berechnet. Den berechneten Intensitätswerten wurden zur Simulation einer Messung statistisch gaußverteilte Zufallsfehler hinzugefügt. Als Startwert für den sequentiellen Algorithmus dient das Ergebnis einer Anpassung an einen doppelt-linearen Gradientenverlauf mit dem 3-stufigen Quantifizierungsalgorithmus (Abbildung 4.21a)), mit einem Ergebnis von Cu/III= 0.83 und einem Ga/III-Wert von 0.8 an der Oberfläche und 0.14 am Rückkontakt.

Die weiteren Bilder in Abbildung 4.21b) bis d) zeigen das Ergebnis der Anpassung nach einem vollständigen Durchlaufen aller Winkel. Bereits bei N=1 ist bis zu einer Tiefe von ca. 300 nm das Ga/III-Verhältnis auf 1 angestiegen. Zwischen N=5 und N=20 sind im Vergleich keine signifikanten Veränderungen mehr zu beobachten. Als Ergebnis ist festzustellen, dass nahezu der gesamte Ga-Gehalt an der Oberfläche quantifiziert wird, und bei 500 nm Tiefe in einem Bereich von 150 nm steil absinkt. Eine eindeutiges Zweischichtsystem stellt sich nicht wieder ein. Das ist auch nicht zu erwarten, da zum einen bei der Unterteilung in die 25 nicht-äquidistanten Subschichten keine Subschichtengrenze örtlich mit der Grenze des Zweischichtsystems zusammenfällt.

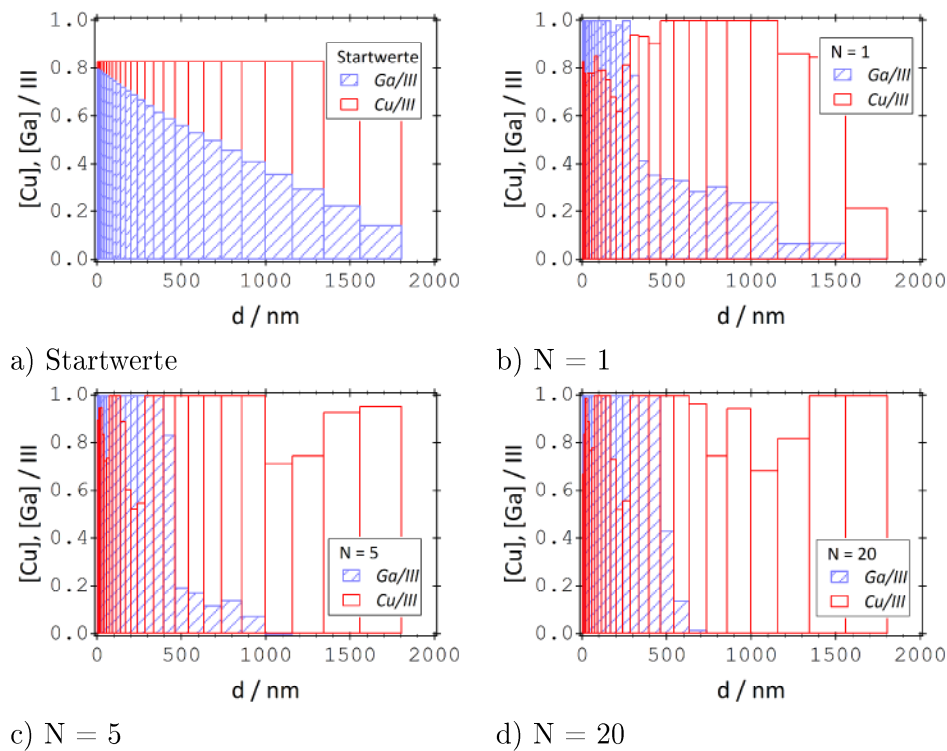


Abbildung 4.21.: a) Start-Schichtsystem als Eingangswert in den sequentiellen Optimierungsalgorithmus. b) bis d) Ergebnisschichtsysteme nach $N=1$, 5 und 20 Durchläufen.

Das Cu/III-Verhältnis zeigt teilweise starke Sprünge in Bezug auf das Subschichtsystem. Im Durchschnitt wird ein Cu/III-Verhältnis von 0.88 quantifiziert. Die Sprünge, die sich durch eine vollkommen freie Anpassungsmöglichkeit der Subschichtquantifizierung im Bereich II der sequentiellen Quantifizierung ausbilden können, bilden das Eingangssystem nur bedingt ab. Weitere Untersuchungen bezüglich anzupassenden Grenzen oder einer anderen Aufteilung sollten hier folgen.

Diskussion des sequentiellen Optimierungsansatzes für die Anpassung des gewählten Doppelschichtsystems

Die Unterteilung der zu quantifizierenden Probe mit einem Elementgradienten in einen Schichtstapel aus unterschiedlich dicken Subschichten ist ein elementares Element, das die Einführung eines Schwellenwertbeitrages ermöglicht. Dabei haben die Anzahl der Subschichten, die Verteilung der Subschichtdicken (hier durch den Streckungsfaktor manipulierbar) und der Streckungseinfluss des Schwellenwertes einen Einfluss auf das Quantifizierungsergebnis. Um den sequentiellen Quantifizierungsalgorithmus zu einem robusten Quantifizierungswerkzeug für Elementtiefengradienten zu machen, müssen noch verschiedene Einflussfaktoren eingehend untersucht werden:

- der Einfluss der Zerlegung der Probe in einen Schichtstapel, mit Augenmerk auf Anzahl, Streckungsfaktor und Schwellenwertbeitrag,
- das Konvergenzverhalten des sequentiellen Algorithmus,
- der Einfluss des effektiven Raumwinkels der Detektion.

Ausblick

Folgende Vorschläge für Erweiterungsmöglichkeiten ergeben sich aus dem sequentiellen Optimierungsansatz: Von experimenteller Seite ist es wünschenswert, die Anzahl der gemessenen Winkel zu begrenzen. Dabei liegt es nahe, entsprechend einer nicht-äquidistanten Verteilung der Subschichtdicken auch die zu messenden Winkel entsprechend den experimentellen Erfordernissen mit variablen Abständen voneinander einzustellen. (siehe Abbildung 4.22).

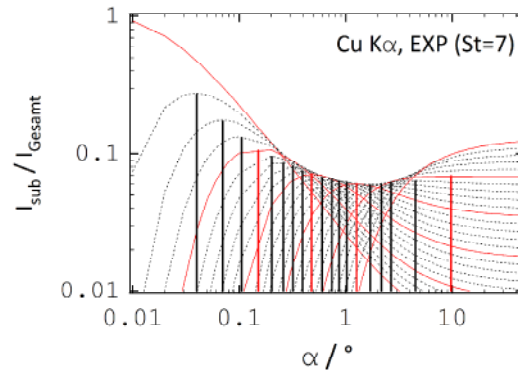


Abbildung 4.22.: Veranschaulichung sequentieller Quantifizierungsalgorithmus.

Dabei ist zu beachten, dass die Fluoreszenzbeiträge der verschiedenen Linien abhängig von der Fluoreszenzenergie und der Matrix und dementsprechend von der Veränderung des Massenabsorptionskoeffizienten mit einem Tiefengradienten für jede Fluoreszenzlinie zu einem anderen Informationstiefenverhalten und entsprechend auch zu einem anderen Bild einer optimalen Verteilung der Unterschichtdicken führt. Zur Verbesserung der Konvergenz sollten verschiedene Parametergrenzen eingeführt werden. Dabei erscheint es sinnvoll, hier eine Verknüpfung der Ergebnisse der angrenzenden Subschichten untereinander oder eine Beschränkung der Schrittweite in einer Anpassungsschleife einzuführen. Eventuell ist auch eine gleichzeitige Anpassung von mehreren Schichten sinnvoll, die alle über einen bestimmten Schwellwertbeitrag liegen. Dabei muss die Größe des Schwellwertbeitrages an die entsprechende Fragestellung genauso wie die Unterteilung in Subschichten und deren Schichtdickenverteilung angepasst werden. Das führt auch zur Fragestellung der Eindeutigkeit, und des Rahmens der Genauigkeit, in dem einzelne Messwerte liegen müssen. Weiterhin kann der Einfluss des effektiven Raumwinkels der Detektion minimiert werden, in dem im Algorithmus von absoluten Fluoreszenzintensitäten zu Intensitätsverhältnissen übergegangen wird. Wie in Abschnitt 5.3 gezeigt, hat der Offsetwinkel, die Strahlbreite und der Abstand zwischen Probe und Detektor auf unterschiedlich ausgedehnte winkelabhängige Wirkungsbereiche Einfluss auf die Unsicherheiten der detektierten Zählraten. Der Verlauf dieser Unsicherheit könnte sich bei einer sequentiellen Anpassung auf den Verlauf des bestimmten Gradienten auswirken.

Zusammenfassung

Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichten mit Schichtdicken um 2 µm sind prinzipiell geeignet, um mit einer Anregungsenergie von 11 keV den Elementgradienten mit GIXRF untersuchen zu können. Der Winkelbereich von 0° bis ca. 2.5° ist besonders sensitiv für eine GIXRF-Untersuchung der Ga zu In-Elementgradienten, wie der Verlauf der Informationstiefen für die Cu Kα, Ga Kα und die In Lα-Linie zeigt. Für die Cu-Verarmung an der Oberfläche zeigt sich, dass prinzipiell eine theoretische Unterscheidbarkeit der verschiedenen Cu-Verarmungen möglich ist. Dabei ist der Winkelbereich von 0° bis 0.3° von besonderem Interesse um sehr flache Cu-Verarmungen nachweisen zu können. Für diesen

Winkelbereich sind aus experimenteller Sicht weitere Untersuchungen bezüglich erhöhter Streuanteile durchzuführen, die in dieser Arbeit nicht umgesetzt sind.

Für die Ga zu In-Elementtiefergradienten wird anhand von Vorwärtsrechnungen und auch Testmessungen in Abschnitt 4.3.1 in Bezug auf sehr ähnliche Gradienten gezeigt, dass diese Gradienten im Bereich des streifenden Einfalls voneinander unterschieden werden können. Ein eingeführtes Modell für einen doppelt linearen Ga-Gradienten mit 6 Parametern bildet die Grundlage für ein dreistufigen Quantifizierungsalgorithmus, mit dem in einer globalen Ausgleichsrechnung die gemessenen und berechneten Fluoreszenzintensitäten anpasst werden und ein doppelt-linearer Ga zu In-Elementtiefergradienten bestimmt wird. Der sequentielle Optimierungsansatz liefert einen vielversprechenden Ansatz zur Quantifizierung von Elementtiefergradienten.

5. Experimenteller Aufbau und Datenanalyse

Die Röntgenfluoreszenzmessungen zur zerstörungsfreien Analyse der Elementtiefengradienten in Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichten wurden in einem experimentellen Aufbau mit monochromatischer Synchrotronstrahlung als Anregungsquelle und einem energiedispersivem Detektionssystem durchgeführt. Die Messungen fanden am Kristallmonochromator-Strahlrohr (KMC-Strahlrohr, [57, 58]) der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) statt. Das Strahlrohr befindet sich am Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung BESSY II. Die Messungen und die Datenanalyse wurden durch die Arbeitsgruppe Röntgen- und Infrarotspektrometrie der PTB begleitet, die den Messaufbau für GIXRF-Messungen entwickelt hat und die Datenanalyse der Spektren ermöglichte.

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels werden zur Einführung des experimentellen Aufbaus die wichtigsten Eigenschaften und Komponenten des Strahlrohrs und der Messkammer beschrieben, sowie die instrumentellen Voraussetzungen für eine referenzprobenfreie Quantifizierung eingeführt. Im zweiten Teil wird beschrieben, wie anregungsseitig der einfallende Photonenfluss und detektionsseitig die effektive Fluoreszenzintensität der detektierten Fluoreszenzlinien bestimmt wird. Die konkrete Umsetzung der Datenanalyse, d.h. die Anpassung und Durchführung der Entfaltung der aufgenommenen Spektren wird im dritten Abschnitt beschrieben.

5.1. Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 5.1 in einer schematischen Aufsichtsskizze mit den wichtigsten Komponenten dargestellt. Die Messungen wurden am KMC-Strahlrohr der PTB bei BESSY II durchgeführt. Die Strahlbreite in horizontaler und vertikaler Richtung ist durch dem Monochromator nachgeschaltete Blenden gegeben, wobei die horizontale Strahlbreite den einfallswinkelabhängigen Footprint¹ definiert (siehe Abschnitt 5.1.1). Durch eine dünne Diode im Strahlengang des Strahlrohrs wird die Strahlintensität der anregenden Strahlung während der Messung detektiert. Durch eine Messung des Diodenstroms der dünnen Diode im Verhältnis zu einer kalibrierten Diode kann die absolute Strahlungsleistung bzw. die Anzahl der einfallenden Photonen bestimmt werden (siehe Abschnitt 3.4.1). Die Proben sind in einer Vakuumkammer eingebaut die eine Justage der Probenoberfläche parallel zum Strahl und eine Positionierung des Messflecks auf der Oberfläche erlaubt. Die Messkammer, an der ein energiedispersiver kalibrierter Detektor (siehe Abschnitt 3.4.2) angebracht ist, kann durch einen flexiblen Balg mit der Probe zusammen bis zu einem maximalen Winkel von 5° zum einfallenden Strahl rotiert werden. Der Detektionswinkel der Fluoreszenzstrahlung von der Probe liegt damit immer bei 90°. Wird die Probe aus dem Strahl gefahren, können verschiedene Dioden, die z.T. kalibriert sind, auf einem Diodenarm in den Strahlengang für Justagezwecke oder zur Bestimmung des einfallenden Photonenflusses gefahren werden.

5.1.1. KMC-Strahlrohr der PTB bei BESSY II

Das verwendete Strahlrohr der PTB bei BESSY II, dass für die Messungen verwendet wurde, ist ein Vier-Kristall-Monochromator-Strahlrohr hinter dem Dipolmagneten D71[57, 58]. Durch vier InSb(111)-Kristalle, bzw. durch vier Si(111)- Kristalle wird in einem Energiebereich von ca. 1.7 keV bis ca. 10

¹Die Projektion der Strahls auf der Probenoberfläche.

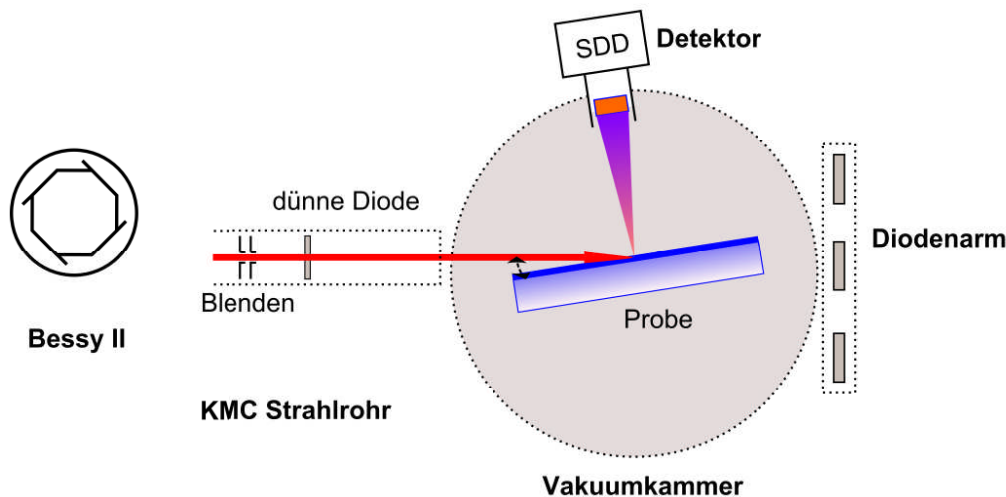


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für die durchgeführten GIXRF-Messungen unter verschiedenen Einfallswinkeln.

keV das Synchrotronlicht monochromatisiert. Mit einer Energieauflösung $\frac{\Delta E}{E}$ von $4 \cdot 10^3$ bis über $12 \cdot 10^3$ kann über fast den gesamten Energiebereich ein Photonenfluss von über 10^{10} s^{-1} zur Verfügung gestellt werden. Um die Cu(In,Ga)Se_2 -Absorberschichten über der Ga K-Kante anzuregen, wurde für die Messungen selbst das Strahlrohr leicht außerhalb seines spezifizierten Energiebereiches bei einer Energie von 11 keV betrieben. Dadurch können im gemessenen Spektrum der elastische und der inelastische Streupeak der Anregungsenergie von der Ga $K\beta$ -Linie bei 10.3 keV gut unterschieden werden. Mit einem Photonenfluss von $5 \cdot 10^7$ bis ca. $1 \cdot 10^8$ Photonen pro Sekunde wird für die Messungen eine ausreichende Anregungsintensität zur Verfügung gestellt.

Die dünne Diode im Strahlengang vor der Experimentierkammer ermöglicht eine Überwachung und Detektion des anregenden Strahlungsflusses. Durch eine Referenzmessung des Stroms an der dünnen Diode zu einer kalibrierten Diode, dessen spektrale Empfindlichkeit durch die PTB bestimmt wurde, kann die absolute Anzahl der einfallenden Photonen während der Messung bestimmt werden. Im Prinzip wäre auch eine Normierung auf den Ringstrom im Speicherring möglich. Durch Schwankungen in der Temperatur für die Monochromatorkristalle kann es auch zu Schwankungen im Photonenfluss kommen, da der Fluss sehr empfindlich auf die Verkipfung der Kristallpaare ist. Dieser Effekt wird durch Normierung auf die dünne Diode hinter dem Monochromator ausgeglichen.

5.1.1.1. Bestimmung des Strahlprofils

Die Ausdehnung des Anregungsstrahls kann durch verschiedene Blendenpaare und fokussierende Spiegel manipuliert werden. Zwei Blendenpaare hinter dem Monochromator bestimmen die letztendliche Ausdehnung des Strahlprofils in horizontaler und vertikaler Richtung. Für die Messungen wurden Strahlbreiten von ca. $80 \text{ }\mu\text{m}$ bis $100 \text{ }\mu\text{m}$ FWHM² in vertikaler Richtung und $200 \text{ }\mu\text{m}$ bis $300 \text{ }\mu\text{m}$ FWHM in horizontaler Richtung verwendet. Die Ausdehnung des Strahls in horizontaler Richtung und auch der Verlauf der Strahlintensität über seine Breite haben als instrumentelle Größen einen großen Einfluss auf den beleuchteten Anteil der Oberfläche (siehe Abschnitt 5.1.1.2) und damit auch auf den Raumwinkel der Detektion (siehe Abschnitt 5.3).

Die Messung der Strahlbreite, bzw. des Intensitätsprofils des anregenden Strahls erfolgt über eine schrittweise Abschattung mit einer scharfen Kante vor einer Diode. Dabei wird der Strom der durch

²Halbwertsbreite Full Width Half Maximum (FWHM). Der Zusammenhang mit der Standardabweichung σ der Normalverteilung lautet: $FWHM = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma \approx 2.355\sigma$.

den Strahl vollständig beleuchteten Photodiode aufgezeichnet (siehe Abbildung 5.2, blauer Graph).

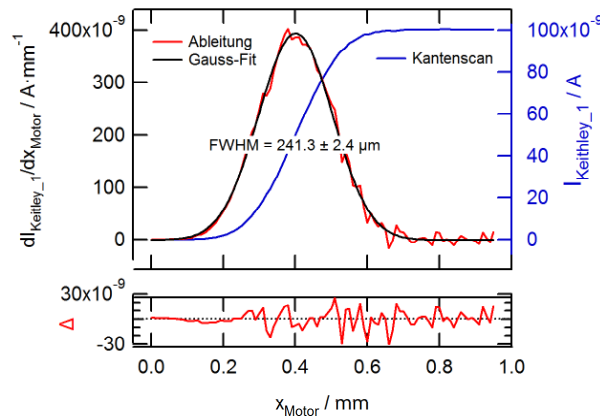


Abbildung 5.2.: Bestimmung eines Strahlprofils. Mit einer scharfen Kante wird der anregende Strahl sukzessive vor einer Diode abgeschattet. (blauer Graph). Die Ableitung nach dem Verfahren der Schrittmotoren (roter Graph) gibt den Verlauf der Intensität des einfallenden Strahls wieder.

Die Ableitung dieses Kantenscans über den Verfahrensweg des Schrittmotors (roter Graph) gibt den Verlauf der Intensität des anregenden Strahls entlang der Verfahrachse der Kante wieder. Wie in Abbildung 5.2 gezeigt, kann dieses Intensitätsprofil sehr gut durch eine Gaußverteilung des Strahlquerschnitts beschrieben werden. Die durch einen Fit mit einer Gaußkurve bestimmte Strahlbreite wird als Eingangsparameter für die Berechnung des effektiven Raumwinkels der Detektion weiter genutzt (siehe Abschnitt 5.3). Dabei wird der in dem Fit angegebene Fitfehler als Unsicherheit für die Strahlbreite angenommen.

5.1.1.2. Auswirkung der Strahlbreite auf die Messfleckgröße auf der Probe

Die horizontale Ausdehnung des Anregungsstrahls bestimmt den Footprint auf der Probenoberfläche, d.h. die Größe der ausgeleuchteten Oberfläche. Durch die Verkippung der Probenoberfläche zum Strahl kommt es zu einer Projektion des anregenden Strahls auf die Probenoberfläche in Abhängigkeit vom Einfallswinkel α gemäß

$$x_{\text{Footprint}} = \frac{x_{\text{Breite}}}{\sin \alpha}.$$

Im Bereich von 0° bis 10° kommt es daher zu einer erheblichen Vervielfachung der Messfleckgröße im Vergleich zur FWHM des anregenden Strahls (siehe Abbildung 5.3). Der angeregte Bereich auf der Probe hat die bei kleinen Winkeln zunehmend die Form eines Streifens.

In der Abbildung 5.3 ist für zwei typische verschiedene Strahlbreiten von $200 \mu\text{m}$ und $250 \mu\text{m}$ FWHM die Länge des Footprints für einen Anregungswinkel zwischen 0° und 10° dargestellt. Selbst bei 10° ist die Projektion auf der Probenoberfläche noch ca. fünffach so groß, wie die Strahlbreite. Der Footprint erreicht bei Winkeln unter 2° eine Ausdehnung von über 10 mm . Als waagerechte Markierung ist die Größe des Gesichtsfeldes des Detektors für einen bei den Messungen typischen Abstand von 5 mm von der Probenoberfläche gekennzeichnet. D.h. der Detektor “sieht” keinen einzelnen Messfleck sondern einen Streifen. Da die Intensität des Anregungsstrahls über den Strahlquerschnitt nicht konstant ist (siehe Abschnitt 5.1.1.1), ist dieser Effekt des ausgedehnten Footprints bei der Bestimmung des Raumwinkels der Detektion zu beachten. Die Auswirkungen der Strahlbreite als

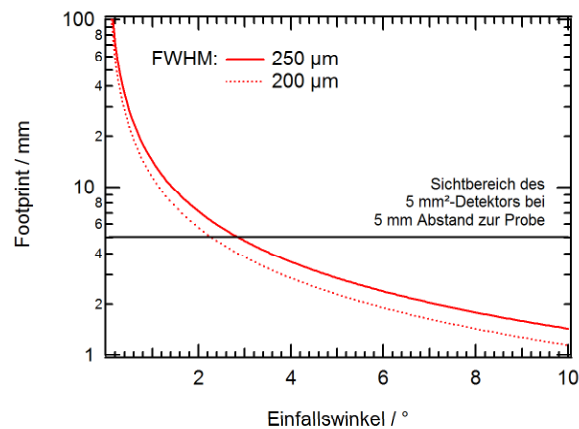


Abbildung 5.3.: Durch eine Verkipfung der Oberfläche im Anregungsstrahl kommt es zu einer Projektion der Strahlbreite auf die Probenoberfläche. Die Ausdehnung des Footprint wird dabei kleiner als der Sichtbereich des Detektors, was bei der Bestimmung des effektiven Raumwinkels der Detektion berücksichtigt werden muss.

instrumenteller Faktor auf den Raumwinkel der Detektion sowie die Einflussgrößen von Abstand zwischen Probenoberfläche und Detektor und einen möglichen Fehlbestimmung des Nullwinkels bei der Probenjustage sind in Abschnitt 5.3 ausführlich behandelt.

Für die Bestimmung eines Tiefengradienten in einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Dünnschicht bedeutet die winkelabhängigen Größe des anregenden Messflecks eine Beschränkung der Ortsauflösung und einen ungleichmäßigen Einfluss einer möglichen Inhomogenität eines Gradienten über den Einfallswinkel. Die Informationstiefe einer ca. $2\text{ }\mu\text{m}$ dicken $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht entspricht bei einem Winkel von 1.5° ungefähr ihrer Schichtdicke (siehe Abschnitt 4.1.2). Damit kann als Ortsauflösung in der Dimension des auffächernden Footprints in erster Näherung die Größe des Gesichtsfeldes des Detektors angenommen werden. In Bezug auf die Quantifizierung einer Zusammensetzung für den Gradienten ist das Ergebnis für Rückkontakt durch die Fluoreszenzintensitäten der beitragenden Elemente aus einem kleineren angeregten Oberflächenbereich bestimmt, während das Ergebnis für den Frontkontakt durch die detektierte Fluoreszenzintensität aus einem deutlich größeren Oberflächenbereich bestimmt ist.

5.1.2. Messkammer

Die Proben wurden für die Messungen in eine Vakuumkammer mit einem Druck unterhalb $1 \cdot 10^{-6}$ mbar mit Hilfe eines Probenhalters eingebaut, wodurch zusätzliche Absorptionseffekte während des Weges der Fluoreszenzstrahlung durch die Atmosphäre verhindert werden. Zur Minimierung von elastischen und inelastischen Streuanteilen im Spektrum wird die Probe senkrecht zur Ringebene in die Messkammer eingebaut. Verschiedene Schrittmotoren ermöglichen eine Positionierung der Probenoberfläche in der Kammer, die zusätzlich bzw. mit der Probe waagrecht zur Ringebene positioniert werden kann. Die Verkipfung der Probenoberfläche zum einfallenden Anregungsstrahl wird durch eine Rotation der Kammer gemeinsam mit der Probe durchgeführt. Die Kammer kann dabei bis zu einem Winkel von 5° rotiert werden. Der Detektor ist fest an die Kammer senkrecht zur Probenoberfläche angeflanscht und dreht sich damit bei der Rotation gleichermaßen mit, so dass der Detektionswinkel zur Probenoberfläche immer 90° beträgt. Weiterhin ist der Detektor über einen flexiblen Balg mit einer Mikrometerschraube an der Kammer befestigt, wodurch ein variabler Abstand zwischen Probenoberfläche und Detektor eingestellt werden kann. Der Abstand zwischen Probenoberfläche und Detektor wird analog zur Strahlprofilbestimmung (siehe Abschnitt 5.1.1.1) durch eine Abschattungs-

messung ermittelt. Der Abstand zwischen den Intensitätsmaxima bei der Ableitung des Kantenscans bestimmt den Abstand zwischen Probe und Detektor.

Bei der Justage einer neu eingebauten Probe ist darauf zu achten, wie groß der Offsetwinkel ist, bei dem die Probenoberfläche parallel zum einfallenden Strahl ausgerichtet ist und, dass die Rotationsachse so im Strahl steht, dass der angeregte Bereich auf der Probenoberfläche sich mittig im Gesichtsfeld des Detektors befindet. Die Messkammer selbst wird zum Anfang jeder Messzeit so zur Beamline positioniert, dass der Strahl durch den Eintrittsflansch mittig durch die Rotationsachse der Kammer bis zum Diodenarm im hinteren Teil der Kammer verläuft.

5.2. Spektrenentfaltung

Für die Entfaltung der gemessenen GIXRF-Spektren stehen verschiedene Funktionen in einer IDL-Umgebung zur Verfügung, die durch Skripte und weitere Funktionen angepasst werden können. Zentrales Element bei der Auswertung der Spektren ist die Verwendung von Detektorresponsefunktionen, die das Ansprechverhalten der verwendeten SDD's für einzelne Photonenenergien charakterisieren. Durch eine Modellierung eines physikalischen Untergrundes und der Kenntnis der Effizienz des Detektors kann damit die Anzahl der einfallenden Fluoreszenzphotonen bestimmt werden, die wiederum eine Voraussetzung für eine referenzprobenfreie Röntgenfluoreszenzanalyse ist.

5.2.1. Übersicht der Fluoreszenzlinien im Spektrum einer Cu(In,Ga)Se₂-probe

In Abbildung 5.4 ist ein typisches Spektrum für die Messungen an einer Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht dargestellt, das bei einer Anregungsenergie von 11 keV aufgenommen wurde.

In energetisch aufsteigender Reihenfolge sind folgende Linien bzw. Liniengruppen im Spektrum zu identifizieren:

- Der erste Peak im Spektrum der sogenannte Nullpeak ist reserviert für die Detektorelektronik als Messzeitanzeige. Jedes Count im Nullpeak entspricht einer 1/1000 s Messzeit und wird bei der Spektrenauswertung verwendet, um die Dauer der Spektrenaufnahme anzugeben.
- Im niederenergetischen Bereich (bis ca. 1.6 keV) befinden sich die L-Linien für Cu, Ga und Se. Es folgen Substratsignale mit Si K bei 1.74 keV und Mo L und 2.29 keV.
- Das In L Spektrum aus der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht ist mit dem Ca K-Substratsignal im Bereich von 2.7 keV bis 4.3 keV überlagert.
- Es folgen zwei sehr kleine Peaks bei ca. 5.41 keV und 5.95 keV, die energetisch Cr K α und Cr K β zugeordnet werden können.
- Die Peaks bei ca. 6.38 keV, 7.06 keV und 7.47 keV entsprechen energetisch der Lage von Fe K α (6.40 keV) Fe K β (7.06 keV) und Ni K α (7.48 keV). Weiterhin treten bei 7.30 keV und 7.51 keV die Escape-Linien von Cu K α und Ga K α auf.
- Die Fluoreszenzlinien mit den höchsten Zählraten im Spektrum sind die Cu K α - (8.04 keV) und Ga K α - (9.24 keV) Fluoreszenzlinien. Die zugehörigen Cu K β und Ga K β -Linien liegen bei 8.90 keV und 10.26 keV.
- Bei 11.0 keV befindet sich der elastische Streupeak der anregenden Strahlung.
- Die Beiträge im abgebildeten Spektrum über 11 keV sind Pile-up-Signale (siehe Abschnitt 3.4.2), die bei der Entfaltung des Spektrums vernachlässigt werden können.

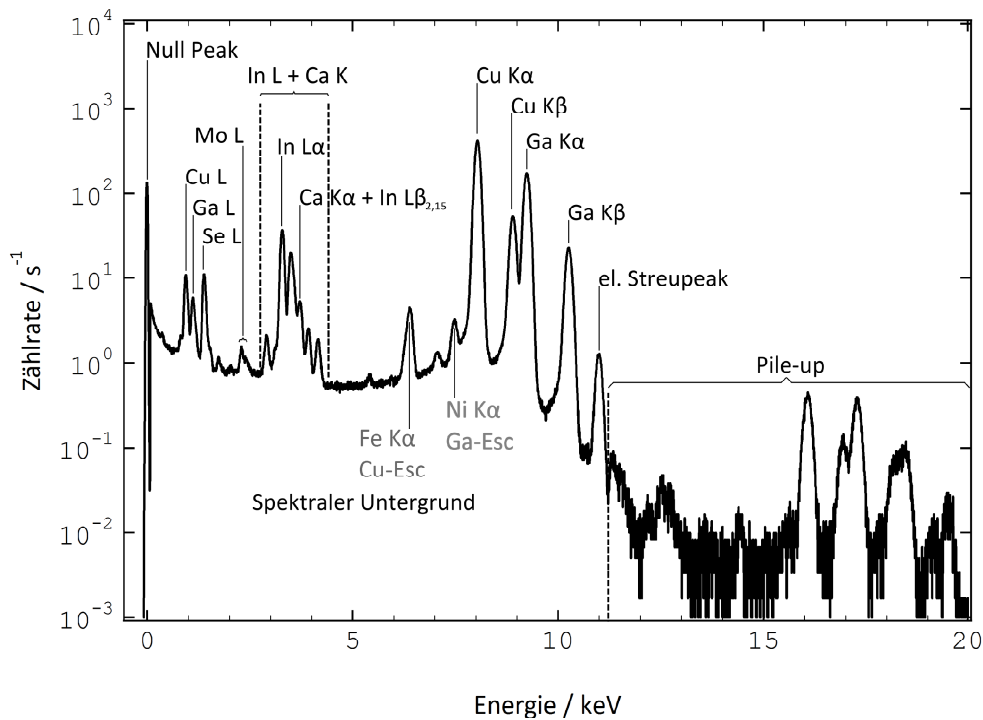


Abbildung 5.4.: Typisches gemessenes Spektrum einer Cu(In,Ga)Se_2 -Dünnschicht, das bei einer Anregungsenergie von 11 keV und einem Anregungswinkel von 2.5° aufgenommen wurde. Die wichtigsten Linien aus der Absorberschicht mit den Elementen Cu, In, Ga und Se, und dem Substrat mit den Elementen Si, Mo und Ca sind gekennzeichnet.

Die Peaks im Spektrum, die den Fluoreszenzlinien von Cr, Fe und Ni zugeordnet werden können, stammen nicht aus der Probe. Zwar besteht ein geringer Anteil der Glasmatrix aus Fe_2O_3 (weniger als 0.5 g.%), dieser Anteil reicht aber nicht aus, um die Intensität der Fe-Linien zu erklären. Um ausschließen zu können, dass es sich tatsächlich um eine Metall-Kontamination der Probe handelt, wurde eine Abstandsvariation zwischen Probe und Detektor durchgeführt. Dadurch verändert sich der effektive Raumwinkel der Detektion und damit die Intensität der in den Detektor einfallenden Fluoreszenzphotonen, die zu möglichen Sekundäranregungen der Elemente des metallischen Strahlkollimators des Detektors führen können. In Abbildung 5.5 a) und b) sind zwei Spektren abgebildet, bei denen der Abstand von der Probenoberfläche zum Detektor von 5.49 mm auf 14.49 mm erhöht wurde. In der Abbildung ist die detektierte Zählrate auf den effektiven Raumwinkel normiert. Durch den veränderten Abstand wird der effektive Raumwinkel von 0.0233 sr auf 0.0118 sr verringert, wodurch die Anzahl der auftreffenden Photonen in etwa halbiert wird.

Während sich die Fluoreszenzlinien aus der Probe nicht unterscheiden, treten zwei markante Abweichungen auf. Das Pile-up-Signal ist deutlich geringer, da der Pile-Up-Prozess ein rein statistischer Prozess ist und mit der detektierten Zählrate quadratisch korreliert. Weiterhin sind die raumwinkel-normierten Zählraten der Fe $K\alpha$ - und $K\beta$ -Linien bei dem Spektrum mit größerem Abstand geringer, d.h. sie weisen eine inverse Abhängigkeit zur Gesamtzählrate am Detektor auf und die Vermutung liegt nahe, dass es sich eventuell um einen sekundären Anregungsprozess durch die Fluoreszenzphotonen von der Probe an metallischen Detektorbauteilen handelt. Eine mögliche Veränderung der Ni- und Cr-Fluoreszenzlinienzählraten ist nicht direkt abzulesen. Zum Teil reicht die Statistik nicht aus, zum Teil kann aber auch der Einfluss der Escape-Linie von Ga $K\alpha$ nicht genau angegeben werden, da der erhebliche Anteil an spektralem Untergrund zu einer energetischen Verzerrung der Lage des

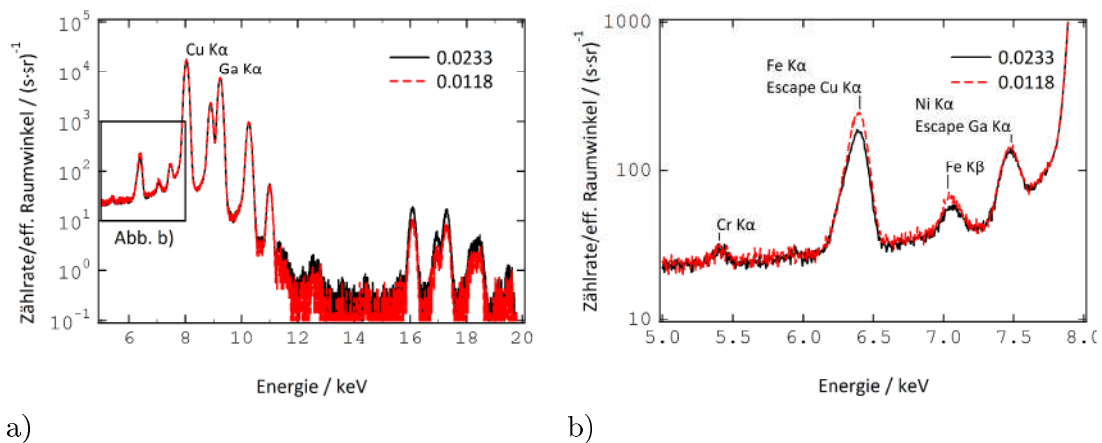


Abbildung 5.5.: a) Vergleichende Messung einer Abstandsvariation zwischen Probe und Detektor einer Cu(In,Ga)Se₂-Probe bei 11 keV Anregungsenergie. b) Der Bereich aus a) zwischen 5 keV und 8 keV ist vergrößert dargestellt.

Escape-Peaks im Spektrum führen kann.

5.2.2. Prinzip der Spektrenentfaltung

Bei der Spektralanalyse werden die Spektren mit einem Satz von Responsefunktionen für die einzelnen Fluoreszenzlinien und einem physikalischen Modell für den spektralen Untergrund entfaltet [17]. Eine Matrix, deren Zeilen aus den Responsefunktionen der anzupassenden Fluoreszenzlinien besteht, wird in einer Ausgleichsrechnung (IDL-Funktion) an das aufgenommene Spektrum angepasst. Jede Responsefunktion hat dabei einen Flächeninhalt von 1 und entspricht einem detektierten Ereignis. Der Ergebnisvektor entspricht der Anzahl der detektierten Ereignisse bzw. der detektierten Zählrate der entsprechenden Fluoreszenzlinie. In den folgenden Unterabschnitten wird die Entfaltung des Spektrums exemplarisch in mehreren Schritten erläutert. Zunächst wird das Ergebnis der Entfaltung nur unter Berücksichtigung der Responselinien für die Fluoreszenzlinien dargestellt (a). Im nächsten Schritt b) wird die Entfaltung unter Ergänzung von zusätzlichen Anteilen des spektralen Untergrundes gezeigt, um das übliche Verfahren bei der Entfaltung zu veranschaulichen. Es stellte sich heraus, dass die Responsefunktionen für den verwendeten Detektor nicht ausreichend sind, und sich durch eine unvollständige Ladungssammlung der Shelf-Anteil signifikant erhöht (siehe Abbildung 5.8). Dadurch wurde eine zusätzliche Anpassung der Responsefunktion vorgenommen, die im dritten Schritt c) erläutert wird.

a)

Abbildung 5.6 zeigt zur Veranschaulichung das Ergebnis (gestrichelter Graph) einer Entfaltung die nur Response-Linien berücksichtigt. Zusätzlich zum Fitergebnis sind in Abbildung 5.6 exemplarisch die angepasste Responsefunktion der Cu Kα-Linie und des In L-Multipletts (siehe Abschnitt 5.2.4.2) in grau abgebildet. Es wird deutlich, dass der vor allem durch das Shelf berücksichtigte spektrale Untergrund nicht ausreicht, um den tatsächlichen Untergrund im Spektrum anzupassen.

5.2.3. Untergrundanpassung

Der in den aufgenommenen Spektren vorhandene spektrale Untergrund kann nicht allein durch den Shelf-Anteil in den Responsefunktionen der Fluoreszenzlinien angepasst werden. Zusätzliche Effek-

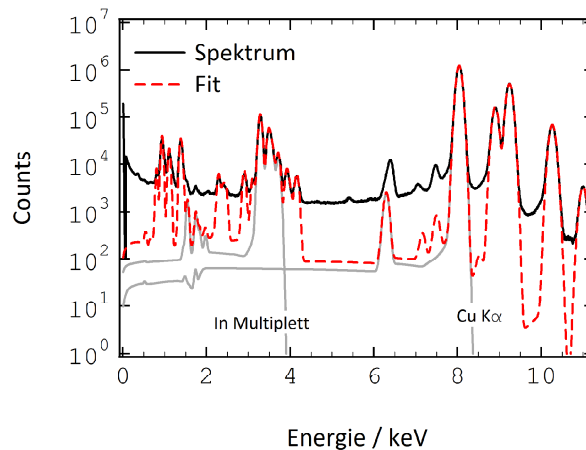


Abbildung 5.6.: Entfaltung des Spektrums (schwarz) aus Abbildung 5.4 unter ausschließlicher Berücksichtigung von Responsefunktionen der Fluoreszenzlinien aus der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht und dem Substrat (gestrichelt). Zur Veranschaulichung sind die Responsefunktion der Cu K α -Linie und des zusammengefassten Responsefunktion für das In L-Multiplett (grau) dargestellt.

te, wie Bremsstrahlung der auftretenden Photoelektronen oder resonante Ramananregung durch die einfallenden Photonen in der Probe können auftreten. Die Photoelektronen selbst, die die Probe verlassen, werden durch eine Magnetblende am Eintritt durchs Detektorfenster gehindert. Bei einer vollständigen Entfaltung werden zusätzliche Anteile im Spektrum durch Bremsstrahlung und Resonanter Raman-Streuung berücksichtigt. Beide Untergrundverläufe werden in ihrer Form durch Parameter aus dem Probensystem nach [75] modelliert und in der Ausgleichsrechnung in ihrer Höhe dem Untergrund entsprechend angepasst.

b)

Abbildung 5.7 zeigt die Entfaltung eines Cu(In,Ga)Se₂-Spektrums, dass im Vergleich zu a) um einen Bremsstrahlungsuntergrund (BU) und einen Untergrund für resonante Ramanstreuung (RRS) erweitert ist. Der spektrale Untergrund ist im Vergleich zu Abbildung 5.6 in der gleichen Größenordnung wie der Fit an das Spektrum angepasst. Die Anpassung des Untergrundes ist nicht optimal: Unter 2 keV ist der Bremsuntergrund eher zu hoch angepasst. Er überschneidet sich bereits mit Fluoreszenzlinien aus den Cu, Ga und Se - L-Serien. Der spektrale Untergrund der resonanten Ramanstreuung führt ebenfalls zu einer signifikanten Fehlanpassung um 9.5 keV.

Die Entfaltung mit einem physikalischen Modell für den Untergrund ist hier nur exemplarisch aufgeführt. Zum einen sind in den Modellen für den Untergrund nicht alle Sekundären Streu- und Anregungsprozesse z.B. durch Photoelektronen berücksichtigt. Hier besteht in Zukunft noch Forschungsbedarf für weitere Entfaltungsansätze, um alle physikalischen Prozesse qualitativ bezüglich des Verlaufs oder sogar quantitativ zu beschreiben. Zum anderen stellte sich bei dem verwendeten SDD-Detektoren heraus, dass die aus den Kalibriermessungen bestimmte Responsefunktion für den Messbetrieb nicht ausreichend ist (siehe Abbildung 5.8).

5.2.3.1. Ortsaufgelöste Responsefunktion des Detektors

Abbildung 5.8 zeigt eine Untersuchung des ortsaufgelösten Responseverhaltens des verwendeten Detektors durch Reinhardt et al. [84]. Die Untersuchung zeigt für eine Anregungsenergie von 7.48 keV

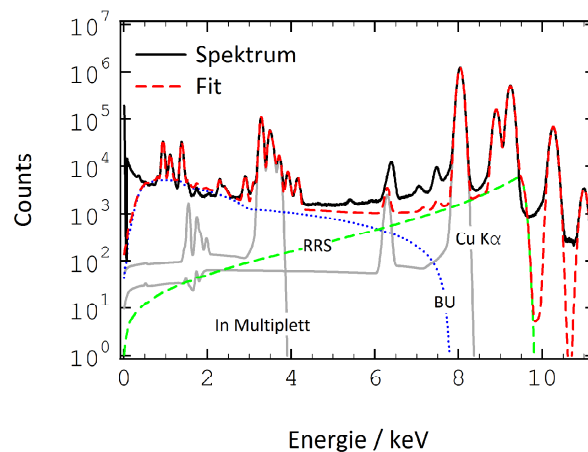


Abbildung 5.7.: Entfaltung des Spektrums (schwarz) aus Abbildung 5.4 unter Berücksichtigung der Responsefunktionen der Fluoreszenzlinien und zwei kontinuierlichen Untergrundanteilen, einem Bremsstrahlungsuntergrund (BU) verursacht durch Photoelektronen aus der Porbe und einem resonanten Ramanstreuuntergrund (RRS) [75].

(Ni $K\alpha$) bei direktem Einfall monochromatisierter Synchrotronstrahlung auf den Detektorchip die Detektorantwort in 500 μm Schrittweiten bei einem Strahldurchmesser von 300 μm x 500 μm . Der äußere Ring symbolisiert die Blende, die direkt auf den Detektorchip aufgebracht ist und damit die aktive Fläche begrenzt. Deutlich erkennbar ist im Randbereich, dass die Responsefunktion ein stark degradiertes Signal-zu-Untergrund-Verhältnis, bzw. einen erhöhten Shelf-Anteil im Vergleich zum mittleren Bereich zeigt. Im Bereich des Spektrums bei Energien kleiner 2 keV kommt es noch zu einem zusätzlichen Anstieg des Untergrunds. Reinhardt et al. konnte zeigen, dass eine gewichtete Responsefunktion aus der orts aufgelösten Messung bei der Entfaltung der Spektren zu einer sehr guten Anpassung des Spektrums durch den Fit von Ni-Partikeln auf einem Si-Wafer kommt.

Der erhöhte Shelf-Anteil im Randbereich ist auf eine schlechtere Sammlung der generierten Ladungsträger zurückzuführen und führt im Randbereich zu einem schlechteren Signal-zu-Untergrundverhältnis. Die gemittelte Responsefunktion hat bei Reinhardt et al. einen um ca. eine Größenordnung erhöhten Shelf-Anteil.

5.2.3.2. Erweiterung des Shelfanteils der Responsefunktion

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Spektren zeigen ebenfalls das veränderte Responseverhalten durch eine schlechte Ladungssammlung im Randbereich des Detektorchips (vgl. Abbildung 5.4 bis 5.7). Deutlich ist die Form des Untergrundanstiegs im Bereich der Cu, Ga und Se L-Linien die aus dem veränderten Responseverhalten aus dem Randbereich des Detektors stammt (vgl. mit Abbildung 5.8). Im Vergleich zu den Responsefunktionen aus dem mittleren Bereich, die auch das Responsemodell bei der Entfaltung bestimmen, ist das Signal-zu-Untergrundverhältnis um mehr als eine Größenordnung verschieden. Der Verlauf im niederenergetischen Bereich lässt vermuten, dass der gesamte Untergrund durch das veränderte Responseverhalten dominiert ist. Da es im Rahmen der Arbeit nicht möglich ist, für die unterschiedlichen Fluoreszenzenenergien und auch unterschiedliche Gesamtzählraten die veränderte Detektorantwortfunktion in einem Modell abzubilden, wird als Näherung ein vereinfachter Ansatz gewählt, bei dem ein zusätzlicher konstanter Shelf-Anteil zur ursprünglichen Responsefunktion addiert wird.

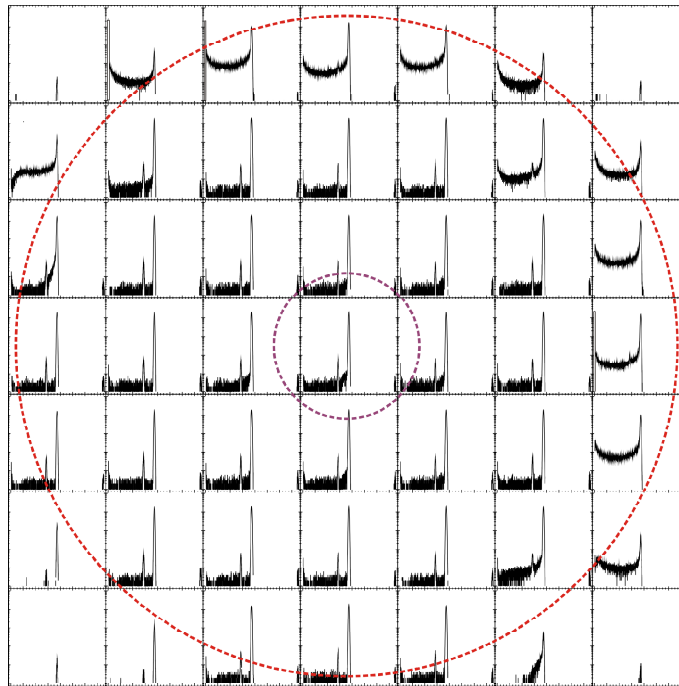


Abbildung 5.8.: Ortsaufgelöste Detektorantwort bei direktem Einfall monochromatischer Anregungsstrahlung für eine Energie von 7.48 keV (entspricht Ni $K\alpha$) (mit freundlicher Genehmigung von F. Reinhardt [84]).

c)

In Abbildung 5.9 ist das Ergebnis der Entfaltung mit erweiterten Responsefunktionen dargestellt. Die Höhe des zusätzlichen konstanten Shelf-Anteil wird durch einen Faktor angepasst, der sich an der maximalen Peakhöhe orientiert und damit das Signal-zu-Untergrundverhältnis direkt berücksichtigt.

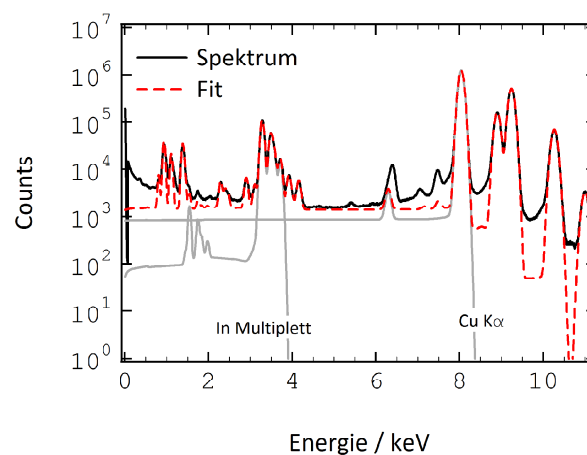


Abbildung 5.9.: Entfaltung des Spektrums (schwarz) aus Abbildung 5.4 unter Berücksichtigung der erweiterten Responsefunktionen mit einem zusätzlichen konstanten Anteil von 0.065 % der maximalen Peakhöhe der Responsefunktion.

Die Größe dieses Verhältnisses wurde an einer Cu/Glas-Probe (siehe Abschnitt 6.1.1) als Verhältnis der Cu $K\alpha$ -Fluoreszenzlinie zum Untergrund des Spektrums im Bereich von 2 keV bis 6 keV be-

stimmt. Die Detektorantwortfunktion ist in dieser Größenordnung über einen weiten Energiebereich des Spektrums annähernd konstant. Durch eine Angleichung an diese Höhe wird der Untergrund im Energiebereich des In L -Spektrums gut angepasst. Ein zusätzlicher spektraler Untergrund durch Bremsstrahlung oder Resonanter Ramanstreuung wird nicht mehr berücksichtigt. Die Höhe des Shelves betrug in der ursprünglichen Responsefunktion ca. 0.0048 % der maximalen Peakhöhe. Der zusätzliche konstante Shelf-Anteil wurde mit einer Höhe von 0.065 % der maximalen Peakhöhe addiert. D.h. das Signal-zu-Untergrundverhältnis wurde um den Faktor 13.5, also etwas über eine Größenordnung angepasst. Bevor die Responsefunktion in der Ausgleichsrechnung der Entfaltung des Spektrums verwendet wird, wird ihr Flächeninhalt wieder auf 1 normiert. D.h. im Ergebnis wird der gesamte zusätzliche spektrale Untergrund durch den zusätzlichen konstanten Shelf-Anteil der Fluoreszenzintensität der Response-Linie zugeschlagen.

Als Ergebnis ist das Spektrum in Abbildung 5.9 im Bereich der In L-Linien durch den Fit gut angepasst. Im Bereich der Cu und Ga K-Linien ist noch das zusätzliche Tailing aus der veränderten Responsefunktion zu beobachten. Für den Energiebereich kleiner 2 keV reicht die Anpassung durch einen zusätzlichen konstanten Shelf-Anteil nicht aus. Hier ist der spektrale Untergrund unter den L-Linien von Cu, Ga und Se nicht ausreichend angepasst. Da die Intensität dieser Linien im Vergleich zum Untergrund relativ klein ist, würden die bestimmten Zählraten in diesem Energiebereich signifikanten Abweichungen zu berechneten Intensitäten zeigen. Für eine zukünftige Integration der Cu, Ga und Se L-Linien in eine Quantifizierung muss eine entsprechend gute Anpassung des spektralen Untergrundes bei der Entfaltung vorliegen.

5.2.3.3. Auswirkung der Shelfanpassung auf die ermittelte Zählrate der quantifizierungsrelevanten Fluoreszenzlinien

Es ist schwierig, eine Unsicherheit für die aus der Entfaltung ermittelten Counts anzugeben, da neben einer vermutlichen Energieabhängigkeit der veränderten Responsefunktion auch eine Zählratenabhängigkeit vorliegen und damit die Unsicherheit für die unterschiedlichen Fluoreszenzlinien und die verschiedenen Messbedingungen variieren kann. Um die Auswirkung dieser Untergrundanpassung auf das Ergebnis der ermittelten detektierten Counts zu veranschaulichen und auch abschätzen zu können, sind in Tabelle 5.1 am Beispiel der Cu K α -Fluoreszenzlinie und dem In L-Multiplett die Ergebnisse aus den verschiedenen Entfaltungsansätzen an ein und demselben Spektrum aufgeführt (Abbildungen 5.6, 5.7 und 5.9). Die Werte sind in detektierten Counts angegeben, die sich aus der Ausgleichsrechnung mit der entsprechenden Responsematrix ergeben.

	Cu K α	In L-Multiplett
a) siehe Abb. 5.6	$3.85 \cdot 10^7$	$4.51 \cdot 10^6$
b) siehe Abb. 5.7	$3.83 \cdot 10^7$	$4.29 \cdot 10^6$
c) siehe Abb. 5.9	$3.98 \cdot 10^7$	$4.31 \cdot 10^6$

Tabelle 5.1.: Auswirkung der Untergrundanpassung am Beispiel der Cu K α -Fluoreszenzlinie und dem In L-Multiplett. In der Tabelle ist das Ergebnis der verschiedenen Entfaltungsansätze a) Abbildung 5.6, b) Abbildung 5.7 und c) Abbildung 5.9 an ein und demselben Spektrum verdeutlicht.

Im Vergleich der Entfaltung nur unter Berücksichtigung von Response-Funktionen (a) zu einer Anpassung des Untergrundes mit einer physikalisch motivierten spektralen Verteilung (b) zeigt sich die Bedeutung in der Anpassung besonders für kleinere Linien, die auf einem erhöhten Untergrund sitzen. Das Ergebnis für das In L-Multiplett weicht um ca. 5 % ab. Durch eine verbesserte Anpassung des Untergrundes über den zusätzlichen konstanten Shelf der Cu- und Ga K - Fluoreszenzlinien (c) verändert sich das Ergebnis des In L-Multipletts im Vergleich zu (b) um ca. 1%. Das Ergebnis für die

Cu-K α -Linie wird durch den zusätzlichen Shelf-Anteil (c) im Vergleich zu (a) und (b) um ca. 3.4 % erhöht. Die möglichen Unsicherheiten, die in der Entfaltung der Spektren gemacht werden, übersteigen damit die Unsicherheiten, die aus der reinen Zählstatistik folgen um Weites. Für eine Reduktion dieser Unsicherheiten ist eine verbesserte Entfaltung mit geeigneten Detektorantwortfunktionen nötig sowie die Berücksichtigung eines möglichen zusätzlichen spektralen Untergrundes durch Bremsstrahlung und möglicher resonanter Ramananregungen.

5.2.3.4. K α zu K β - Fluoreszenzlinienverhältnis

Eine weitere Fragestellung ist, wie der zusätzliche Shelf-Anteil das Verhältnis der Cu K- und Ga K-Fluoreszenzlinien zueinander bzw. der K α -Linie zur K β -Linie verändert. In Abbildung 5.10 ist dazu exemplarisch das Verhältnis der Cu K α -Linie zur Cu K β -Linie für die in Abschnitt 6.1.1 behandelte Cu-Einelementschicht dargestellt. Die beiden roten Graphen kennzeichnen das Verhältnis aus den gemessenen Linien. Die durchgezogene Linie zeigt das Verhältnis für eine Entfaltung mit den Responsefunktionen ohne eine Anpassung des Shelves, die gestrichelte Linie das Verhältnis bei einer Anpassung der Responselinien mit zusätzlichem Shelf-Anteil. Dabei wirkt sich der zugefügte Shelf-Anteil unterschiedlich auf die Fluoreszenzverhältnisse aus. Die beiden roten Kurven weichen um ca. 0.4% voneinander ab. Dies gilt ebenfalls für die Ga K-Linien. Die Ga K-Responsefunktionen ist mit dem gleichen Shelf-Anteil erweitert worden und liegt in einer ähnlichen Größenordnung wie die Cu K β -Linie, d.h. in der Quantifizierung ist durch den zusätzlichen Shelf-Anteil in erster Näherung am Verhältnis von Cu und Ga kein signifikanter Unterschied zu erwarten.

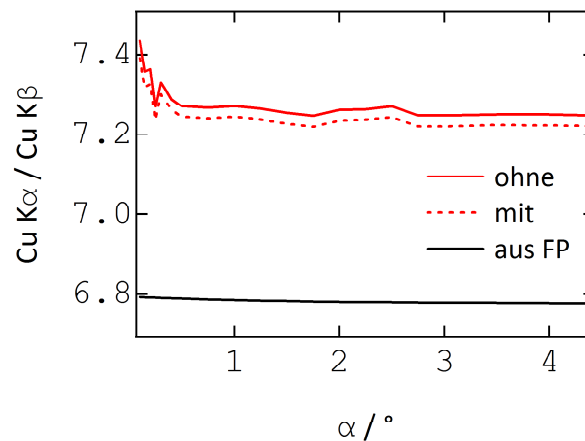


Abbildung 5.10.: Fluoreszenzverhältnis der Cu K α -Linie zur Cu K β -Linie für die in Abschnitt 6.1.1 behandelte Cu-Einelementschicht. Die beiden roten Graphen kennzeichnen das Verhältnis aus den entfaltenen Cu Fluoreszenzlinien (durchgezogen: Entfaltung der Spektren mit Responsefunktionen ohne Shelfanpassung; gestrichelt: Entfaltung mit shelfangepassten Responsefunktionen). Zum Vergleich ist in schwarz der berechnete Verlauf dargestellt.

Zum Vergleich des gemessene Cu K α zu K β -Fluoreszenzintensitätsverhältnisses ist in Abbildung 5.10 noch der fundamentalparameterbasierte berechnete Verlauf des Verhältnisses in Abhängigkeit vom Anregungswinkel in schwarz dargestellt. Die Abweichung zu den gemessenen Werten beträgt hier ca. 6%. Die Ursache für diese Abweichungen kann in der Responseanpassung, einem unzureichend angepasstem Untergrund bei der Entfaltung oder durch nicht hinreichend genaue Fundamentalparameter liegen. Gerade im Hinblick auf den signifikant erhöhten Untergrund durch die verschobene Blende vor dem Detektorchip ist es schwer, eine quantitative Aussage zu den Beiträgen der eben genannten Effekte zu machen. Ebenfalls ist nicht ganz geklärt, inwieweit eine physikalisch korrekte Untergrundmodellierung mit Bremsstrahlung und resonanter Ramananregung für eine Cu-Schicht auf einem

Glas-Substrat verläuft. Ein asymmetrischer Untergrund unter den Cu $K\alpha$ und $K\beta$ -Fluoreszenzlinien kann eine weitere Verschiebung des Verhältnisses der beiden Linien zueinander bewirken.

Ebenfalls fällt bei dem berechneten Fluoreszenzintensitätsverhältnis im Vergleich zu den gemessenen in Abbildung 5.10 auf, dass im Bereich kleiner Winkel unter 0.5° sich das Verhältnis der gemessenen Kurven hin zu größeren Werten verschiebt. Bei ca. 0.3° befindet sich der Winkel der Totalreflexion für Cu bei einer Anregungsenergie von 11 keV, wodurch es zu erhöhten Anteilen in der spekularen Reflexion kommt und die Fluoreszenzintensitäten sehr klein werden. Dieser sollte das Verhältnis der beiden Kurven zueinander aber nicht wesentlich verschieben. Mögliche Ursache ist hier ein Untergrundbeitrag im Spektrum der in annähernd der gleichen Größenordnung wie die Fluoreszenzintensitäten liegt.

Für die spätere Quantifizierung der Cu(In,Ga)Se₂-Schichten werden nur die Cu $K\alpha$ und Ga $K\alpha$ -Linie verwendet. Dementsprechend kann das Verhältnis zu den $K\beta$ -Linien auf folgende Untersuchungen verschoben werden.

5.2.4. Feste Kopplung von Linienintensitäten

Um die Unsicherheiten, die bei der Entfaltung der winkelabhängigen Fluoreszenzintensität auftreten können, zu reduzieren, werden vereinzelt die Responsefunktionen für verschiedene Energielagen vor der Entfaltung fest miteinander gekoppelt. Durch die beschränkte Energieauflösung des Detektors und sich mit dem Einfallswinkel verändernde Untergrundbeiträge führt das bei sehr stark überlappenden Linien im Spektrum zu einem veränderten Verhältnis dieser. Um das durch die Fundamentalparameter vorgegebene physikalische Verhältnis über die Anregungswinkelvariation stabil zu halten werden die Responselinien der entsprechenden Energien für die Lage der Fluoreszenzlinie im Spektrum entsprechend ihrer Verhältnisse miteinander linear kombiniert. In den beiden folgenden Abschnitten werden zwei verschieden umgesetzte Kopplungen gezeigt. Zum einen für die K-Linien, deren Verhältnis aus Datenbankwerten bestimmt wird. Für einige Linien des In L-Spektrums werden experimentelle Werte für die Verhältnisse bestimmt.

5.2.4.1. Anpassung von $K\alpha$ und $K\beta$ durch Datenbankübergangswahrscheinlichkeiten

Die Entfaltung der Spektren mit den K-Linien von Cu, Ga und Ca wurde in Form von zusammengesetzten Responsefunktionen durchgeführt. Die $K\alpha$ und $K\beta$ -Linie wurden dabei jeweils aus den entsprechenden Linien für die unterschiedlichen Übergänge zusammengesetzt. Die Linienverhältnisse wurden entsprechend den Übergangswahrscheinlichkeiten aus der Elam-Datenbank [35] gewählt. $K\alpha$ wurde aus $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ und $K\alpha_3$ zusammengesetzt, $K\beta$ aus $K\beta_1$, $K\beta_3$ und $K\beta_5$. Dadurch verändert sich die effektive Form der Responsefunktionen in Bezug auf Breite und Symmetrie. Dies führt insbesondere bei der Entfaltung der Cu $K\beta$ und Ga $K\alpha$ -Linie, die im Spektrum etwas überlappen, zu einem stabileren Ergebnis. Insbesondere detektorseitig bedingte winkelabhängig variierende Untergrundanteile haben einen geringeren Einfluss auf die Zählrate der $K\beta$ -Linie im Vergleich zu einer Entfaltung mit einzelnen Responsefunktionen.

5.2.4.2. Anpassung des In L-Linienspektrums aus Experimentdaten

Ein weiterer Schritt der im Rahmen dieser Arbeit umgesetzten liniengekoppelten Entfaltung, ist die Zusammenfassung eines Teils des In L-Spektrums zu einer gemeinsamen Responsefunktion. Ziel war es, die In $L\alpha$ -Linie mit weiteren Linien des In-L-Spektrums zu koppeln, so dass sich der Fit gegenüber dem winkelabhängigen, überwiegend von Detektoreffekten herrührenden Untergrund stabilisiert. Dabei wurden nur Linien in die gemeinsame Responsefunktion aufgenommen, deren Photonenenergie unterhalb der L_{III} -Absorptionskante bei einer Energie von 3.73 keV liegen. Dadurch werden mögliche

kleinere Variationen der L_{II} und L_I Sekundäranregungsbedingungen durch gestreute Anregungsstrahlung und Photoelektronen gegenüber der L_{III} -Absorptionskante vermieden. Weiterhin ermöglicht dieses Vorgehen eine verbesserte Entfaltung der Ca $K\alpha$ -Fluoreszenzlinie, die als Substratsignal aus dem Glas mit zunehmendem Winkel dem In L-Spektrum überlagert ist.

Das In L-Spektrum liegt in einem Energiebereich zwischen 2.8 keV und 4.2 keV und enthält einige Linien, die mit der Energieauflösung eines SDD's nicht mehr getrennt werden können. In Abbildung 5.11a) sind die In-L Fluoreszenzlinien mit einem relevanten Intensitätsbeitrag, die in diese Arbeit verwendet wurden, einzeln dargestellt. Bei einer entsprechenden Kopplung der Responselinien wie für die K-Fluoreszenz mit Datenbankverhältnissen der Übergangswahrscheinlichkeiten wird keine geeignete Responsekombination erreicht, die die Spektren entsprechend abbilden. Alternativ werden für die Entfaltung der In L-Spektren in dieser Arbeit experimentell bestimmte Linienvverhältnisse verwendet.

Zu Bestimmung der Linienvverhältnisse wurden drei verschieden dicke In-Sputterschichten mit einer Schichtdicke von ca. 100 nm, 250 nm und 750 nm hergestellt und anregungswinkelabhängige XRF-Messungen durchgeführt (siehe dazu auch Abschnitt 6.1.2). Die Schichten wurden nicht auf Glas, sondern auf Si-Waferstücken der Größe $5 \times 5 \text{ cm}^2$ abgeschieden, um eine Überlagerung mit der Ca $K\alpha$ -Linie aus einem Glassubstrat auszuschließen. Die Lage der Ca $K\alpha$ -Linie im Vergleich zu den In L-Linien ist in den Abbildungen 5.11b) und 5.4 dargestellt. Weiterhin sind die Spektren durch den Untergrund, der durch die Cu K- und Ga K-Linien verursacht wird, unbeeinflusst. Die GIXRF-Messungen wurden ebenfalls bei der für die Cu(In,Ga)Se₂-Messungen typischen Anregungsenergie von 11 keV durchgeführt und die aufgenommenen Spektren mit den Responsefunktionen für die in Abbildung 5.11a) dargestellten In L-Linien entfaltet.

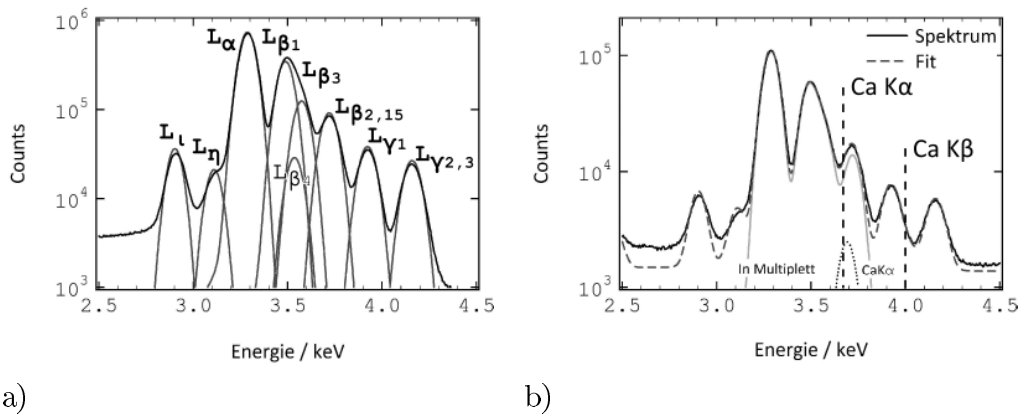


Abbildung 5.11.: a) In L-Spektrum einer In-Einelementschicht (siehe Abschnitt 6.1.2). b) Darstellung des In L-Spektrums einer gemessenen Cu(In,Ga)Se₂-Probe. Das In-L-Spektrum ist mit dem Ca-K-Spektrum aus dem Glas überlagert.

Um die Ca $K\alpha$ -Linie aus dem In L-Spektrum zuverlässig extrahieren zu können, wurden die Responsefunktionen für die In L_{α} , L_{β_1} , L_{β_3} , L_{β_4} und $L_{\beta_{2,15}}$ -Fluoreszenzlinie verwendet (vgl. Abbildung 5.11a) und b)).

In Abbildung 5.12 ist das gemessene Zählratenverhältnis der In L_{β_1} - und der $L_{\beta_{2,15}}$ -Linie zur In L_{α} -Linie für die drei unterschiedlich dicken In-Schichten für den gemessenen Winkelbereich exemplarisch dargestellt. Die Bezeichnung In-A bis -C kennzeichnen dabei die unterschiedlich dicken Proben entsprechend Abschnitt 6.1.2. Für die Bestimmung der Fluoreszenzintensitätsverhältnisse wird für die In L_{α_1} und L_{α_2} nur eine Responsefunktion verwendet, da die energetische Lage beider Linien sich nur um ca. 10 eV unterscheidet [112] und die Intensität der L_{α_2} -Linie um eine Größenordnung geringer ist, als für die L_{α_1} -Linie [35]. Die Verhältnisse der L_{β_3} - und L_{β_4} -Linien weisen ein ähnliches Verhalten wie für die in Abbildung 5.12 dargestellten Verhältnisse der L_{β_1} und $L_{\beta_{2,15}}$ -Linien auf. Als

Ergebnis für experimentell bestimmte Fluoreszenzzählratenverhältnisse für die relevanten In L-Linien wird der Mittelwert aus allen Winkeln zwischen 0.4° und 4° verwendet. Die Ergebnisse sind in 5.2 aufgeführt.

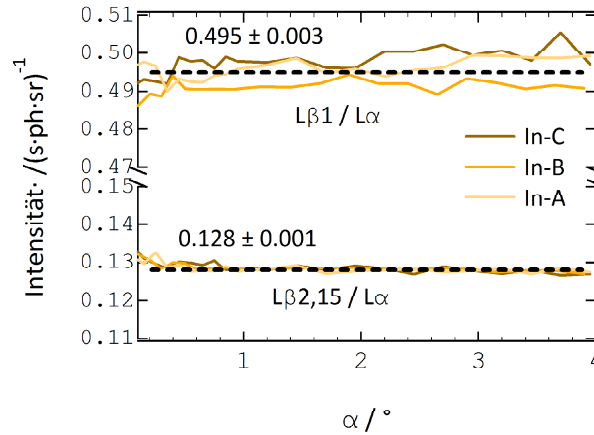


Abbildung 5.12.: Fluoreszenzintensitätsverhältnisse der In $L\beta_1$ - und der $L\beta_{2,15}$ -Linie zur $L\alpha$ -Linie für drei unterschiedlich dicken Einelementsputterproben von In auf einem Si-Wafersubstrat (siehe Abschnitt 6.1.2). Die daraus bestimmten winkelabhängigen Intensitätsverhältnisse werden für ein festes Multiplett der In $L\alpha$, $L\beta_1$, $L\beta_{2,15}$, $L\beta_3$ und $L\beta_4$ der zugehörigen Responsefunktionen verwendet.

Das in Abbildung 5.12 dargestellte $L\beta_1$ zu $L\alpha$ -Verhältnis beträgt für die drei In Sputterschichten im Mittel für alle Winkel 0.495 ± 0.003 . Beide Linien treten ca. 200 eV getrennt voneinander auf und sind im Rahmen der Energieauflösung des Detektor gut voneinander zu trennen. Auf der hochenergetischen Seite ist die $L\beta_1$ -Linie im Rahmen der Auflösung mit der $L\beta_3$ - und der $L\beta_4$ -Linie überlappt. Die Streuung der Fluoreszenzintensitätsverhältnisse der $L\beta_1$ zu $L\alpha$ -Linie für die drei unterschiedlich dicken In-Schichten in Abbildung 5.12 liegt in einem Bereich von ca. 0.49 bis 0.5. Dabei weist das Verhältnis für die In-C-Schicht mit ca. 750 nm Schichtdicke den größten und die In-B-Schicht mit ca. 250 nm den kleinsten Wert auf. Das Verhältnis für die In-C-Schicht mit ca. 100 nm Schichtdicke liegt zwischen diesen beiden Werten. Das Linienvverhältnis variiert demnach nicht systematisch mit der Schichtdicke der In-Sputterproben. Vermutlich führen der physikalische Untergrund und der Überlapp der $L\beta_1$ -Linie mit der $L\beta_3$ - und $L\beta_4$ -Linie bei der Entfaltung zu diesem Effekt.

Das Verhältnis der $L\beta_{2,15}$ -Linie zur $L\alpha$ -Linie weist eine deutlich geringere Streuung der anregungswinkelabhängigen Werte für die drei unterschiedlich dicken In-Schichten auf. Die $L\beta_{2,15}$ -Fluoreszenzlinie liegt im Spektrum zwischen der $L\beta_3$ und $L\gamma_1$ -Linie und ist im Rahmen der Energieauflösung des Detektors gut von den restlichen Linien zu trennen. Bei den verwendeten Glassubstraten überlappt sie mit der Ca $K\alpha$ -Linie. Für Winkel kleiner 1° steigt das Verhältnis leicht an. Dieser Anstieg entspricht nicht einem erwarteten Abfall verursacht durch die unterschiedliche Informationstiefe der $L\beta_{2,15}$ und der $L\alpha$ -Linie. Die Ursache hierfür ist vermutlich ein unzureichend angepasster Untergrund, dessen Einfluss bei kleinen Winkeln ähnlich wie in Abschnitt 5.2.3.4 zunimmt.

Ein winkelabhängiger Einfluss auf das Fluoreszenzintensitätsverhältnis der verwendeten In L-Linien für eine gekoppelte Responsefunktion zur Entfaltung der Spektren wird dementsprechend in dieser Arbeit vernachlässigt und ein gemeinsamer Mittelwert für die Verhältnisse über den Winkelbereich von 0.4° bis 4° und die drei Schichtdicken gebildet. Die in Tabelle 5.2 aufgeführten Unsicherheiten ergeben sich aus der Standardabweichung der verwendeten Messpunkte.

Linienverhältnis	Wert
In $L\beta_1/L\alpha$	0.495 ± 0.003
In $L\beta_4/L\alpha$	0.174 ± 0.001
In $L\beta_3/L\alpha$	0.045 ± 0.005
In $L\beta_{2,15}/L\alpha$	0.128 ± 0.001

Tabelle 5.2.: Verwendete feste Linienverhältnisse für die In L-Entfaltung. Die Verhältnisse wurden an Einelement-Sputterproben unterschiedlicher Schichtdicke durch einfallswinkelabhängige Messungen bestimmt.

5.3. Der effektive Raumwinkel der Detektion

Der Raumwinkel der Detektion ist ein geometrischer Normierungsfaktor, der zur Umrechnung einer gemessenen Zählrate in eine Fluoreszenzintensität, die von einer Probe in alle Raumrichtungen ausgesendet, benötigt wird. Die Kenntnis des Raumwinkels bei einer Messung ist damit ebenfalls eine wesentliche Voraussetzung für eine Quantifizierung. Die Verkippung der Probe im anregenden Strahl, der ein bestimmtes Strahlprofil hat, führt zu einer ungleichmäßigen Ausleuchtung der angeregten Probenoberfläche. Eine orts aufgelöste Berücksichtigung entlang des Footprints des Raumwinkels in Abhängigkeit von der Intensität des Strahlprofils führt zu einem effektiven Raumwinkel der Detektion. Die verschiedenen geometrischen Aspekte wie der Anregungswinkel, die Strahlbreite oder der Abstand zwischen Probenoberfläche und Detektor führen zu unterschiedlich großen Unsicherheitsbeiträgen, die im Folgenden untersucht werden.

5.3.1. Definition und Berechnung

Der Raumwinkel einer Punktquelle, die aus einem Abstand R mit der Fläche A betrachtet wird, ist definiert durch die Fläche, die A in einer Kugeloberfläche entspricht im Verhältnis zum Quadrat des Radius R dieser Kugel, wobei die Punktquelle mit dem Mittelpunkt dieser Kugel identisch ist:

$$\Omega = \frac{A}{R^2}.$$

D.h. der maximale Raumwinkel beträgt 4π . Der Raumwinkel einer Punktquelle in Bezug auf einen runden, flachen Detektorchip mit dem Radius r_D kann näherungsweise mit

$$\Omega_{\text{Punkt}} = \frac{\pi r_D^2}{R^2} \quad (5.1)$$

angegeben werden, wenn r_D klein zu R ist. Dabei kennzeichnet R den Abstand zwischen Probenoberfläche und Detektorchip. Beim Messen unter verschiedenen Einfallswinkeln kommt es durch die Verkippung der Probe zu unterschiedlichen Größen des Footprints. Das Strahlprofil wird dadurch auf die Probenoberfläche projiziert (siehe Abschnitt 5.1.1.2). Ist der Detektor nicht ausreichend von der Probenoberfläche entfernt, so kann die Näherung Ω_{Punkt} nicht verwendet werden, da er nur einen Teil des Footprints sieht. Bei kleinen Winkeln und damit einem großen Footprint kommt es zu verschiedenen Effekten, die bei der Bestimmung des Raumwinkels berücksichtigt werden müssen. Zum einen ist bei einem ausgedehnten Footprint nicht mehr von einer Punktquelle, sondern eher von einem Anregungsstreifen auszugehen. Zum anderen ist über den Footprint die Anregungsintensität nicht konstant. Weiterhin kann es sein, dass das Gesichtsfeld des Detektors nicht den kompletten Footprint sieht. Ebenfalls spielt der Aufbau des Detektors eine wesentliche Rolle für das Gesichtsfeld. Da der

Detektorchip in eine zylinderförmige Blende eingelassen ist, kommt es teilweise zu einer Abschattung des Chips für bestimmte Geometrien [17]. Dieser Effekt ist in Abbildung 5.13 skizziert.

Der effektive Raumwinkel Ω_{eff} für eine Messung ergibt sich dann aus der Faltung des Intensitätsprofils $I(x, y)$ des projizierten Strahls auf der Probenoberfläche mit dem Raumwinkel $\Omega(x, y)$ des Detektors für die den jeweiligen Ort (x, y) der angeregten Probenoberfläche[17]:

$$\Omega_{\text{eff}} = \int I(x, y) \cdot \Omega(x, y) \cdot dx dy. \quad (5.2)$$

In 5.13a) werden zwei unterschiedlich beitragende Bereiche des Detektorgesichtsfeldes in Abhängig-

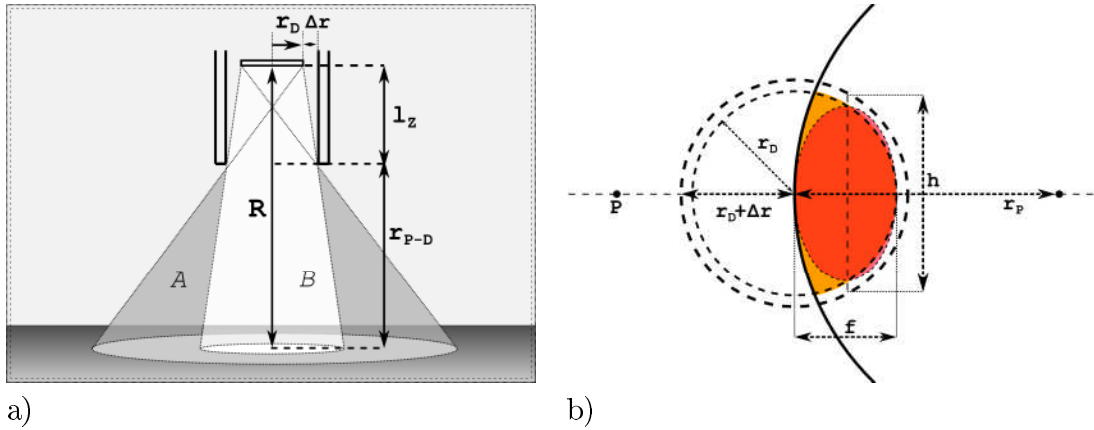


Abbildung 5.13.: a) Skizze nach [17] zur Veranschaulichung des Detektorgesichtsfeldes. Durch Punkte auf der Probenoberfläche im Bereich A ist der Detektorchip nur teilweise beleuchtet. b) Der Bereich der Beleuchtung ergibt sich aus der Schnittfläche zwischen dem Detektorchip und der kreisförmigen Projektion eines Punktes durch die Detektoröffnung in die Ebene des Chips.

keit von der Detektorgeometrie und dem Abstand zur Probenoberfläche veranschaulicht. Im oberen Bereich der Abbildung ist der Aufbau des Detektors schematisch dargestellt. Der Chip mit einem Radius r_D befindet sich in einem Tubus, der den Abstand R des Detektors zur Probenoberfläche um die Länge des Tubus l_Z verkürzt. Der Radius des Detektorchips ist um Δr kleiner als der Innenradius des Tubus. Das Gesichtsfeld des Detektors lässt sich in zwei Bereiche einteilen: Im Bereich A führt der Detektortubus zu einer teilweisen Abschattung des Detektorchips. Im Bereich B leuchtet jeder Punkt der Probenoberfläche den Chip vollständig aus. Der Footprint auf der Probenoberfläche liegt je nach Einfallswinkel vollständig oder nur teilweise in den gekennzeichneten Gesichtsfeldern A und B des Detektors. Die Ausleuchtung des Detektorchips und damit die aktive Fläche, die zur Berechnung des Raumwinkels benötigt wird, ist in Abbildung 5.13b) der beleuchtete Bereich farblich orange markiert. Zur konkreten Berechnung des Raumwinkels nach Gleichung 5.2 können verschiedene Ansätze verfolgt werden, deren Berechnungsprinzip im folgenden Abschnitt kurz skizziert wird.

5.3.2. Vergleich zweier Raumwinkelmethoden

In Abbildung 5.13b) ist die Sicht von oben auf die Detektoröffnung und die Probenoberfläche skizziert. Für den Punkt P auf der Probenoberfläche im Gesichtsfeld A des Detektors kann in die Ebene des Detektorchips durch die kreisförmige Öffnung des Tubus ein Kreis mit dem Radius $r_P = \frac{R}{r_{P-D}}(r_D + \Delta r)$ projiziert werden. Die aktive Detektorfläche, die den Raumwinkel des Punktes P definiert, ist gekennzeichnet durch die Schnittfläche des Detektorchips mit diesem projizierten Kreis (orange Fläche). Zur Berechnung dieser Schnittfläche, also der aktiven Detektorfläche können zwei Ansätze verfolgt werden:

Ellipsennäherung: Bei Beckhoff et.al [17] wird der beleuchtete Teil des Detektorchips in Region A durch eine Ellipse berechnet, deren Halbachsen aus reinen geometrischen Überlegungen berechnet werden können (rote Fläche in 5.13b)). In Region B wird der Raumwinkel einer Punktquelle angenommen. Weiterhin wird die Ausdehnung der Strahlbreite nur in der Dimension betrachtet, in der es durch die Drehung der Probe im Strahl zu einer effektiven Aufweitung der beleuchteten Fläche auf der Probe kommt. Die Strahlbreite senkrecht zur footprintrelevanten Strahlbreite kann vernachlässigt werden.³

Polygonnäherung: Bei der Umsetzung der Raumwinkelberechnung für die unterschiedlichen Punkte auf einer Probenoberfläche wird bei Herzog [43] die Schnittfläche der beiden Kreise durch ein Polygon (mit N Teilstrecken) genähert, dessen Raumwinkel für jeden beliebigen Punkt (x,y) der Oberfläche direkt nach [13, 12] berechnet werden kann. Die gekennzeichnete Fläche in 5.13b) wird damit näherungsweise direkt berechnet..

Bei beiden Methoden wird zur Berechnung des effektiven Raumwinkels im Anschluß die Faltung des Raumwinkels mit dem Intensitätsprofil des projizierten Strahls durch eine numerische Integration ausgeführt.

Der Unterschied dieser beiden Methoden in Bezug auf die Berechnung des Raumwinkels ist in Abbildung 5.14 veranschaulicht. In Abbildung 5.14 a) ist über den Ort x entlang des Footprints der Raumwinkelanteil Ω für den jeweiligen Punkt dargestellt. Die gewählten Abmessungen der Detektorgeometrie sind an die für die Messungen verwendeten SDD angelehnt. Für drei Abstände r_{P-D} von 10 mm, 5 mm und 1 mm ist der Verlauf von Ω in rot für die Polygonnäherung und in schwarz gepunktet für die Ellipsennäherung dargestellt. Bei $|x| \approx 0.2$ cm ist bei beiden Methoden der Punkt zu erkennen, bei dem die Abschattung des Detektorchips einsetzt. Für $|x| > 0.2$ cm sinkt der Anteil zum effektiven Gesamtraumwinkel in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Probe und Detektor.

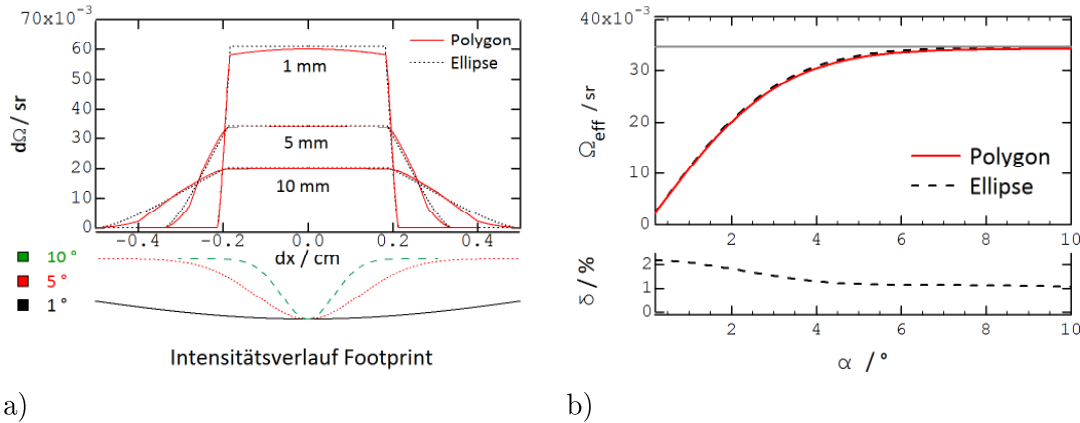


Abbildung 5.14.: a) Verlauf von $d\Omega$ über dx für einen Detektor mit $r_D \approx 1.7$ mm und $l_Z \approx 11$ mm bei drei verschiedenen Abständen von Probe zu Detektor für die Polygon- (Ω_{Polygon}) und für die Ellipsennäherung (Ω_{Ellipse}). b) Verlauf von Ω_{eff} in Abhängigkeit des Winkels für die Polygon- und die Ellipsennäherung. Die beiden Methoden unterscheiden sich für eine Strahlbreite von $\text{FWHM}=250$ μm und einen Abstand zwischen Probe und Detektor von $r_{P-D}=5$ mm um maximal 2.2 % für kleine Winkel. Die eingezeichnete Gerade kennzeichnet den Grenzwert, der durch Gleichung (5.1) den Raumwinkel einer Punktquelle darstellt.

Im unteren Abschnitt der Abbildung 5.14 a) sind für drei Winkel von 1° , 5° und 10° die Intensitätsprofile über x für die beleuchtete Oberfläche in einer Dimension dargestellt, um zu veranschaulichen, wie $d\Omega$ bei der Faltung mit der winkelabhängigen Projektion des Strahlprofils mit einer für die Messungen typischen Breite von 250 μm gewichtet wird. Für 10° fließen nur Raumwinkelanteile aus dem

³Das Gesichtsfeld des Detektors wird weiter eingeschränkt bei einer zusätzlichen Blende vor der Detektoröffnung.

Bereich B in die Integration ein. Bei 1° ist jedes $\Omega(x)$ mit annähernd gleichem Anteil am Gesamtraumwinkel beteiligt.

In 5.14 b) ist der Winkelverlauf von 0.2° bis 10° der effektiven Raumwinkel $\Omega_{Polygon}$ und $\Omega_{Ellipse}$ für ein typisches Strahlprofil von $FWHM = 250 \mu m$ und einem Abstand $r_{P-D} = 5 mm$ dargestellt. Der relative Unterschied beträgt maximal 2.2 % für kleine Winkel und sinkt für Winkel $> 9^\circ$ auf 0.9 %. Dieser Unterschied variiert mit dem Abstand zwischen Probe und Detektor und ist für r_{P-D} zwischen 0 mm bis 10 mm in der Abbildung 5.15 als Farbkarte dargestellt. Der Raumwinkel, berechnet nach der Ellipsenmethode ist dabei immer größer als nach der Polygonmethode. Bis zu einem Abstand von $r_{P-D} = 5 mm$ liegt der maximale relative Unterschied bei ca. 2 %. Bei Winkeln unter 1° und für Abstände $> 9 mm$ steigt der Unterschied auf über 5 %. Ursache ist hierbei der zunehmende Beitrag der Flanken von Ω (vgl. hierzu Abb. 5.14 a)). Für kleinere Strahlbreiten taucht dieses Anwachsen des Unterschieds erst bei größeren Abständen und für kleinere Winkel auf.

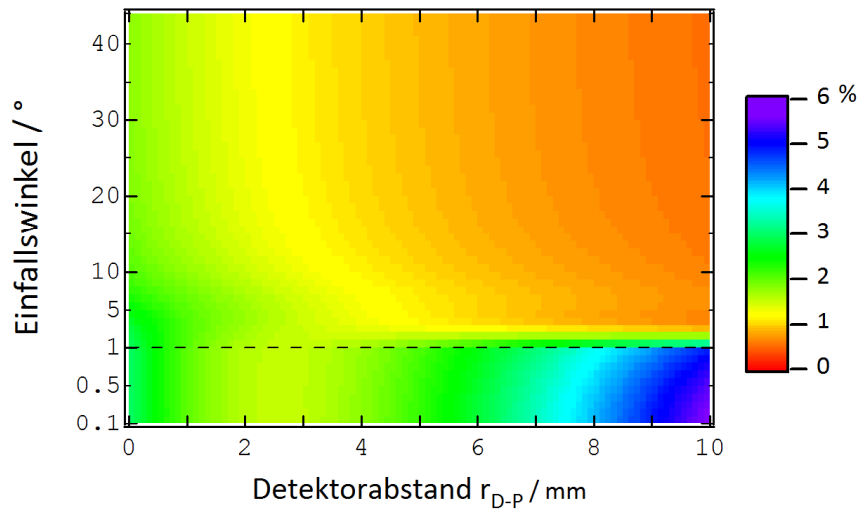


Figure 5.15.: Farbkarte für den relativen Unterschied der beiden Näherungsmethoden für die Raumwinkelberechnung für einen Detektor mit $r_D \approx 1.7 mm$ und $l_Z \approx 11 mm$ und einer Strahlbreite von $FWHM = 250 \mu m$.

Abschließend kann für diesen Vergleich gesagt werden, dass für die winkelaufgelösten Fluoreszenzmessungen, die auch gerade im Bereich kleiner Winkel einen Informationsgehalt über den Tiefengradienten in der Schicht wiedergeben sollen, die Polygonmethode nach Herzog zu bevorzugen ist und wurde daher in dieser Arbeit für die Berechnung des effektiven Raumwinkels verwendet. Der Nachteil dieser Methode ist in Abhängigkeit von der Anzahl der gewählten Eckpunkte für das Polygon ein erhöhter Rechenaufwand. Für die in dieser Arbeit berechneten Raumwinkel wurde ein Polygon mit $N_P = 100$ gewählt. Mit einer Zerlegung des Strahlprofils in x-Richtung von $N_x = 10000$ und y-Richtung von $N_y = 10$ liegt der Unterschied in der Rechenzeit bei einem Faktor 20 bei einem Wert von $t_{Polygon} = 0.8s$. Diese Zeit ist natürlich von der Rechenleistung der verwendeten Recheneinheit abhängig.

5.3.3. Fehlerbetrachtung des Raumwinkels

Neben den detektorspezifischen Variablen wie dem Radius des Detektorchips und der Länge der Detektorblende sind die messabhängigen Variablen für den Raumwinkel:

- das Strahlprofil, welches durch Verkipfung der Probe zu einem unterschiedlich großen Footprint auf der Probe führt. Es wird durch die FWHM-Breite gekennzeichnet

- der Abstand von Probe und Detektor, r_{P-D} .
- der Offsetwinkel relativ zum Anregungsstrahl, der nach Einbau der Probe in die Messkammer jeweils neu justiert werden muss, $\delta\alpha$.

Da alle drei Größen mit einem Messfehler belegt sind, soll der Einfluss dieses Fehlers auf die Berechnung des Raumwinkels untersucht werden. Zunächst werden dazu alle drei Faktoren einzeln betrachtet und der Einfluss empirisch durch Variation der Messgröße in unterschiedlichen Schrittweiten dargestellt. Für das Experiment hat dies den Vorteil, dass sich für die Messungen ein zu erreichender Schwellwert für den relativen Fehler der Messgröße abschätzen lässt. Anschließend wird für den Raumwinkelfehler eine geschlossene näherungsweise Gleichung hergeleitet, die es ermöglicht den Fluoreszenzintensitäten neben dem statistischen Messfehler einen Beitrag durch den Raumwinkelfehler zuzuordnen.

5.3.3.1. Einfluss der Strahlbreite

Um den Einfluss des Fehlers der gemessenen Strahlprofilbreite auf den Raumwinkel zu untersuchen, wurden die relativen Änderungen des Raumwinkels in Abhängigkeit von einer Strahlbreite mit $\text{FWHM}=250\text{ }\mu\text{m}$ mit der relativen Variation von $x = \pm[10, 5, 1]\%$ bei einem Abstand von Probe zu Detektor von 5 mm berechnet. Die in Abbildung 5.16 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass sich die Unsicherheit auf den Raumwinkel gaußförmig in Abhängigkeit vom Anregungswinkel fortpflanzt.

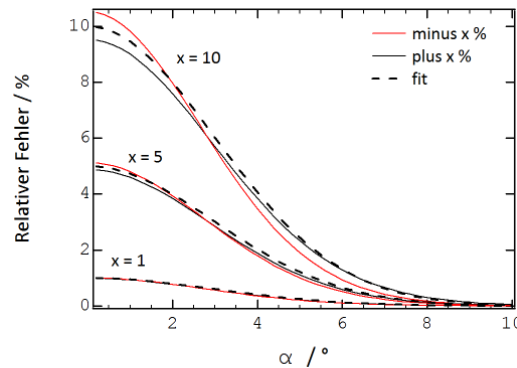


Abbildung 5.16.: Auswirkungen des relativen Fehlers x einer Strahlbreite von $250\text{ }\mu\text{m}$ auf den relativen Fehler des Raumwinkels in Abhängigkeit vom Einfallswinkel.

D.h. der relative Fehler des Raumwinkels verhält kann Abhängigkeit vom relativen Fehler des Strahlprofils näherungsweise durch die Gleichung

$$\delta(\Omega)_{250\mu\text{m},5\text{mm}} \approx \delta(\text{FWHM})_{250\mu\text{m}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\alpha_{in}}{7^\circ/2.35}\right)^2\right)$$

beschrieben werden. Für kleine Winkel ist der Einfluss am größten. Bei Winkeln größer 5° beträgt er mindestens eine Größenordnung weniger. Dieser Einfluss erklärt sich dadurch, dass in dem Bereich zwischen 0° und 5° die Projektion des Strahls auf die Probenoberfläche wesentlich größer ist, bzw. eine vergleichbare Ausdehnung hat. D.h. neben der Bestimmung der Strahlbreite mit möglichst unter 1 % Genauigkeit führen ebenfalls geringere Strahlbreiten zu einem schnelleren Abfallen des Einflussbereichs auf den Raumwinkel.

5.3.3.2. Nullwinkel

Für die Untersuchung der relativen Unsicherheit des Anregungswinkels und dessen Einfluss auf die Raumwinkelunsicherheit wurden drei absolute Winkelfehler von $\Delta x = \pm[0.1, 0.05, 0.025]^\circ$ als Variationsgrößen zur Berechnung der relativen Auswirkung auf den Raumwinkel bei einer Strahlbreite von $250 \mu\text{m}$ und einem Abstand zwischen Probe und Detektor von 5 mm angewendet. Nach jedem Einbau in die Vakuummesskammer muss die Probe parallel zum Strahl ausgerichtet werden, um den Nullwinkel zu definieren. Dieser Anteil am Winkelfehler ist größer als der Verfahrensfehler der Schrittmotoren, die die Probe im Strahl drehen. In Abbildung 5.17 ist gezeigt, dass der Einfluss des Winkelfehlers für kleinere Winkel signifikant ansteigt. Beispielsweise ist für einen Fehler von 0.025° in der Bestimmung

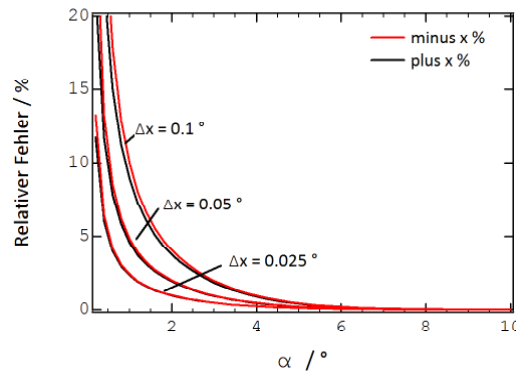


Abbildung 5.17.: Abhängigkeit des relativen Fehler des Raumwinkels von der Unsicherheit des Nullwinkels Δx in Abhängigkeit vom Einfallswinkel.

des Nullwinkels die relative Unsicherheit des Raumwinkels bei 0.5° bereits über 5% groß. Im Vergleich zum Einfluss des Strahlbreitenfehlers ist festzustellen, dass für sehr kleine Winkel ($< 1^\circ$) der Nullwinkelfehler der entscheidende Einflussfaktor in der Fehlergröße des Raumwinkels ist. D.h. das Ziel einer guten Probenjustage zum Anfang einer Messung sollte eine kleinstmögliche Unsicherheit des bestimmten Offsetwinkels sein.

5.3.3.3. Abstand zwischen Probe und Detektor

Für die Untersuchung des Einflusses der Unsicherheit des Abstands zwischen Probe und Detektor wurde der Abstand zwischen Probe und Detektor $r_{P-D} = 5 \text{ mm}$ mit $x = \pm[1, 0.5, 0.2, 0.1] \%$ variiert. Wie in Abbildung 5.18 dargestellt, hat der Abstandsfehler seinen größten Einfluss auf den Raumwinkelfehler bei Winkeln größer 5° . Zu kleinen Winkeln sinkt er dabei auf ca. die Hälfte dieses Grenzwertes ab und steigt mit einer gaußförmig an. Die Halbwertsbreiten für alle Variationen lassen sich wieder mit der der gleichen Konstante wie in Abschnitt 5.3.3.1 anfiten

$$\delta(d\Omega) \approx \left(\text{Konst.} - \frac{\text{Konst.}}{2} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_{in}}{7^\circ/2.35}\right)^2\right) \right) \cdot \delta_{\text{Abstand}}$$

Dabei lässt sich für alle Variationen der Grenzwert für Winkel größer 5° der Zusammenhang zwischen der relativen Unsicherheit des Raumwinkels zur relativen Unsicherheit des Abstands Probe-Detektor

$$\delta\Omega \approx \frac{2}{3} \cdot \delta r_{P-D} \quad (5.3)$$

beobachten. Dies erklärt sich mit einer Grenzwertbetrachtung, dass für große Winkel der Raumwinkel

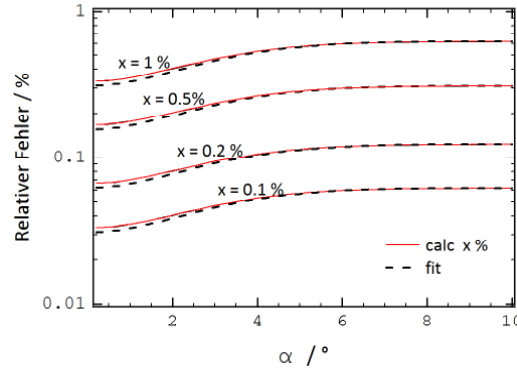


Abbildung 5.18.: Auswirkungen des relativen Fehlers x eines Abstandes von Probe zu Detektor von 5 mm auf den relativen Fehler des Raumwinkels in Abhängigkeit vom Einfallswinkel.

durch eine Punktquelle (5.1) genähert werden kann. Dann stellt sich die Abhängigkeit von $\delta\Omega$ durch

$$\delta\Omega = 2 \frac{r_{P-D}}{l_Z + r_{P-D}} \cdot \delta r_{P-D}$$

dar. Für Abbildung 5.18 gilt $l_Z \approx 2r_{P-D}$, was genau zu der Beobachtung (5.3) führt. D.h. für die winkelabhängigen Messungen ist der Abstand zwischen Probe und Detektor der entscheidende Faktor für den Fehler für große Winkel. Um in die gleiche Größenordnung zu kommen wie der statistische Fehler von 10^6 Counts, sollte δr_{P-D} nicht größer als 0.2 % sein.

5.3.3.4. Gesamtfehler

Der Gesamteinfluss der Fehleranteile aus Strahlbreite, Probe-Detektor-Abstand und Winkel auf den Gesamtfehler des Raumwinkels kann mit Hilfe der Fehlerfortpflanzung für statistisch unabhängige Fehler aus den Kurven für die Einzelfehler berechnet werden ⁴:

$$\delta\Omega = \sqrt{\sum_i \delta x_i^2}. \quad (5.4)$$

In Abbildung 5.19a) sind die Anteile für $\delta r_{P-D} = 1$ %, $\delta\text{FWHM} = 1$ % und $\Delta\alpha = 0.025^\circ$ aus den vorangegangenen Abschnitten farblich gestrichelt dargestellt und in schwarz gestrichelt der daraus resultierende Gesamtfehler nach Gleichung (5.4). Für Winkel kleiner 1° ist der Fehler durch den Nullwinkel dominierend, für Winkel größer 8° der Fehler aus dem Abstand. Dazwischen ist die Strahlbreite der dominierende Faktor für $\delta\Omega$.

Um das Verfahren zur Fehlerberechnung zu vereinfachen und eine geschlossene Formel mit den eingehenden Parametern, die den Raumwinkel beeinflussen, direkt anzugeben, wurde die Berechnung des Raumwinkels nach Gleichung (5.2) nach oben hin abgeschätzt. Dabei wurden zum einen die Integrationsgrenzen angepasst, die nicht mehr über den gesamten Bereich A und B (siehe Abbildung 5.13) festgelegt sind, sondern nur bis zur Hälfte von Bereich A, gekennzeichnet durch den Punkt, bei dem die beleuchtete Fläche genau durch den Nullpunkt des Detektorchips geht. Zum Ausgleich wird zum anderen der infinitesimale Raumwinkel $d\Omega$ über den gesamten Integrationsbereich nun als Punktquelle (5.1) angesetzt. Wie in [17] wird dabei nur die Dimension x des Footprints berücksichtigt. Der Raumwinkel kann dann mit

$$\Omega_o = \Omega_{\text{Punktquelle}} \cdot 2 \int_0^{x_{AB}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}x^2\right) dx = 2\Omega_{\text{Punktquelle}} \cdot \text{erf}\left(\frac{x_{AB}}{\sqrt{2}}\right) \quad (5.5)$$

⁴Bei einem angenommenem reinen multiplikativem Zusammenhang zwischen den Variablen, die zum Gesamtfehler beitragen.

angegeben werden⁵. Dabei ist

$$x_{AB} = (1 + \frac{r_{P-D}}{l_Z})(r_D + dr). \quad (5.6)$$

Zur Veranschaulichung der Güte dieser Abschätzung ist in Abbildung 5.19 b) der Verlauf des Raumwinkels Ω_o in die bereits in Abschnitt 5.3 eingeführte Graphik 5.14 b) integriert, die den Verlauf für $\Omega_{Polygon}$ und $\Omega_{Ellipse}$ zeigt. Der im unteren Bereich angegebene relative Fehler bezieht sich auf die Berechnung des Raumwinkels nach der Polygon-Methode. Wie zu erwarten, nähert sich das Ergebnis für Winkel ab 9° dem Verlauf der Ellipsen-Methode, da hier der Footprint vollständig im Detektorgesichtsfeld liegt und sich die Berechnungen der Raumwinkelmethoden nicht mehr unterscheiden. Für kleinere Winkel steigt die Abweichung auf 6%. Damit bildet Ω_o als obere Abschätzung den Verlauf des Raumwinkel in Abhängigkeit vom Einfallswinkel ausreichend genug ab, um ihn als Ausgangsgleichung für die Fehlerfortpflanzung zu verwenden.

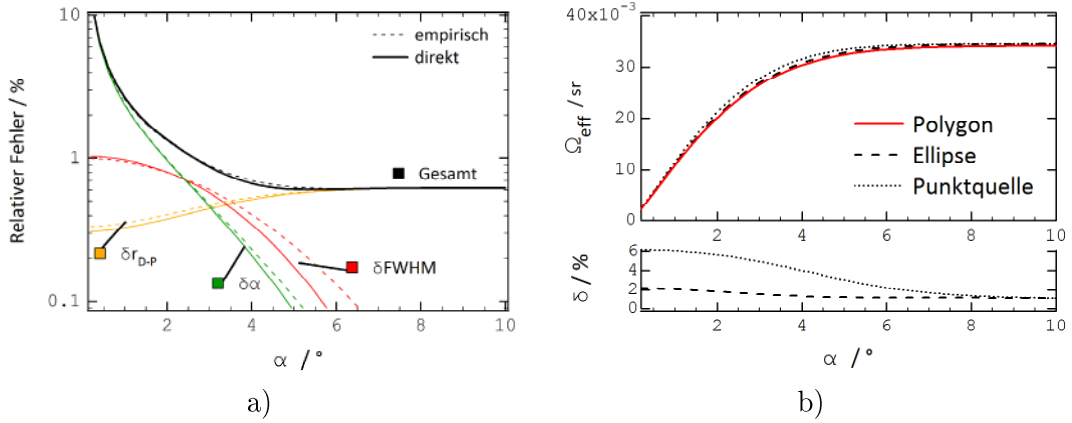


Abbildung 5.19.: a) Relative Unsicherheitsbeiträge und Gesamtbeitrag zur Raumwinkelunsicherheit. Die empirisch bestimmten Beiträge (gestrichelt) und die Beiträge abgeleitet aus Gleichung (5.5) sind dargestellt. b) Abbildung 5.14b) ist um den Graphen für den Raumwinkel nach Gleichung (5.5) ergänzt, die eine obere Abschätzung des Raumwinkels darstellt.

Das Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz lautet dann für den Fehler des Raumwinkels

$$\Delta\Omega_o = \sqrt{\left(\frac{\partial\Omega_o}{\partial r_{P-D}} \cdot \Delta r_{P-D}\right)^2 + \left(\frac{\partial\Omega_o}{\partial FWHM} \cdot \Delta FWHM\right)^2 + \left(\frac{\partial\Omega_o}{\partial \alpha} \cdot \Delta\alpha\right)^2} \quad \text{mit} \quad (5.7)$$

$$\frac{\partial\Omega_o}{\partial r_{P-D}} = \Omega_{Punkt} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{x_{AB}^2}{2}\right) \cdot \frac{(r_D + dr)}{l_Z} \cdot \frac{2.35 \sin \alpha_{in}}{FWHM} - \Omega_o \cdot \frac{2}{(l_Z + r_{P-D})} \quad (5.8)$$

$$\frac{\partial\Omega_o}{\partial FWHM} = -\Omega_{Punkt} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{x_{AB}^2}{2}\right) \cdot \frac{x_{AB}}{FWHM} \quad (5.9)$$

$$\frac{\partial\Omega_o}{\partial \alpha} = \Omega_{Punkt} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{x_{AB}^2}{2}\right) \cdot \frac{x_{AB}}{\tan \alpha_{in}} \quad \text{mit} \quad (5.10)$$

$$x_{AB}' = x_{AB} \cdot \frac{2.35 \sin \alpha_{in}}{FWHM}$$

⁵Die Fehlerfunktion erf ist definiert durch das bestimmte Integral $\text{erf}(\tau) = \int_0^\tau \frac{2}{\pi} e^{-t^2} dt$.

Das Ergebnis $\Delta\Omega_o/\Omega_o$ wird durch die schwarze durchgezogene Linie in 5.19a) dargestellt. Die farbigen durchgezogenen Graphen stellen die Teilbeiträge der partiellen Ableitungen $\frac{\partial\Omega}{\partial x_i} \cdot \Delta x_i$ zum Gesamtfehler aus Abstand, Strahlbreite und Winkel dar und können direkt mit den Ergebnissen aus den Abschnitten 5.3.3.1 bis 5.3.3.2 verglichen werden. Die Abweichung zwischen den beiden Betrachtungen der Fortpflanzung beträgt weniger als 0.1% für einen Satz von Eingangsparametern mit $r_{P-D} = (5.0 \pm 0.05)$ mm, FWHM = (250.0 ± 2.5) μ m und $\Delta\alpha = 0.025^\circ$. Zusammenfassend gilt: für die in der Arbeit verwendeten Geometrien kann Gleichung (5.7) als Grundlage zur Berechnung des Raumwinkelfehlers herangezogen werden.

Abschließend wird in Abbildung 5.20 der Verlauf des bereits im vorangestellten Absatz dargestellten relativen Raumwinkelfehlers (rot) mit zwei relativen Intensitätsfehlern verglichen, die der statistischen Unsicherheit entsprechen (siehe Anhang) Für zwei Intensitäten mit 10^5 und 10^6 Ereig-

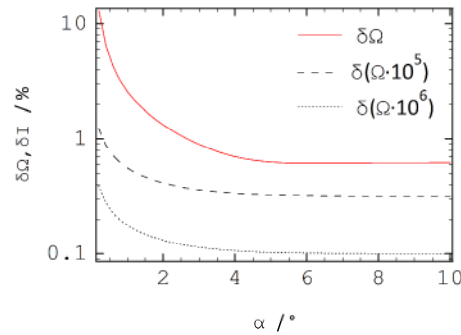


Abbildung 5.20.: Vergleich des relativen Fehlers des Raumwinkels und der statistischen Unsicherheit der Intensität in Abhängigkeit vom Einfallswinkel für einen Intensitätsverlauf bei einer GIXRF-Messung. Die Intensitäten erreichen bei Winkeln ab ca. 5° eine maximale Intensität von 10^5 bzw. 10^6 Counts.

nissen ergeben sich unter Berücksichtigung des effektiven Raumwinkels die in schwarz dargestellten Verläufe der relativen statistischen Unsicherheiten. Über den gesamten Winkelbereich dominiert der Unsicherheitsbeitrag des Raumwinkels den Verlauf. Für Winkel größer 4° stammt der Hauptunsicherheitsbeitrag von der Abstandsmessung zwischen Probe und Detektor. Somit sind für eine angestrebte Genauigkeit bei einer Messung, die durch die statistische Unsicherheit gegeben ist, die beitragenden Fehler aus den geometrischen Faktoren für den Raumwinkel zu verbessern. Der Unsicherheitsbeitrag des Raumwinkels für große Winkel liegt dabei aber noch unter der Unsicherheit für die atomaren Fundamentalparameter.

Zusammenfassung

Für die referenzprobenfreie Quantifizierung sind messtechnisch nicht nur kalibrierte Dioden und Detektoren zur Bestimmung des Photonenflusses der anregenden Strahlung und der absoluten Anzahl der detektierten Ereignisse nötig, sondern auch eine genaue Kenntnis des anregungswinkelabhängigen effektiven Raumwinkels der Detektion. Die Unsicherheitsbeiträge der den Raumwinkel bestimmenden Parameter (Strahlbreite, Abstand zwischen Probe und Detektor, Offsetwinkel der Justage) bestimmen maßgeblich den Unsicherheitsbeitrag der effektiven Zählrate für die Fluoreszenzlinien. Die statistische Unsicherheit aus der Anzahl der detektierten Ereignisse spielt insbesondere für kleine Winkel keine Rolle mehr. Die in dieser Arbeit umgesetzte Entfaltung der Spektren mit modifizierten Responsefunktionen bringt ebenfalls einen zusätzlichen Unsicherheitsbeitrag in die Quantifizierung mit ein. Für weitere Untersuchungen sollten diese auch im Hinblick auf eine Variation des Beitrags des Untergrunds mit dem Anregungswinkel weiter verbessert werden.

6. Referenzprobenfreie GIXRF an homogenen Testschichten und Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichten

Im letzten Kapitel dieser Arbeit werden verschiedene homogene Testschichten und Cu(In,Ga)Se₂-Schichten mit unterschiedlichen Elementgradienten durch die referenzprobenfreie GIXRF-Methodik quantifiziert. Zunächst werden die Ergebnisse von GIXRF-Messungen an Ein- und Mehrelementschichten vorgestellt. Ziel ist es dabei, für die gemessenen Fluoreszenzlinien von Cu, Ga und In entkoppelt die Auswirkung der in Abschnitt 5.2 entwickelten Anpassungen der Ansprechfunktion auf die Quantifizierung an homogenen Schichten zu untersuchen. Weiterhin kann durch die Messungen an den homogenen Testschichten der Einfluss des winkelabhängigen Intensitätsverlauf auf die Quantifizierung untersucht werden. Anschließend werden Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschichten mit unterschiedlich stark ausgeprägten Gradienten quantifiziert, um im Vergleich zu anderen Tiefenprofilierungsmethoden die Eignung der entwickelten Methodik zu zeigen. Darüber hinaus treten in einigen ausgewählten Cu(In,Ga)Se₂-Schichten sehr steile Ga-In-Gradienten und zusätzliche Cu-Gradienten auf. Diese Proben sind für veränderte Prozessbedingungen beispielsweise bei der Verwendung von anderen Substraten als Glas relevant, die mit niedrigeren Substrattemperaturen gefahren werden müssen.

Alle im folgenden behandelten Proben wurden durch das Institut Technologie des HZB her- und zur Verfügung gestellt.

6.1. Testmessungen an Ein- und Mehrelementschichten

Als Einelementschicht wurde Cu auf Glas und In auf Si untersucht. Darüber hinaus wurden als homogene Mehrelementschichten Cu-Ga- und Cu-In-Ga-Schichten quantifiziert. Die Schichten wurden mit einer Magnetron-Sputteranlage auf Glas bzw. auf Si-Wafern als Substrat abgeschieden. Aus der bestimmten Sputterrate für das jeweilige Target und die verwendeten Geräteeinstellungen ist die nominelle Schichtdicke dieser Schichten bekannt (siehe Abschnitt A.1), ebenso die Zusammensetzung, die durch die Zusammensetzung des Sputtertargets bestimmt ist. Diese Werte sind zum Teil durch komplementäre Messungen verifiziert (siehe Abschnitt A.2 und A.3).

6.1.1. Cu-Einelementschicht

Zur Untersuchung der referenzprobenfreien GIXRF-Methodik für die Quantifizierung von Cu aus der K α -Fluoreszenzlinie wurde eine Einelementsputterschicht aus Cu mit einer nominellen Schichtdicke von 470 nm hergestellt und in einem Winkelbereich von 0° bis 4° vermessen. Eine Wägemessung der gesputterten Schicht ergab eine Schichtdicke von 476 nm (Probe 1617-16 aus [40]). Der gemessene Fluoreszenzintensitätsverlauf für die Cu K α -Linie ist in Abbildung 6.1a) in rot dargestellt. Abbildung 6.1b) zeigt das GIXRF-Messergebnis für die Cu K β -Linie. Jeweils in schwarz dargestellt ist der Verlauf der berechneten Fluoreszenzintensitäten aus dem globalen Fit der Cu K α -GIXRF-Kurve.

Eine Ausgleichsrechnung für die Cu K α -Linie unter Berücksichtigung aller gemessenen Winkel, die größer als 0.4° sind, ergibt für die Cu-Probe eine Schichtdicke von 478nm $\pm$ 8 nm. Für Winkel kleiner als 0.4° fällt die GIXRF-Kurve stark ab, bedingt durch einen erhöhten Anteil gestreuter Strahlung im

Bereich des Totalreflexionswinkels für die ausreichend glatten Cu-Sputterschichten. Nach Gleichung (3.1) liegt dieser bei ca. 0.3° . Hier liegen die Fluoreszenzintensitäten der Cu K α - und K β -Linie bei Werten entsprechend etwa der Hälfte ihrer maximalen Intensität. Die angegebene Unsicherheit von 8 nm, also 1.7 % relativ aus dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus ist dabei dominiert von den Unsicherheiten der Fluoreszenzintensitäten für Einfallswinkel kleiner als 2° . Berücksichtigt man nur die Fluoreszenzintensitäten größer als 2° reduziert sich der Fitfehler auf ca. 0.5% relativ, was rund 3 nm entspricht. Dabei sind die in der Abbildung 6.1 angegebenen Unsicherheiten der Fluoreszenzintensitäten dominiert durch die Unsicherheit, die sich aus der Berechnung des Raumwinkels ergibt (siehe Gleichung (5.7) und Abschnitt 5.3.3). Mit einer Messzeit von 180 s pro Anregungswinkel sind ca. 10^6 Ereignisse in der Cu K α -Linie und es ergeben sich damit ähnliche Unsicherheitsbeiträge aus dem Raumwinkel und aus der Intensität wie die in Abbildung 5.20 dargestellten Unsicherheitsanteile.

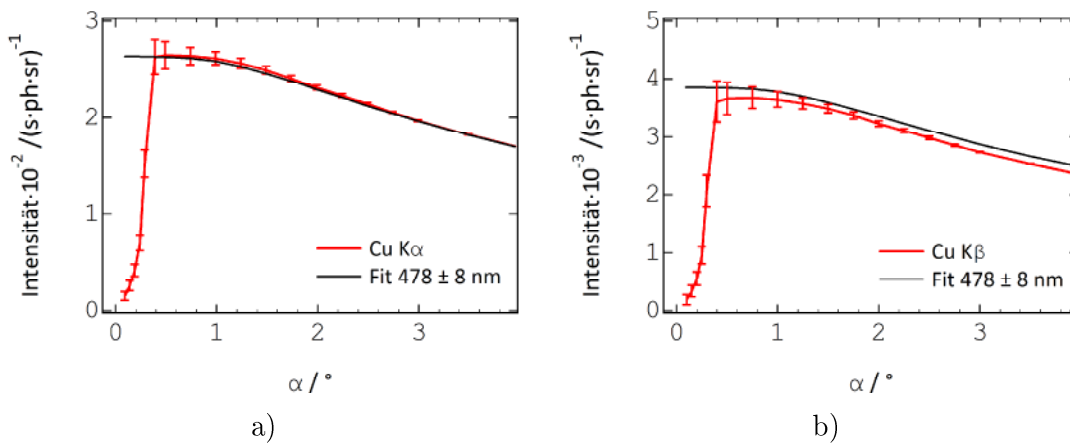


Abbildung 6.1.: Gemessener Fluoreszenzintensitätsverlauf (in rot) der a) Cu K α und b) Cu K β -Linie einer Cu-Einelementschicht. Die entsprechenden theoretischen Intensitätsverläufe für den Fit der Cu K α -Linie einer 478 ± 8 nm dicke Cu-Schicht sind in schwarz dargestellt.

In dieser Unsicherheitsbetrachtung ist nicht berücksichtigt, dass durch die Anpassung der Shelfhöhe der Responsefunktion ein zusätzlicher Unsicherheitsanteil hinzukommt (siehe Abschnitt 5.2.3). Aus Tabelle 5.1 ist zu entnehmen, dass die Anzahl der Ereignisse für die Cu K α -Linie durch die Anpassung des Shelves um ca. 3.4% erhöht wird. In erster Näherung entspräche das für den Fall einer ca. 500 nm dicken Cu-Schicht einem Unterschied von rund 20 nm. Im Vergleich mit dem Ergebnis aus der Wägemessung der gesputterten Schicht stimmen das gefittete Ergebnis aus der GIXRF-Messung und auch der Vergleich mit Schichtdickenbestimmung mit einer REM-Aufnahme an einer Bruchkante in der Nähe der GIXRF-Scans sehr gut überein (siehe Tabelle 6.1). Das Ergebnis lässt die Schlussfolgerung zu, dass im Rahmen der Unsicherheiten die Anpassung des Shelf für die Responsefunktion zur Entfaltung der Spektren gut geeignet ist.

Der berechnete GIXRF-Verlauf einer 478 nm dicken Cu-Schicht weicht in Abbildung 6.1b) für die Cu K β -Linie systematisch um ca. 6% von der gemessenen Kurve ab. Die mögliche Ursache für diese Abweichungen kann in der Anpassung der Responsefunktion, einem unzureichend angepasstem Untergrund bei der Entfaltung oder durch nicht hinreichend genaue Fundamentalparameter liegen und wurde bereits in Abschnitt 5.2.3.4 diskutiert. Da für die Quantifizierung der Cu(In,Ga)Se₂-Schichten nur die Cu K α -Linien verwendet werden, wird die Abklärung der Ursache für das verschobene Verhältnis der K α zur K β -Linie auf künftige Forschungsvorhaben hier verschoben.

Messmethode	d_{Cu} / nm
Wägemessung [40]	476 ± 8
REM-Aufnahmen (siehe Abb. A.1)	465 ± 15
GIXRF (siehe Abb. 6.1)	478 ± 8

Tabelle 6.1.: Schichtdicken, komplementär bestimmt aus der Wägemessung der Sputterschicht, einer REM-Aufnahme an einer Bruchkante und aus der GIXRF-Quantifizierung für eine Cu-Schicht auf Glas. Für die Berechnung der Schichtdicke aus einer gemessenen Massenbelegung wurde eine Dichte von $8.92 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ verwendet.

6.1.2. In-Einelementschicht

Zur Untersuchung der referenzprobenfreien GIXRF-Methode für die Verwendung der In L-Linien wurden drei verschieden dicke In-Einelementschichten als Testschichten hergestellt. Dazu wurde Indium auf Si-Waferstücke der Größe $5 \times 5 \text{ cm}^2$ mit einer angestrebten nominellen Schichtdicke von 150 nm, 250 nm und 750 nm gesputtert. Das Indium neigt beim Sputtern zum einen bei der Ablagerung am Substrat vermehrt zur Tröpfchenbildung, wodurch deutlich rauere Schichten abgeschieden werden, wie auf den REM-Aufnahmen in Abbildung A.2 zu erkennen ist. Im Vergleich zu den gesputterten Cu- oder CuGa-Schichten entsteht auch keine für den optischen Bereich spiegelglatte Oberfläche. Zum anderen liegt eine größere Abweichung in der erreichten Schichtdickenhomogenität über die Sputterfläche vor, wie die μ -RFA-Untersuchungen der Schichtdickenhomogenität im Anhang A.3.2 zeigt (siehe Abbildung A.4).

Analog wie für die Cu-Probe im vorangegangenen Abschnitt wurde die Schichtdicke für die In-Proben aus den GIXRF-Intensitätsverläufen durch eine globale Ausgleichsrechnung mit allen Winkeln ab 0.3° ermittelt. Die gemessenen GIXRF-Verläufe und die Verläufe des entsprechenden Fits sind in Abbildung 6.2 dargestellt. Im Rahmen der gekennzeichneten Unsicherheiten der gemessenen Fluoreszenzintensitäten stimmen die berechneten GIXRF-Verläufe mit den gemessenen sehr gut überein. Die angegebenen Unsicherheiten für die bestimmten Schichtdicken stammen wieder wie bei der Cu-Probe aus der Ausgleichsrechnung.

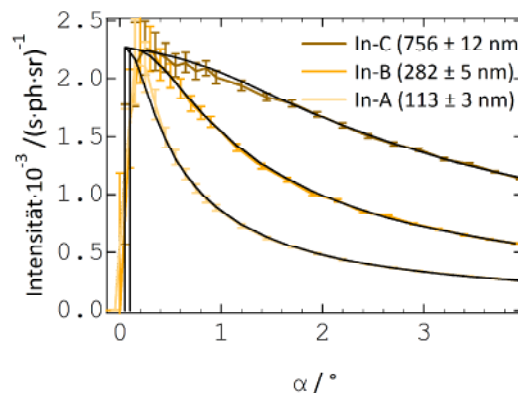


Abbildung 6.2.: Gemessene (farbig) und für den Fit berechnete (schwarz) GI-XRF Intensitätsverläufe der In $L\alpha$ -Linie für drei unterschiedlich dicke In-Sputterschichten.

Als eine alternative Herangehensweise zur Bestimmung der Schichtdicken wurde in Abbildung 6.3

für jeden Anregungswinkel einzeln eine direkte Quantifizierung der In-Schichtdicke gemäß der Sherman-Gleichung für die Primärfluoreszenz nach Gleichung (3.25) durchgeführt. Für die drei unterschiedlich dicken In-Schichten ergibt sich ab einem bestimmten Grenzwinkel für die einzelnen Winkel ein stabiles Ergebnis der direkt berechneten Schichtdicken. Abhängig von der Schichtdicke ist ab einem bestimmten Winkel die Informationstiefe der In $L\alpha$ -Linie ausreichend groß, um die gesamte Schicht zu erfassen und die Rückrechnung auf eine Flächenmasse, bzw. unter Annahme einer Dichte auf eine Schichtdicke, zu ermöglichen. Der Mittelwert der Ergebnisse stimmt mit dem Fitergebnissen aus den gesamten GIXRF-Verläufen in Abbildung 6.2 im Rahmen der Fehlergrenzen sehr gut überein. Die bestimmten Unsicherheiten in Abbildung 6.3, die sich aus der Streuung um den Mittelwert ergeben, sind unwesentlich größer als bei der gleichzeitigen Anpassungen des gesamten Winkelbereichs. Dieser direkte Quantifizierungsansatz für die einzelnen Schichtdicken auf der Basis der verwendeten Fundamentalparameter und der vollständigen Charakterisierung des verwendeten Aufbaus zeigt, dass für Schichtdicken von In unter 300 nm bereits ab einem Winkel unter 1° referenzprobenfrei die Flächenbelegung von Indium bestimmt werden kann. Weiterhin zeigt das Ergebnis, dass die Unebenheiten und Rauheiten, die z.B. im REM an der Bruchkante gesehen werden können, nahezu keinen Einfluss auf die Schichtdickenbestimmung durch die GIXRF-Methodik haben. Ein kleiner Effekt tritt für die In-C-Probe mit ihren besonders ausgeprägten Unebenheiten auf. Dies ist in der größeren Streuung der Ergebnisse für die rückgerechnete Schichtdicke im Vergleich zu den anderen beiden In-Proben in Abbildung 6.3 zu erkennen.

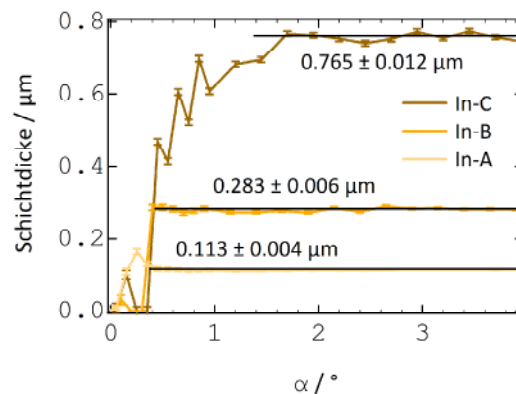


Abbildung 6.3.: Nach Gleichung (3.25) berechnete Schichtdicken aus den in Abbildung 6.2 dargestellten GIXRF-Intensitätsverläufen für die drei In-Sputterschichten.

Die Schichtdicke der Indiumschichten wurde mit den in Tabelle 6.2 aufgeführten Methoden komplementär bestimmt. In der Tabelle sind neben den Ergebnissen der quantifizierten Schichten aus den GIXRF-Intensitätsverläufen auch die Ergebnisse durch Wägemessung der abgeschiedenen Sputterschichten, durch REM-Messungen an einer Bruchkante und der Homogenitätsuntersuchung mittels μ -RFA aufgeführt. Alle bestimmten Schichtdicken bis auf die REM-Schichtdicke bei In-C stimmen im Rahmen ihrer Unsicherheiten gut bis sehr gut überein.

Bei den REM-Messungen kann immer nur ein wesentlich kleinerer Ausschnitt von der Probenoberfläche als bei den GIXRF-Messungen berücksichtigt werden. Bei dem weichen Indium ist es möglich, dass bei der Präparation der Bruchkante auch eine Verschmierung dieser aufgetreten ist. Bei den anderen Messverfahren wird immer über eine größere Probenoberfläche gemittelt. Diese Mittelung erklärt auch die Abweichung der Schichtdickenbestimmung aus den Wägemessungen zu den GIXRF-Messungen. Bei der Wägemessung wird die gewogene Schicht über eine Fläche von ca. 25 cm² gemittelt. Dagegen wird bei der GIXRF-Messung nur der Anteil der Oberfläche berücksichtigt, der durch den Footprint beleuchtet und im Gesichtsfeld des Detektors und im Bereich von 0,1 bis 3 mm² liegt.

Messmethode	In-A / nm	In-B / nm	In-C / nm
Wägemessung (siehe Abschnitt A.1)	123±5	273±11	766±31
REM-Aufnahmen (zwei Vergrößerungen) (siehe Abb. A.2)	140±50	290±50	900±200
μ-RFA (Mittelwert) (siehe Abb. A.4)	140±40	270±30	650±30
XRF aus Einzelwinkeln (siehe Abb. 6.3)	120±20	290±20	760±20
GIXRF (siehe Abb. 6.2)	113±4	283±6	765±12
	113±3	282±5	756±12

Tabelle 6.2.: Schichtdicken für drei unterschiedlich dicke In-Sputterschichten abgeschieden auf einem Si-Wafer. Für die Berechnung der Schichtdicke aus einer gemessenen Massenbelegung wurde eine Dichte von $7.31 \frac{g}{cm^3}$ verwendet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Verwendung der In $L\alpha$ -Fluoreszenzintensitäten zur referenzprobenfreie GIXRF-Quantifizierung der In-Schichten gut geeignet ist.

6.1.3. Homogene CuGa- und CuInGa-Mehrelementschichten

Im nächsten Schritt zur Verifizierung der GIXRF-Methodik für die Verwendung der Cu $K\alpha$, Ga $K\alpha$ und In $L\alpha$ -Fluoreszenzlinien zur Quantifizierung von Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichten mit einem Elementtiefengradienten wurden zwei verschiedene Mehrelementschichten vermessen und quantifiziert, die wie die Schichten in den beiden vorangestellten Abschnitten als homogene Sputterschichten hergestellt wurden. Zum einen wurde eine CuGa-Schicht mit einer nominellen Sputterschichtdicke von 300 nm hergestellt. Zum anderen wurde eine CuInGa-Schicht mit einer nominellen Sputterschichtdicke von 1080 nm hergestellt. Die nominelle Zusammensetzung der Schichten, die aus der Zusammensetzung der Sputtertargets abgeleitet wurde ist in Tabelle 6.3 aufgeführt. Ebenfalls zeigt diese Tabelle die Fitergebnisse für die referenzprobenfreie Quantifizierung GIXRF-Messungen. Die einfallswinkelabhängigen gemessenen und berechneten Fluoreszenzintensitätsverläufe der Schichten sind in Abbildung 6.4a) für die CuGa-Probe und in b) für die CuInGa-Probe dargestellt.

Für die CuGa-Schicht in Abbildung 6.4a) stimmen die Cu- und die Ga-Konzentration des Fits sehr gut mit den Herstellerangaben für die Zusammensetzung des Sputtertargets überein. Ebenso stimmt die gefittete Schichtdicke gut mit der nominellen Sputterschichtdicke und der REM-Schichtdicke überein. Daraus lässt sich schließen, dass die Shelfanpassung der Responsefunktion für die Ga K-Linien, die mit dem gleichen Faktor angepasst wurden wie die Cu K-Linien, für die Entfaltung der Spektren geeignet ist (siehe Abschnitt 5.2.3.2).

Auffällig ist beim Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten Fluoreszenzintensitäten in Abbildung 6.4a), dass für die Cu $K\alpha$ -Linien im Bereich von 0.7° bis 1.4° die gefittete und die gemessene Kurven voneinander abweichen. Weiterhin liegt der Abfall der Intensität im Bereich des Totalreflexionswinkels bei ca. 0.2° und nicht, wie zu erwarten, bei 0.3°. Diese beiden Effekte lassen auf einen nicht optimal bestimmten effektiven Raumwinkel der Detektion schließen. Nach Abschnitt 5.3.3 kommen verschiedene Kombinationen einer größeren Unsicherheit für die Strahlbreite, den Abstand zwischen Probe und Detektor und beim Offsetwinkel in Betracht, da sich die Unsicherheiten teilweise gegenseitig aufheben bzw. beeinflussen.

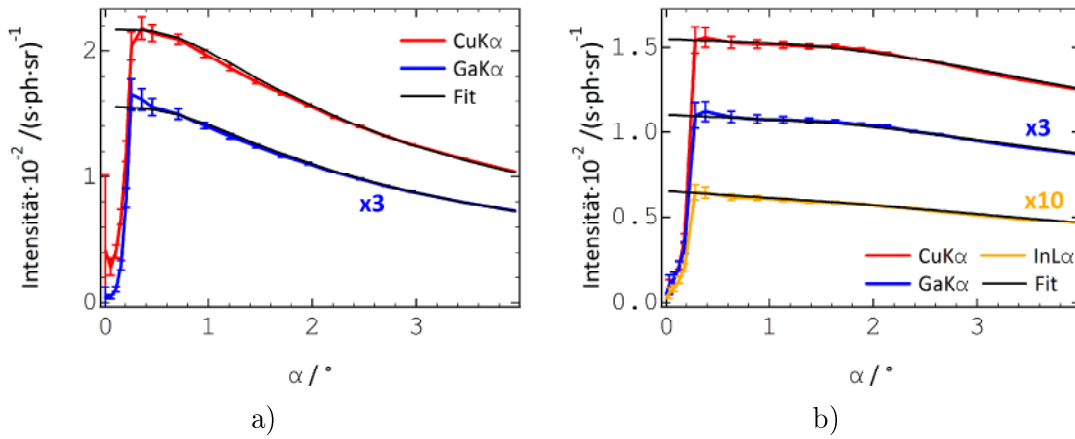


Abbildung 6.4.: Gemessene und aus den Fits berechneten GIXRF-Fluoreszenzintensitätsverläufe für eine a) CuGa-Schicht und b) eine CuInGa-Schicht. Die Fit-Ergebnisse für Schichtdicke und Zusammensetzung sind in Tabelle 6.3 aufgeführt.

Weiterhin fällt auf, dass bei sehr kleinen Winkeln die Fluoreszenzintensität der Ga K α -Linie etwas ansteigt, und die der Cu K α -Linie entgegengesetzt abfällt. Damit wird das Verhältnis der beiden Fluoreszenzlinien zueinander stärker verschoben, als für eine homogene Probe zu erwarten wäre. Es ist nicht davon auszugehen, dass es sich hier um einen Cu zu Ga-Gradienten an der Oberfläche der Probe handelt. Eine analoge Beobachtung wurde auch bei der Cu K α -Linie zur Cu K β -Linie in Abschnitt 5.2.3.4 gemacht. Die Ga K α -Linie ist ebenfalls um ca. 1 Größenordnung kleiner als die Cu K α -Linie und befindet sich in etwa bei einer vergleichbaren Energielage wie die Cu K β -Linie. Dieser Effekt in Abbildung 6.4a) ist also dem Verhalten bei der Entfaltung der Spektren bei niedrigen Zählraten zuzuschreiben.

	Cu / at.%	Ga / at.%	In / at.%	d / nm
Fit CuGa-Schicht	85.18±0.05	14.82±0.05	-	313±5
CuGa-Sputtertarget	85.15	14.85	-	
nominelle Sputterschichtdicke	-	-	-	300±5
REM-Aufnahme (s. Abb. A.1)	-	-	-	295±15
Fit CuGaIn-Schicht	61.60±0.05	10.62±0.1	27.78±0.1	1150±20
CuGaIn-Sputtertarget	60.0	10.4	29.6	
nominelle Sputterschichtdicke	-	-	-	1080±40
REM-Aufnahme (s. Abb. A.1)	-	-	-	1030±90

Tabelle 6.3.: Zusammensetzung und Schichtdicke der Mehrelementsputterschichten für die referenzprobenfreie GIXRF-Quantifizierung und komplementäre Angaben im Vergleich. Für die Unsicherheit der Zusammensetzung der Sputtertargets ist keine Angabe vorhanden.

Für die CuInGa-Schicht stimmen die gefitteten Ergebnisse im Rahmen der bestimmten Unsicherheiten aus dem Fit nicht mit der Herstellerangabe für die Zusammensetzung des Sputtertargets überein. Die Schichtdicke stimmt mit den Werten der nominellen Sputterschichtdicke und der REM-Schichtdicke befriedigend überein. Bei der Zusammensetzung stimmt das Ergebnis für die Ga-Konzentration gut mit der Herstellerangabe für das Sputtertarget mit einer Abweichung von ca. 0.2 at.% überein. Für Cu und In weichen die Ergebnisse um 1.5 at% bzw. 1.8 at% voneinander ab. Das entspricht einer relativen Unsicherheit von ca. 2.5% für die Cu-Konzentration und 6.5% für die In-Konzentration. Bei der quantifizierten Schichtdicke ist der Wert im Vergleich zur nominellen Sput-

terschichtdicke um ca. 70 nm zu groß. Dies entspricht einer relativen Unsicherheit von ca. 6%. Das Ergebnis für die Schichtdicke aus der REM-Aufnahme wurde aus einer weniger geeigneten Einstellung mit einer kleineren Vergrößerung gewonnen. Dem entsprechend hat diese eine recht große Unsicherheit. Der ermittelte Wert liegt jedoch noch unter der Dicke für die nominelle Sputterschichtdicke. Mögliche Ursachen für die Abweichungen werden im Folgenden kurz diskutiert, konnten im Rahmen dieser Arbeit aber nicht abschließend geklärt werden.

Die Abweichungen in der Schichtdicke können verschiedene Ursachen haben. Für die Probe wurde keine ergänzende Wägemessung zur Schichtdickenbestimmung der gesputterten Schicht vorgenommen. Unter Annahme einer in etwa doppelt so hohen relativen Unsicherheit für die nominelle Sputterschichtdicke im Vergleich zu der Dicke aus einer Wägemessung stimmen die Schichtdicken für die CuInGa-Schicht nur befriedigend überein. Die CuInGa-Probe mit einer Größe von $1.25 \times 5 \text{ cm}^2$ hatte nur ein Viertel der Fläche der üblichen $5 \times 5 \text{ cm}^2$ Probenfläche für die Sputterproben. Die Lage der Probe in der Sputterkammer hat einen Einfluss auf die tatsächliche Schichtdicke im Vergleich zur nominellen Schichtdicke, ist aber nicht mehr in detail nachvollziehbar. Stammt die Probe aus der Mitte der Sputteranlage, kann die tatsächliche Schichtdicke nach oben hin im Vergleich zur nominellen Sputterdicke abweichen wie bei den μ -RFA-Aufnahmen gezeigt (siehe Abschnitt A.3.2) werden konnte. Abweichungen von 10 nm bis 20 nm sind dadurch durchaus erklärbar. Darüber hinaus wurde die Schicht mit einer anderen Sputteranlage durchgeführt, für die keine Schichtdickenhomogenitätsuntersuchungen mit einer μ -RFA-Messung durchgeführt wurden. Damit können Unsicherheiten für die Schichtdicke der gesputterten Schicht auch größer sein.

Eine orts aufgelöste Zusammensetzungsvariation von ein bis zwei Atomprozent durch Sputtern tritt nicht auf, welche die signifikante Abweichung der Cu- und der In-Konzentration erklären könnte. Für die Unsicherheit der Zusammensetzung des Sputtertargets ist keine Angabe vorhanden. Es wird angenommen, dass die Zusammensetzung des Targets mit der gesputterten Schicht übereinstimmt, wie bereits für die CuGa-Schicht bestätigt wurde.

Aus Tabelle 5.1 in Abschnitt 5.2.3.3 geht hervor, dass durch Anpassung des Shells die Zahl der Ereignisse für die In $L\alpha$ -Fluoreszenzlinie um ca. 4.5 % verringert wird. Ein mögliche Ursache dafür ist der nun wesentlich besser angepasste Untergrund unter dem In L-Spektrum durch den erhöhten Shelfanteil der Cu und der Ga K-Linien. Ein weiterer Effekt, der durch die Shelfanpassung auftritt ist eine effektiv geringere Zunahme des Flächeninhalts der Responsefunktion der In $L\alpha$ -Linie im Vergleich zur Cu $K\alpha$ -Linie. Die In $L\alpha$ -Linie liegt ca. 5 keV energetisch unter der Cu $K\alpha$ -Linie. Der Flächeninhalt der Responsefunktion im Bereich des Shelf überstreicht einen größeren Bereich im Spektrum. Für eine adäquate Anpassung von Responsefunktionen geringerer Energie, müsste eine höheres Shelf angepasst werden um einen adäquaten Anteil an Verlusten der im Detektor erzeugten Ladungswolke zu repräsentieren.

Bei der Quantifizierung der CuInGa-Schicht ergab sich aber nur ein erhöhtes Ergebnis für die Cu-Konzentration aber nicht für die Ga-Konzentration. Hier kann die Gewichtung der Höhe der Intensitäten bei der Ausgleichsrechnung mit dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus eine Ursache sein. Die Cu $K\alpha$ -Linie weist eine um rund den Faktor 5 höhere Intensität als die Ga $K\alpha$ -Linie auf und damit auch eine kleinere relative Unsicherheit, wodurch sie eine größere Gewichtung bei der Anpassung erhält.

Zusammenfassend kann für diesen Abschnitt gesagt werden, dass die referenzprobenfreie GIXRF-Methodik auch für die Quantifizierung von Mehrelementschichten gut geeignet ist. Als Ergebnis aus der Untersuchung einer homogenen CuGa-Schicht und einer CuInGa-Schicht wird für die folgenden Untersuchungen der Elementgradienten in Cu(In,Ga)Se₂-Schichten abgeleitet, dass eine mögliche Tendenz von zu dick bestimmten Schichten bestehen kann und bei der Quantifizierung mit einer zu hohen Cu-Konzentration und einer zu niedrigen In-Konzentration gerechnet werden kann. Für eine abschließende Klärung, die den Rahmen dieser Arbeit übersteigt, müsste die Entfaltung der aufgenommen Spektren überprüft und weitere mögliche Ursachen für die quantitativen Abweichungen ausgeschlossen

werden.

6.2. Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichten mit einem flachen Ga zu In Gradienten

In diesem Abschnitt wird das Ergebnis der referenzprobenfreien Quantifizierung von Elementtiefengradienten mittels GIXRF dargestellt, welche an einer Cu(In,Ga)Se₂-Probe mit einem relativ flachen Gradienten durchgeführt wurde. Die Probe stammt aus einem Drei-Stufen-Prozess, dessen Proben für einen umfassenden Vergleich von verschiedenen Techniken zur Analyse von Elementtiefenverteilungen in Dünnschichten genutzt wurden. Abou-Ras et al. haben diese Untersuchung an Cu(In,Ga)Se₂-Absorbern durchgeführt, die alle aus dem gleichen Produktionsprozess stammen und auf identischen Mo-beschichteten Kalknatronglassubstraten abgeschieden wurden, um neben dem Gradienten die Methoden bezüglich ihrer Ortsauflösung, Tiefenauflösung, Messgeschwindigkeit, Zugang und Nachweisgrenze zu vergleichen. Dabei wurden insgesamt 18 Verfahren zur Bestimmung der Elementtiefengradienten angewendet, die in die unterschiedlichen Kategorien: Tiefenprofilierung¹, zerstörungsfreie Techniken und Techniken an Bruchkanten unterteilt sind.

Qualitativ zeigen überwiegend alle Methoden für den bestimmten Ga-Gradienten in der Schicht ein vergleichbares Ergebnis mit einem relativ flachen Abfall der Ga-Konzentration im oberen Teil des Absorbers und einem Anstieg der Ga-Konzentration zum Rückkontakt hin. Qualitativ zeigen die Ergebnisse also den typischen Doppel-Gradienten für die Ga zu In-Konzentration. Quantitativ zeigt sich aber, dass es teilweise signifikante Abweichungen zwischen den absoluten Werten für die Elementkonzentrationen zwischen den Ergebnissen gibt. Genau genommen kann man sagen, dass innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen der Vergleich 18 verschiedene Ergebnisse zeigt. Die meisten dieser Techniken sind dabei auf eine Kalibrierung durch Referenzproben oder Referenzmessungen angewiesen (siehe Tabelle 2 in [7]). Für diesen Zweck wurde die integrale Zusammensetzung und Schichtdicke der Proben durch eine standardbasierte XRF-Messung an einem wellenlängendispersiven Spektrometer gemessen. Das Ergebnis ist in Tabelle 6.4 eingetragen. Als Angabe für eine laterale Homogenität wird ein Wert von 5 % relativ angegeben, der durch die Rotation des Substrathalters während des Drei-Stufenprozesses erreicht wird. Bei einigen Methoden gibt es weiterhin einen Abfall der Ga-Konzentration zum Front- bzw. Rückkontakt hin, der aber auch ein Artefakt der Messmethode, z.B. durch einen Einsputtervorgang hervorgerufen sein kann.

Cu / at. %	Ga / at. %	In / at. %	Se / at. %	Dicke / μm
23 $\pm$ 1	9 $\pm$ 1	17 $\pm$ 1	51 $\pm$ 1	$\sim$ 2

Tabelle 6.4.: Durchschnittliche Zusammensetzung der Cu(In,Ga)Se₂-Probe, die für die Vergleichsstudie von Abou-Ras et al. [7] verwendet wurde.

Als Zusammenfassung unter dem Gesichtspunkt eines Ga-Doppelgradienten zeichnet sich ein Bild durch die meisten Methoden (siehe Abbildung 10 in [7]) mit einer Frontkonzentration von 6-12 at.%, einem Minimum mit 5-9 at.% und einer Konzentration von 9-15 at.%. Diese Abweichungen des Gradientenverlaufs sind größer als durch die angegebenen möglichen Abweichungen von 5 rel.%, die trotz Substratrotation und damit homogenen Bedingungen im Prozessfenster gegeben sind. Gerade im Hinblick auf eine Korrelation der physikalischen Eigenschaften mit dem Gradienten sind die quantitativen Abweichungen über die Vielfalt der Tiefenprofilierungsmethoden substantiell.

¹Begleitet durch ein Auflösen der Schicht beispielsweise durch Sputtern.

Auszugsweise sind die Ergebnisse für die XPS, SIMS, SNMS und ToF-SIMS-Techniken in Abbildung 6.5 dargestellt [7]. Zur besseren Vergleichbarkeit ist das Ergebnis aus der referenzprobenfreien GIXRF-Messung, die ebenfalls an einem Probenstück aus dieser Vergleichsstudie gemacht wurde in der Abbildung eingefügt.

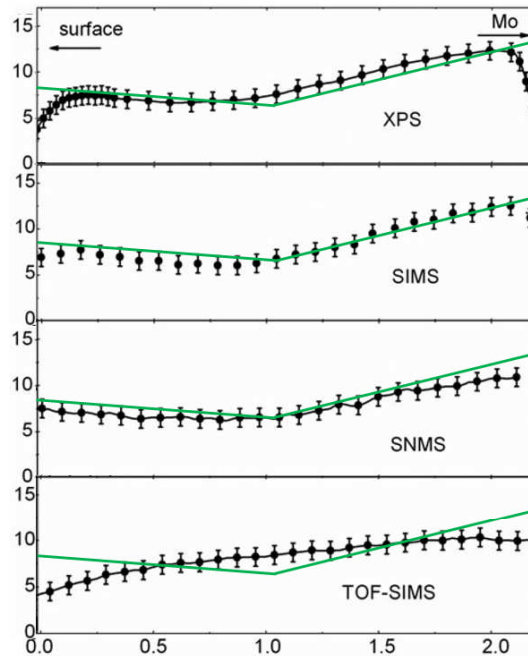


Abbildung 6.5.: Auswahl an Ergebnissen aus einer Vergleichsstudie zur Bestimmung von Elementtieftengradienten in Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschichten [7]. Die Abbildung ist zur besseren Vergleichbarkeit mit dem Ergebnis aus der referenzprobenfreien GIXRF-Messung ergänzt, die ebenfalls an einem Probenstück aus dieser Vergleichsstudie gemacht wurde.

Anpassung durch den 3-stufigen Quantifizierungsalgorithmus

Das vollständige Ergebnis der referenzprobenfreien GIXRF-Messung und Quantifizierung ist in Abbildung 6.6a) und b) gezeigt. In Abbildung 6.6a) sind farbig für die Ga K α (blau) Cu K α (rot) und In L α (orange)-Linie die anregungswinkelabhängigen Fluoreszenzintensitätsverläufe dargestellt. In schwarz sind die entsprechend berechneten Intensitätsverläufe für das Fitergebnis aus dem 3-stufigen Quantifizierungsalgorithmus ergänzt. Der bestimmte Elementtieftengradient ist in Abbildung 6.6b) dargestellt.

In der Ausgleichsrechnung wurden nur Winkel über 0.3° berücksichtigt. Es tritt wieder der typische Abfall der Fluoreszenzintensitäten, verursacht durch einen möglichen erhöhten Anteil an spekularer Reflexion bei Winkeln nahe des Grenzwinkels der Totalreflexion für Cu(In,Ga)Se₂ auf. Die aus dem Fit berechneten Fluoreszenzintensitäten stimmen für Winkel größer 0.3° gut mit dem Verlauf der gemessenen Winkelverläufe überein. Am wenigsten Übereinstimmung ist für die Cu K α -Linie erreicht. Die Cu-Konzentration wird nur für einen maximalen Winkel von 4° bestimmt und für die weiteren Quantifizierungsstufen nicht weiter angepasst, ebenfalls ist im Modell nur eine konstante Cu-Verteilung vorgesehen. Die quantitativen Ergebnisse aus dem Fit sind in Tabelle 6.5 angegeben. Die Ergebnisse stimmen sehr gut mit den integralen Ergebnissen aus Tabelle 6.4 im Rahmen der angegebenen Unsicherheiten überein.

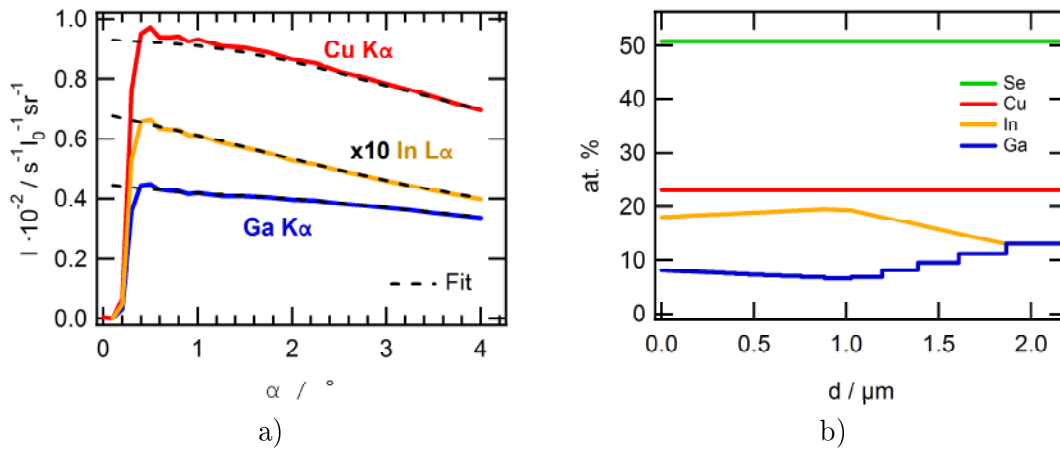


Abbildung 6.6.: a) Gemessene (farbig) und aus dem Fit berechnete (schwarz) GIXRF Intensitätsverläufe für Ga K α (blau) Cu K α (rot) und In L α (orange). Für den Fit wurden die Intensitätswerte ab einem Winkel von 0.3° verwendet. b) Der aus den Intensitätsverläufen bestimmte Elementtiefengradienten aus dem dreistufigen Quantifizierungsalgorithmus für Cu, Ga, In und Se. Die Stufen veranschaulichen die für den Fit verwendeten 25 Subschichten.

Cu /at. %	Ga / at. %	In / at. %	Se / at. %	Dicke / μm
23.1	8.3	17.9	50.7	2.16
	8.2, 6.9, 13.2	18.0, 19.3, 13.0		M: 1.02

Tabelle 6.5.: Durchschnittliche Zusammensetzung und Zusammensetzung für den Ga und In-Gradienten aus der GIXRF-Messung dargestellt in Abbildung 6.6a) und b).

Die Unsicherheiten aus dem Fit sind in Tabelle 6.6 angegeben. Aus der Ausgleichsrechnung ergibt sich für die Cu-Konzentration eine relative Unsicherheit von ca. 1.5%. Dies entspricht einer Cu-Variation von ± 0.4 at.%. Hierbei ist zu beachten, dass die Unsicherheit aus der Anpassung der Responsefunktion (siehe Abschnitt 5.2.3.3) mit relativ 3.4% diesen Wert übersteigt und damit die Unsicherheit wesentlich größer sein könnte. Für die Ga-Konzentration ist die bestimmte Unsicherheit aus der Ausgleichsrechnung ebenfalls bei relativ 1.5% .

	Cu	Ga	In	Se	Position x_{Min} / μm
$\pm$ at. %	0.4	0.2, 0.2 , 0.7	0.2, 0.2 , 0.7	0.8	0.2
$\pm$ %, relativ	1.5	1.5, 2.5, 4.8	1.2, 1.1, 5.4	1.5	7.5

Tabelle 6.6.: Unsicherheiten aus der Ausgleichsrechnung und aus dem Konfidenzbereich, bestimmt aus Abbildung 6.7a) bis d).

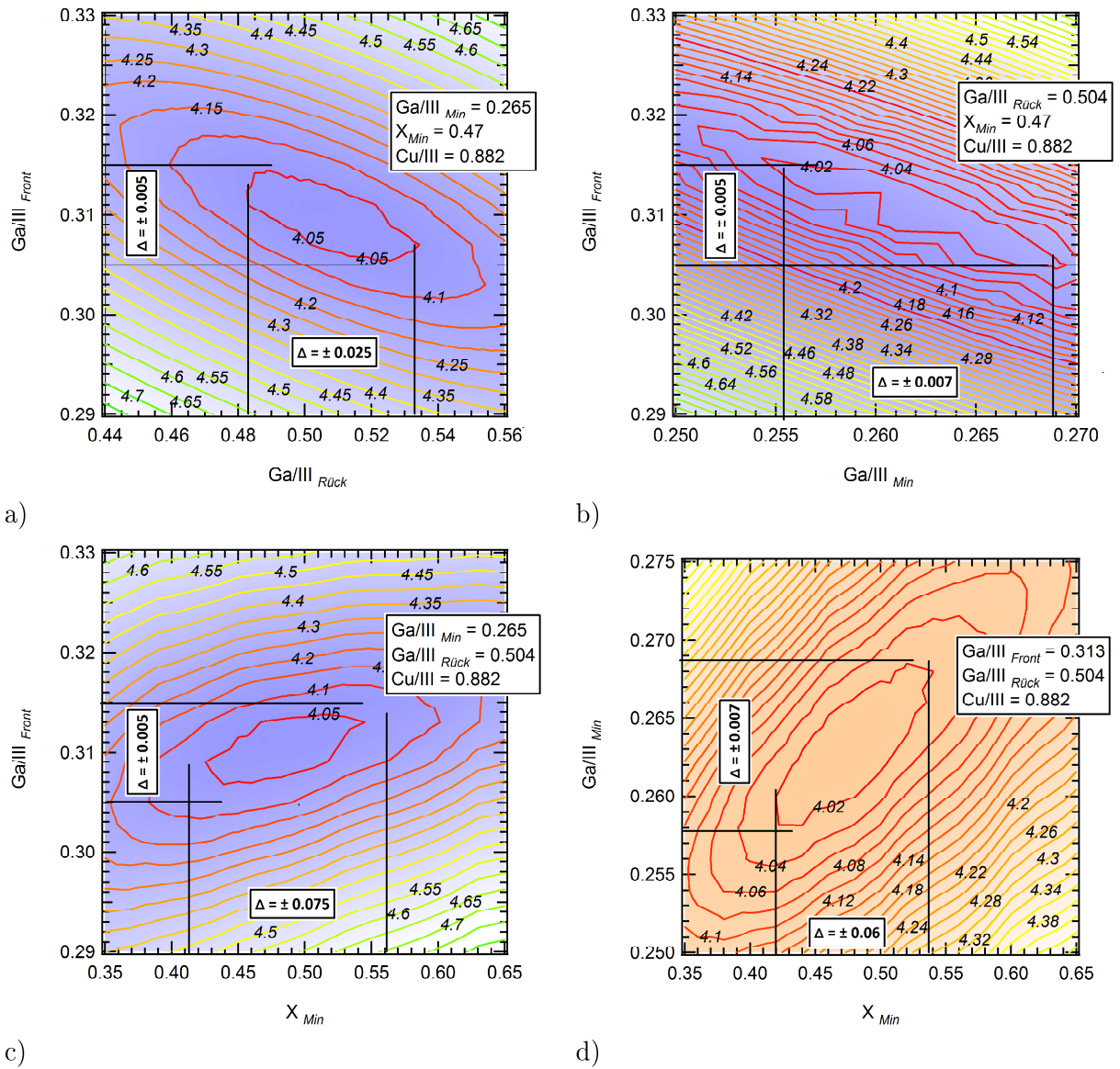


Abbildung 6.7.: Konfidenzbereiche für verschiedene Parameterpaare. Die Graphen zeigen die Abhängigkeit von $\log(\chi^2)$ von der Variation der verschiedenen Fitparameter. Es wurden gegeneinander variiert: a) $\text{Ga/III}_{\text{Front}}$ vs. $\text{Ga/III}_{\text{Rück}}$, b) $\text{Ga/III}_{\text{Front}}$ vs. $\text{Ga/III}_{\text{Min}}$, c) $\text{Ga/III}_{\text{Front}}$ vs. x_{Min} und zusätzlich d) $\text{Ga/III}_{\text{Min}}$ vs. x_{Min} . Die Abbildungen zeigen die Unsicherheitsbereiche der verschiedenen Fitparameter abgeleitet aus dem Unsicherheitsbereich dem Wert $\text{Ga/III}_{\text{Front}}$ für die Ga-Konzentration im Frontbereich.

Da die Parameter für das Ga/III-Verhältnis im Minimum und am Rückkontakt und die Position des Minimums in einer separaten Stufe im Quantifizierungsalgorithmus angepasst werden, wird die Unsicherheitsbetrachtung anhand der in Abbildung 6.7a) bis d) dargestellten Konfidenzbereiche für χ^2 gemacht. Die Abbildung zeigt die Konfidenzbereiche für die Variation verschiedener Parameterpaare. Dabei wurden für die verschiedenen Paare der Wert von χ^2 nach Gleichung (3.26) berechnet. Die Messwerte wurden wie beim Fit ab einem Anregungswinkel von 0.3° berücksichtigt. In der Darstellung ist er in Form von Höhenlinien mit einem hinterlegten Farbverlauf $\log(\chi^2)$ dargestellt. Die Höhenlinien sind durch die Berechnung aus einzelnen Messpunkten nur ellipsenförmig und dementsprechend zu

interpretieren ([82] S. 694). Das Ga/III-Verhältnis an der Oberfläche dient als Ausgangspunkt bei der Betrachtung der Konfidenzbereiche, da diese bereits in der zweiten Stufe des Quantifizierungsalgorithmus bestimmt wird. Dementsprechend zeigen die Abbildungen 6.7a) bis d) die Konfidenzbereiche der Parameterpaare: a) Ga/III_{Front} vs. Ga/III_{Rück}, b) Ga/III_{Front} vs. Ga/III_{Min}, c) Ga/III_{Front} vs. x_{Min} und zusätzlich d) Ga/III_{Min} vs. x_{Min}. Für alle Abbildung wurden die Schichtdicke $d = 2.16 \mu\text{m}$ und das Cu/III-Verhältnis von 0.882 aus dem Fit verwendet. Die restlichen Parameter wurden für die Variation entsprechend des Fitergebnisses konstant gelassen. Die Achsen in den Abbildungen zeigen den Variationsbereich der jeweiligen Parameter. Die konstanten Werte sind in der Box notiert. Ausgehend von einer Variationsbreite von ± 0.005 für das Ga/III-Verhältnis am Frontkontakt wurden die resultierenden Variationsbreiten für die anderen drei Parameter daraus abgeleitet und sind in den Abbildungen gekennzeichnet. Zur Überprüfung der Konsistenz ist in Abbildung 6.7 d) der Konfidenzbereich für eine Variation des Ga/III-Verhältnisses zur Position des Minimums dargestellt.

Bei dieser Unsicherheitsbetrachtung ist zu beachten, dass bei der Ausgleichsrechnung nur die statistischen Unsicherheiten als Gewichtungsfaktoren eingehen, da die Unsicherheiten aus dem Raumwinkel als eine gerichtete Unsicherheit gesehen werden kann. Durch die Unsicherheiten bei den Parametern für den Raumwinkel kommt es zu einer systematischen Verschiebung der Fluoreszenzintensitäten, die für alle Anregungswinkel gleich gerichtet und nicht wie bei der Unsicherheit aus den Detektorereignissen statistisch verteilt ist. Die Unsicherheitsangabe für die Ga-Konzentration im Frontbereich kann damit größer sein und damit auch die Fortsetzung der Unsicherheiten in der Konfidenzbetrachtung. Für die in der Tabelle gemachten Angaben zu den Unsicherheiten ist damit zu schließen, dass sie auch in Bezug auf die Konsistenz mit der Unsicherheit des Raumwinkels in folgenden Untersuchungen überprüft und angepasst werden müssen.

Zusammenfassend kann aber festgestellt werden, dass sich die Unsicherheiten für das Ga/III-Verhältnis für das Minimum, dass sich ungefähr in der Mitte der Absorberschicht befindet, nur leicht erhöht. Für das Ga/III-Verhältnis am Rückkontakt und die Position des Minimums erhöht sich die relative Unsicherheit um ca. eine halbe Größenordnung auf ca. 5% für das Ga/III-Verhältnis am Rückkontakt und auf 7.5% für die Position des Minimums. Für die Ga-Konzentration am Rückkontakt bedeutet dies eine Unsicherheit von 0.7 at.%. Dieses Ergebnis korreliert sehr gut mit der in Abschnitt 4.3.1 gemachten theoretischen Abschätzung der Auflösbarkeit von Ga zu In-Gradienten. Dort wurde die Auflösbarkeit von zwei leicht unterschiedlichen Ga-Gradienten untersucht, deren Verlauf zwar nur stetig steigend war, aber deren Ga-Konzentrationen am Rückkontakt sich um 1 at% voneinander unterscheiden. In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass zunächst unter Vernachlässigung der Unsicherheit aus dem Raumwinkel, für Ga-Gradienten mit einem relativ flachen doppelten Ga-Verlauf die Unsicherheit der bestimmten Ga-Konzentration am Rückkontakt unter 1 at% liegt.

6.3. Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichten mit einem steilen Ga zu In Gradienten

Teile der Ergebnisse im folgenden Abschnitt sind in [99] veröffentlicht.

In den folgenden beiden Unterabschnitten 6.3.1 und 6.3.2 werden als Beispiel für Absorberschichten mit einem stark ausgeprägten Ga zu In-Elementgradienten die referenzprobenfreien GIXRF-Quantifizierungsergebnisse für zwei unterschiedlich prozessierte Proben untersucht, die die Anwendbarkeit der GIXRF-Methodik in realen Schichtsystemen zeigen. Die Schichten wurden mit einem leicht modifizierten Drei-Stufen-Prozess hergestellt (siehe Abbildung 6.8 und Abschnitt 2.3). In der ersten Stufe wurde bei einer Substrattemperatur von 330°C zunächst Ga und Se aufgedampft, gefolgt von In und Se. In der zweiten Stufe wird Cu und Se zugeführt mit einer Erhöhung der maximalen Substrattemperaturen auf 430 °C bzw. 530 °C für die beiden Proben. In der dritten Stufe werden

In, Ga und Se gleichzeitig aufgedampft. Entsprechend der maximalen Substrattemperatur werden die beiden Proben im folgenden als die 530°C-Probe und die 430°C-Probe bezeichnet.

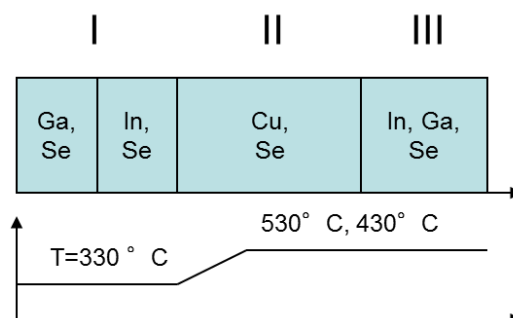


Abbildung 6.8.: Skizze des verwendeten Drei-Stufen-Prozesses (siehe auch Abschnitt 2.3) zur Herstellung der Proben mit einem steilen Ga zu In-Gradienten. Ablauf der Zugabe der Element in den verschiedenen Stufen und der Temperatur am Substrat. Abbildung aus [104].

Beide Proben weisen einen signifikant steileren Abfall der Ga-Konzentration bis zum Minimum in der Schicht im Vergleich zu der Probe in Abschnitt 6.2 auf. Die Ga-Gradienten bei der 530°C-Probe und bei der 430°C-Probe fallen bereits im oberen Teil der Schicht über mehrere Atomprozent zum Minimum hin ab. Die 430°C-Probe zeigt ebenfalls einen steileren Anstieg zum Maximum am Rückkontakt. Bei der 530°C-Probe steigt der Ga-Gehalt zum Maximum am Rückkontakt hin um ca. 3 at.% während bei der Schicht aus Abschnitt 6.2 dieser um ca. 6 at.% ansteigt. Zur besseren Vergleichbarkeit sind in Abbildung 6.13b) die Ga-Gradienten der der Proben zusammen dargestellt.

Die Proben wurden im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprojektes [1] präpariert und zu einem späteren Zeitpunkt als die bisher vorgestellten Proben vermessen. Dadurch stand für die Messungen in einer erweiterten UHV-Kammer mit einem 9-Achsen Manipulator [65] ein erweiterter Winkelbereich zur Verfügung, der eine Variation des Einfallswinkels über die bisherigen maximalen 5° hinaus ermöglichte. Der variierte Winkelbereich zwischen Probe und Anregungswinkel betrug 0° bis 25° . Für eine hinreichend genaue Ermittlung des Intensitätsverlaufs wurde eine variable Schrittweite zwischen 0.05° für sehr kleine Winkel und 2° für Winkel größer als 5° angewendet. Im Vergleich zu der alten Kammer, bei dem sich der Detektor mit der Probe mitdreht und damit ein konstanter Winkel von 90° zwischen Probe und Detektor gehalten wird, ist bei der neuen Kammer der Winkel zwischen Detektor und anregenden Strahl bei 90° konstant, wodurch sich während der Messung der Detektionswinkel verändert.

Bei den GIXRF-Messungen der Proben dieses Abschnitts, war die Position der Detektorchiplende korrigiert (siehe Abschnitt 5.2.3), wodurch eine Entfaltung der Spektren entsprechend Abschnitt 5.2.3b) mit den unveränderten Detektorresponsefunktionen aus der Detektorkalibrierung und mit Untergrundanteilen entsprechend für die Bremsstrahlung und Resonanter Raman-Streuung ermöglicht wurde. Ebenso wurde eine erweiterte Entfaltung des In L-Spektrums durch feste Multipletts für die drei In L-Unterschalen entsprechend [53, 78] durchgeführt. Die Entfaltung der Spektren wurde im Rahmen des Projekts von Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Röntgen- und IR-Spektrometrie der PTB optimiert.

6.3.1. Quantifizierung steilerer Ga zu In-Gradienten

Die 530°C-Probe wurde bei einer für Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschichten, die auf Glas abgeschieden werden, üblichen Substrat-Temperatur von 530°C hergestellt. Die GIXRF-Messungen wurden wieder bei den in dieser Arbeit üblichen 11 keV Anregungsenergie durchgeführt. In Abbildung 6.9a) sind die Fluoreszenzintensitäten der Ga $K\alpha$, In $L\alpha$ und Cu $K\alpha$ -Linie in Abhängigkeit vom Anregungswinkel

und in b) die aus den Kurven referenzprobenfrei quantifizierten Elementtiefergradienten entsprechend für die Ga, In und Cu-Konzentration dargestellt. Für die Quantifizierung wurde der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte dreistufige Quantifizierungsalgorithmus verwendet (siehe Abschnitt 4.4.2). Für die Fluoreszenzintensitätsverläufe sind die gemessenen Kurven farbig und die aus dem Fit berechneten Kurven schwarz gestrichelt dargestellt. Neben dem doppelt-linearen Verlauf der Elementgradienten für Ga und In bzw. dem konstanten Ergebnis für die Cu-Konzentration aus dem dreistufigen Quantifizierungsalgorithmus sind in Abbildung 6.9b) ebenfalls die Ergebnisse einer EDX-Scans an einer Bruchkante gestrichelt in grau hinterlegt. Die Stufen in den Elementgradienten veranschaulichen wieder die 25 Subschichten, in die die Absorberschicht für die Quantifizierung unterteilt wurde.

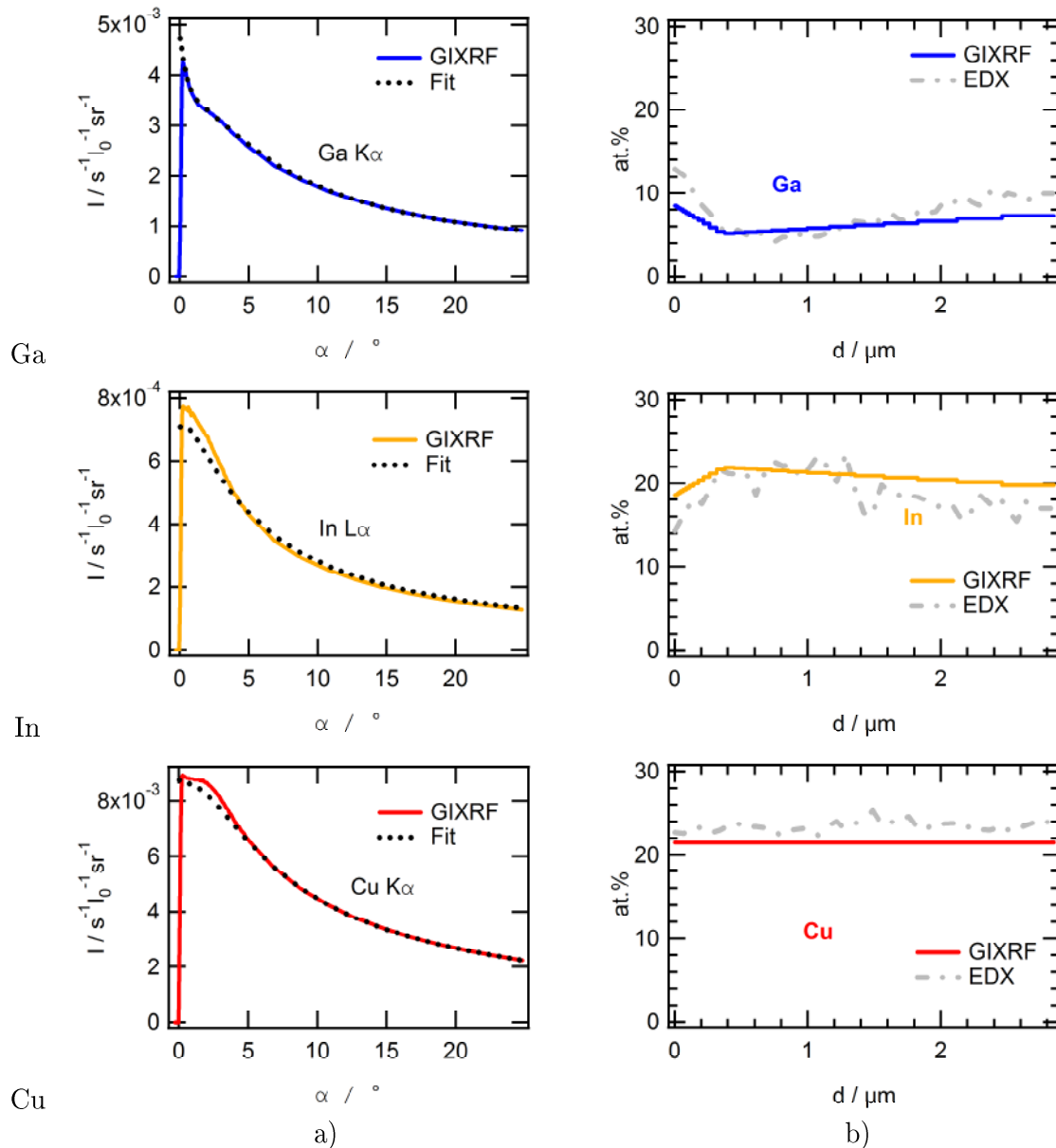


Abbildung 6.9.: a) Gemessene (farbig) und für den Fit berechnete (schwarz-gepunktet) GIXRF-Intensitätsverläufe für Ga K α , In L α und Cu K α für die 530°C-Probe. b) Aus den GIXRF-Verläufen quantifizierte Elementtieferprofile für Ga, In und Cu mit doppelt-linear parametrisiertem Ga zu In-Verlauf (farbige Kurven). Die Ergebnisse einer Elementgradientenanalyse aus einer EDX-Messung an einer Bruchkante sind in grau dargestellt.

Das Ergebnis für die durchschnittliche Zusammensetzung der 530°C-Probe ist in Tabelle 6.7 zusammen mit dem Ergebnis einer WDXRF-Quantifizierung (siehe Abschnitt A.3.1) aufgeführt. Für die GIXRF-Messung wurde die durchschnittliche Zusammensetzung der Probe aus den Zählraten für den Anregungswinkel bei 25° bestimmt. Das quantitative Ergebnis für die Ga zu In-Gradienten ist ebenfalls in der Tabelle aufgeführt. Das Ergebnis aus der WDXRF-Messung wurde verwendet, um die EDX-Tiefengradienten der verschiedenen Element zu normieren, so dass die Durchschnittskonzentration der EDX-Gradienten mit dem WDXRF-Ergebnis übereinstimmen (siehe Abschnitt A.2.2).

530 °C	Cu / at.%	Ga / at.%	In / at.%	Se / at.%	d / μm
WDXRF	23.4	7.5	18.9	50.2	2.8
GIXRF (25 °)	21.5	6.4	20.8	51.4	2.7
GIXRF		8.5, 5.2, 7.4	18.6, 21.9, 19.7		$x_{Min} = 0.45 \mu\text{m}$

Tabelle 6.7.: Ergebnis der integralen Zusammensetzung und Schichtdicke für die 530°C-Probe im Vergleich zur Quantifizierung mit einer WDXRF-Messung. Die WDXRF-Messung wurde verwendet, um den aus einer EDX-Messung bestimmten Elementgradienten zu normieren.

Die Unsicherheiten für die Werte verhalten sich ähnlich wie die Unsicherheiten im vorangegangenen Abschnitt. Damit stimmen die quantitativen Ergebnisse für die durchschnittlichen Konzentrationen nur gut überein. Die Cu-Konzentration weicht im Vergleich des GIXRF-Ergebnisses mit dem WDXRF-Ergebnis um fast 2 at.% nach unten ab. Die Ga-Konzentration um 1 at.%. Dafür liegen die In und Se-Konzentration um c.a 1 at.% bis 2 at.% über dem WDXRF-Ergebnis. Die Abweichungen sind damit etwas größer, als für die Ergebnisse im vorangegangenen Abschnitt (vgl. Tabelle 6.4 und Tabelle 6.5). Die Ursache hierfür ist schwer abzuschätzen. Eine mögliche Erklärung ist die Verwendung eines anderen WDXRF-Gerätes für die Quantifizierung der Probe (siehe Abschnitt A.3.1). Eine andere Möglichkeit ist die veränderte Auswerteroutine, denen die Messungen in der neuen UHV-Kammer mit dem nachgebesserten SDD-Detektor zugrunde lagen (siehe Einführung zu Abschnitt 6.3).

Die Abweichungen in den Ergebnissen der durchschnittlichen Zusammensetzung der Probe erklären auch die Abweichung der bestimmten Elementtiefengradienten aus den GIXRF-Messungen in Abbildung 6.9b). Unter Berücksichtigung der in Abschnitt A.2.2 angegebenen Unsicherheit für die EDX-Gradienten von 1 at.% bis 2 at.%, stimmen die Ergebnisse sehr gut miteinander überein. Das Ergebnis zeigt wie das Ergebnis der referenzprobenfreien Quantifizierung einer GIXRF-Messung in Abschnitt 6.2 die Eignung der in dieser Arbeit entwickelten Methode zur Quantifizierung von Ga zu In-Elementtiefengradienten, die durch einen doppelt-lineare Verlauf approximiert werden können.

Zur besseren Übersicht der relativen Abweichung zwischen Messung und Fit² aus Abbildung 6.9a) ist diese in Abbildung 6.10 für die einzelnen Fluoreszenzlinien dargestellt. Der graue Bereich markiert dabei den Unsicherheitsbereich der gemessenen Zählraten für die unterschiedlichen Anregungswinkel. Die angegebenen anregungswinkelabhängigen Unsicherheiten setzten sich dabei aus einem statistischen Anteil und einem Anteil aus dem Raumwinkel gemäß Gleichung 5.7 zusammen. Für den statistischen Anteil wurde die Unsicherheit aus den Ereignissen für die In L α -Linie als oberer Wert verwendet. Mit einer um mehr als eine Größenordnung kleineren Zählrate für die In L α -Linie im Vergleich zur Cu K α -Linie ist die relative Unsicherheit für In L α ca. um den Faktor 5 größer (vgl. Abbildung A.5). Sie hat damit ca. den gleichen Anteil wie die Unsicherheit aus dem Raumwinkelbereich. Durch den relativ großen Anteil der Unsicherheit aus dem Raumwinkel ist der in Abbildung 6.10 grau dargestellte Bereich somit für die Betrachtung der Abweichungen von allen verwendeten Fluoreszenzlinien geeignet.

Die Abbildung zeigt, dass für alle drei Fluoreszenzlinien die relative Abweichung zwischen Fit und

$$^2\delta = \frac{I_{fit} - I_{mess}}{I_{mess}} \cdot 100 \%$$

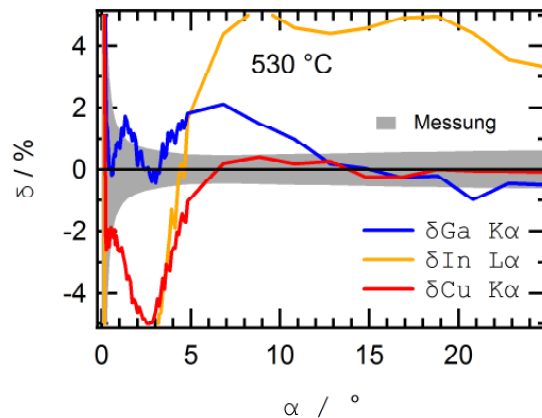


Abbildung 6.10.: Abweichung zwischen Messung und Fit für die Ga K α , In L α und Cu K α -Intensitätsverläufen für die 530°C-Probe aus Abbildung 6.9a). Der grau unterlegte Bereich stellt die Unsicherheit aus der Messung dar.

GIXRF-Messung bei Winkeln größer 3° kleiner als 5% ist. Nur für die In L α -Linie steigt die Abweichung auf ca. 9% für Winkel unter 3° (in Abbildung 6.10 nicht mehr dargestellt). Für die Ga K α und Cu K α -Linie stimmen Fit und Messung für einen großen Winkelbereich innerhalb der Messungengenauigkeit sehr gut überein. Etwas größere Abweichungen außerhalb der Messungengenauigkeit treten bei kleinen Winkeln für die Cu K α -Linie auf. In diesem Winkelbereich sind auch die Abweichungen für die In L α -Linie am größten. Das kann möglicherweise darauf zurückgeführt werden, dass es im Bereich der Oberfläche vereinzelte Abscheidungen mit erhöhten Cu und In-Anteilen gibt, die in dem REM-Ausschnitt für die EDX-Messung nicht beobachtet werden konnten. Derartige Abweichungen sind durch das 6-parametrische Modell eines doppelt-linearen Ga zu In-Gradienten mit einer homogenen Cu-Konzentration nicht berücksichtigt und können deshalb nicht angefitet werden. Die relativ großen Abweichungen für die In L α -Linie im Vergleich zu den beiden anderen Linien ist darauf zurückzuführen, dass durch die kleinere Intensität der In L α -Linie mit entsprechend größerer statistischer Unsicherheit in der Ausgleichsrechnung eine weniger starke Anpassung stattfindet. Inwieweit sich die Unsicherheit aus dem Raumwinkel auf die Quantifizierung der doppelt-linearen Gradienten auswirkt, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

6.3.2. Cu(In,Ga)Se₂-Schichten mit einem zusätzlichen ausgedehnten Cu-Gradienten

Analog zur 530°C-Probe aus dem vorangegangenen Abschnitt sind in Abbildung 6.11a) die Fluoreszenzintensitätsverläufe der Ga K α , Cu K α und der In L α -Linie und in b) die entsprechenden Gradienten aus dem doppelt-linearen Quantifizierungsansatz für die Ga, Cu und In-Konzentration dargestellt. In Tabelle 6.8 sind wieder zum Vergleich die durchschnittlichen Konzentrationen der Elemente in der Schicht aus einer WDXRF-Messung, mit der die EDX-Gradienten in Abbildung 6.11b) normiert wurden, und die Ergebnisse aus der GIXRF-Quantifizierung aufgeführt. Abbildung 6.12 zeigt wieder die relative Abweichung zwischen GIXRF-Messung und Fit für die entsprechenden Fluoreszenzlinien im Vergleich zur grau dargestellten Unsicherheit aus der Messung, die durch die statistische Unsicherheit der detektierten Ereignisse und aus der Unsicherheit für den Raumwinkel festgelegt ist.

430 °C	Cu	Ga	In	Se	d / μm
RFA (EDX)	21.9	7.4	19.7	51.1	2.8
GIXRF (25 °)	20.0	5.9	22.1	52.0	2.7
GIXRF		8.7, 0.1, 12.5	19.2, 27.9, 15.4		$x_{Min} = 1.3 \mu\text{m}$

Tabelle 6.8.: Ergebnis der integralen Zusammensetzung und Schichtdicke für die 430°C-Probe im Vergleich zur Quantifizierung mit einer WDXRF-Messung. Die WDXRF-Messung wurde verwendet, um den aus einer EDX-Messung bestimmten Elementgradienten zu normieren.

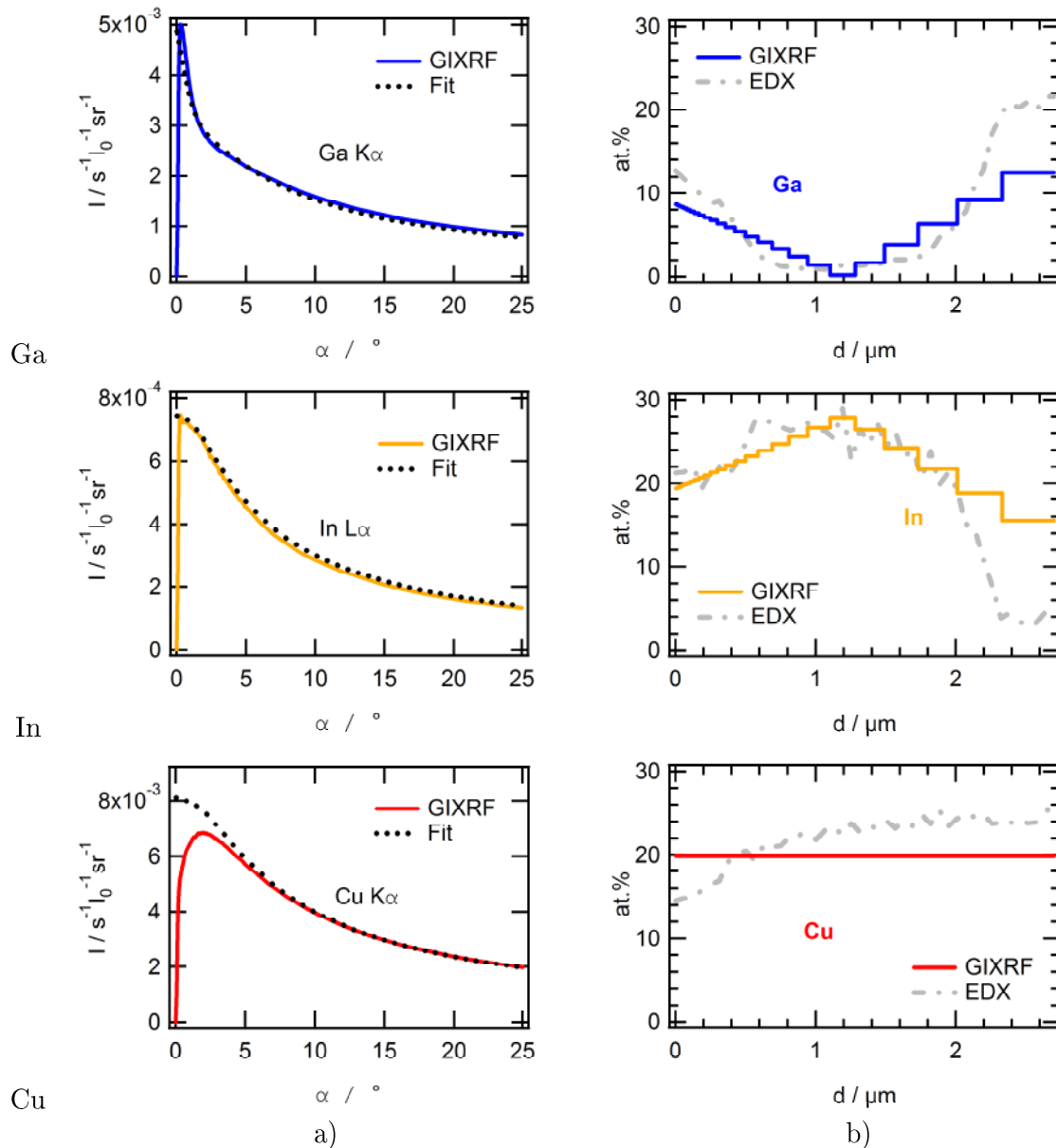


Abbildung 6.11.: a) Gemessene (farbig) und für den Fit berechnete (schwarz-gepunktet) GIXRF-Intensitätsverläufe für Ga K α , In L α und Cu K α für die 430°C-Probe. b) Aus den GIXRF-Verläufen quantifizierte Elementtiefenprofile für Ga, In und Cu mit doppelt-linear parametrisiertem Ga zu In-Verlauf (farbige Kurven). Die Ergebnisse einer Elementgradientenanalyse aus einer EDX-Messung an einer Bruchkante sind in grau dargestellt.

Im Prinzip können hier zunächst die selben Schlüsse wie bei der 530°C-Probe gezogen werden, dass das Ergebnis aus der GIXRF-Messung für den Ga und In-Gradienten im Rahmen der Unsicherheiten (bis zu 2 at.%) mit den EDX-Gradienten bis auf eine zusätzliche Abweichung von ca. 2 at.% für die Ga-Konzentration und ca. 4 at.% für die In-Konzentration gut übereinstimmt. Entsprechend zeigen die relativen Abweichungen zwischen GIXRF-Messung und Fit in Abbildung 6.12 über den Winkelbereich ab ca. 10° eine erhöhte Abweichung im Vergleich zur 530°C-Probe (siehe Abbildung 6.10). Dieser nicht optimal angepasste Fit für die Ga K α und die In L α -Linie zusammen mit der Abweichung der durchschnittlichen Konzentrationen zwischen der WDXRF-Messung und der GIXRF-Quantifizierung können die Abweichungen zwischen dem Verlauf der Ga und In-Konzentration im Vergleich zu den EDX-Gradienten erklären. Eine mögliche Ursache für das schlechter angepasste Fitergebnis ist der Einfluss der Cu K α -Linie auf die Ausgleichsrechnung. Durch die bessere Statistik und die höheren Zählraten wird diese bevorzugt in der Ausgleichsrechnung angepasst. Für große Winkel liegt die Abweichung zwischen Fit und GIXRF-Messung der Cu K α -Linie innerhalb der in Abbildung 6.12 grau dargestellten Messunsicherheit für die GIXRF-Messung.

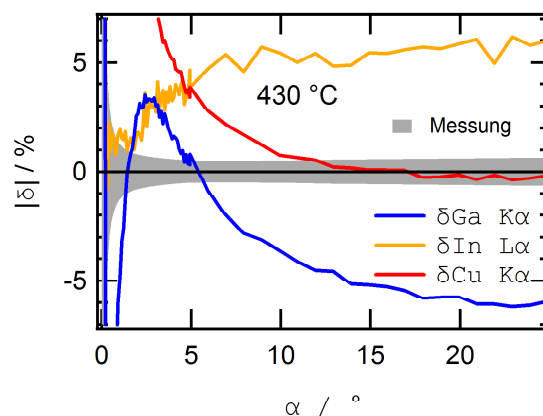


Abbildung 6.12.: Abweichung zwischen Messung und Fit für die Ga K α , In L α und Cu K α -Intensitätsverläufen für die 430°C-Probe aus Abbildung 6.11a). Der grau unterlegte Bereich stellt die Unsicherheit aus der Messung dar.

Für Winkel unterhalb von 10° hin zu kleineren Winkeln steigt die Abweichung dagegen zwischen Messung und Fit für die Cu K α -Linie auf über 20% stetig an. Die Erklärung dafür ist die in der EDX-Messung deutlich sichtbare ausgedehnte Cu-Verarmung von 0,5 μm bis hin zu 1 μm im oberen Bereich der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht. Diese Cu-Verarmung ist untypisch für die als Absorber prozessierten Cu(In,Ga)Se₂-Schichten und nicht vergleichbar mit der über maximal wenige 10 nm auftretenden nanoskaligen Cu-Verarmung (siehe Abschnitt 2.4.2). Gemäß Abschnitt 4.3.2 hat diese nur einen kleinen Einfluss im Bereich sehr kleiner Winkel und ist für den gemessenen GIXRF-Verlauf zu vernachlässigen und dementsprechend nicht in dem 6-parametrischen Quantifizierungsansatz berücksichtigt. In diesem Ansatz mit einem doppelt-linearen Verlauf der Ga zu In-Konzentrationen ist nur ein Parameter für eine konstante Cu-Konzentration über die gesamte Absorberschichtdicke vorgesehen. Für die Weiterentwicklung der Methode, die auch auf verschiedene Cu-Gradienten ausgelegt ist, sollte der Parametersatz und die entsprechende Fitstrategie angepasst werden.

6.4. Diskriminierungsfähigkeit des doppelt-linearen Quantifizierungsansatzes

Eine wichtige Fragestellung bei der Bestimmung des Ga-Gradienten mittels GIXRF z.B. im Hinblick auf eine Prozesskontrolle im Labor und industriellen in-line-Betrieb, ist die Diskriminierungsfähigkeit verschiedener Gradienten innerhalb eines Prozessfensters. Dabei ist beispielsweise ein wichtiger Faktor die maximale Substrattemperatur, deren Variation sich signifikant auf den entstehenden Elementgradienten auswirkt und damit einen maßgeblichen Einfluss auf die Effizienz der Solarzelle hat. Ebenfalls können durch die Aufdampfraten, die einzeln für die Elemente gesteuert werden, gezielt die Gradienten in der Absorberschicht beeinflusst werden. Während Glassubstrate Temperaturen bis zu 600 °C ermöglichen, sind gerade für die technologisch interessanten Ultraleicht-Substrate wie Polyimidfolien die maximal ansteuerbare Substrattemperatur wegen einer geringeren Temperaturstabilität des Substrats auf ca. 400 °C beschränkt. Durch die veränderte Substrattemperatur ist ebenfalls die Diffusion der Elemente in der Absorberschicht während der Herstellung verändert und es bilden sich steilere Ga zu In-Gradienten aus oder sogar mikroskalige Cu-Gradienten wie bei der Probe in Abschnitt 6.3.2. Ein erweiterter Herstellungsansatz, während des gesamten Prozess alle Elemente mit unterschiedlichen Raten anzubieten ermöglicht die gezielte Einstellung von verschiedenen Ga zu In-Profilen unabhängig von der Substrattemperatur [24]. Während des Wachstumsprozesses und am Ende des Herstellungsprozesses würde eine Bestimmung des Verlaufs des jeweiligen Elementgradienten also einerseits eine Beurteilung der Güte einer Absorberschicht in Bezug auf seine gewünschte Beschaffenheit als auch eine Anpassung der Prozessparameter zur Optimierung des Herstellungsverfahrens erlauben. Im folgenden Abschnitt wird aus den bisherigen Ergebnissen für den derzeitigen Entwicklungsstand der referenzprobenfreie GIXRF-Quantifizierung die Diskriminierungsfähigkeit der Methode an relevanten Absorberschichten abgeschätzt. Für die Quantifizierung der Cu-Gradienten muss die Methodik noch weiterentwickelt werden.

In Abbildung 6.13 sind die drei Ga $K\alpha$ - Intensitätsverläufe und in b) die drei gefitteten Ga-Gradienten zum Vergleich der drei Proben aus den vorangegangenen Abschnitten 6.2, 6.3.1 und 6.3.2 zusammen dargestellt. Der Einfluss der veränderten Geometrie zwischen Anregungsstrahl, Probe und Detektor - zum einen mit einem festen Winkel zwischen Probe und Detektor und zum anderen einem mit einem variierenden Detektionswinkel - kann über einen Winkelbereich von 0° bis ca. 5° vernachlässigt werden.

Es zeigt sich bei der Gegenüberstellung der Ga-Gradienten, dass die Bezeichnung flacher Gradient und steiler Gradient nur bedingt bei der Zuordnung der Proben geeignet war. Für die Probe aus Abschnitt 6.2 ist der Ga-Gradient insofern flach, dass er nur um ca. 1.5 at.% in der oberen Hälfte der Schicht abfällt. Bei der Probe aus Abschnitt 6.3.1 fällt die Ga-Konzentration um 3.5 % im ersten Viertel der Schicht ab und steigt zum Rückkontakt hin dafür nur flach an. Nur die Probe aus Abschnitt 6.3.2 mit einem Abfall der Ga-Konzentration auf nahezu 0 und wieder einem Anstieg zum Rückkontakt hin auf ca. die Anfangskonzentration zeigt einen über die gesamte Absorberschicht steilen Verlauf des Ga-Gradienten.

Als Orientierung sind zum Vergleich zwei berechnete Fluoreszenzintensitätsverläufe für zwei homogene Cu(In,Ga)Se₂-Schichten mit einer Ga-Konzentration von 8 at.% und einer Schichtdicke von 2.0 µm bzw. 2.5 µm ebenfalls in Abbildung 6.13a) dargestellt. Die gewählte Ga-Konzentration von 8 at.% wurde dabei an die Frontkonzentration der gemessenen Proben mit den Ga-Gradienten angelehnt. Hier zeigt sich dann auch die Eignung einer leicht abgewandelten Definition für einen flachen Gradienten. Je flacher der Gradient im oberen Schichtbereich ist, desto stärker folgt die Ga $K\alpha$ -Intensität über den Anregungswinkel dem Verlauf der Ga $K\alpha$ -Linie für eine homogene Probe. Durch den stärker integralen Charakter der Fluoreszenzintensität bei größeren Winkeln hat die Ga-Konzentration am Rückkontakt einen Einfluss über einen breiteren Winkelbereich. Die Bezeichnung flacher Gradient sei dementsprechend auf den Verlauf in der oberen Hälfte der Absorberschicht bezogen.

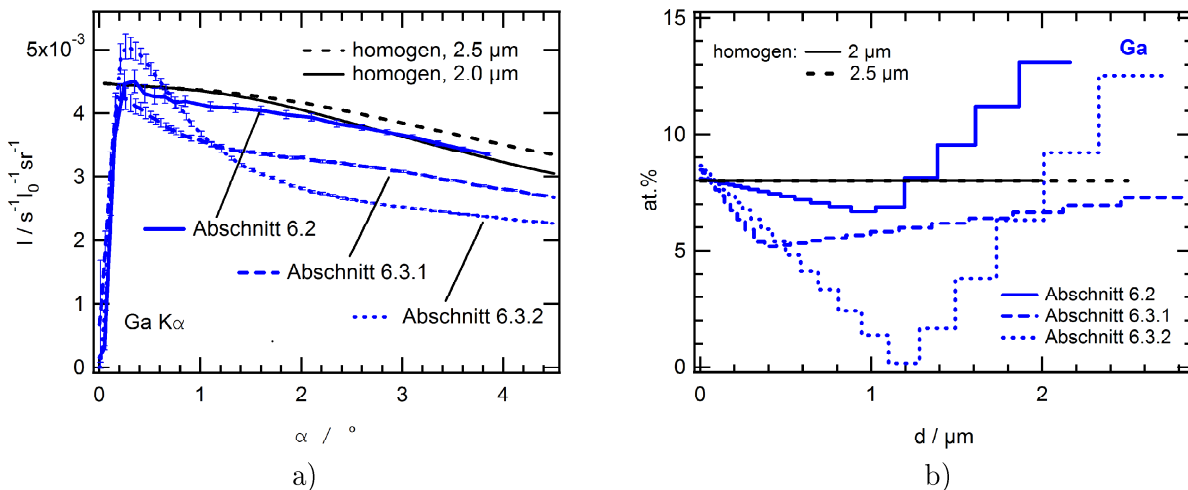


Abbildung 6.13.: a) Vergleich der gemessenen Ga K α - Intensitätsverläufe für die Cu(In,Ga)Se₂-Schichten aus Abschnitt 6.2, 6.3.1 und 6.3.2 in Abhängigkeit vom Anregungswinkel. Zum Vergleich sind zwei berechnete Fluoreszenzintensitätsverläufe für verschieden dicke homogenen Cu(In,Ga)Se₂-Schichten ebenfalls abgebildet. b) Die zu a) entsprechenden Ga-Gradienten, die aus den GIXRF-Verläufen bestimmt wurden.

Für die Diskriminierungsfähigkeit der Ga zu In Gradienten wurde bereits in Abschnitt 4.3.1 gezeigt, dass bei sehr ähnlichen, stetig steigenden Ga-Verläufen mit der gleichen durchschnittlichen Zusammensetzung der Cu(In,Ga)Se₂-Schichten eine Variation am Rückkontakt von 1 at.% unterschieden werden kann. Abbildung 6.13a) und b) ermöglicht durch den Vergleich der bisherigen Ergebnisse auch eine Abschätzung der Diskriminierbarkeit technologisch relevanter Absorberschichten mit einem doppelten Ga-Gradienten.

Zunächst zeigt der Vergleich, dass die Lage der bestimmten Konzentrationen am Frontkontakt zueinander (siehe Abbildung 6.13b)) nicht mit der Lage der Fluoreszenzintensitäten bei kleinen Winkeln zueinander übereinstimmt (siehe Abbildung 6.13a)).

Demnach müsste das Ergebnis für die 530°C-Probe aus Abschnitt 6.3.1 mit einer quantifizierten Ga-Konzentration an der Oberfläche von 8,5 at.% leicht kleiner sein zu dem Ergebnis der Probe aus Abschnitt 6.2 mit einer quantifizierten Ga-Konzentration an der Oberflächen von 8,2 at.%. Dies kann einerseits wie bereits in Abschnitt 6.2 in der Unsicherheitsbetrachtung diskutiert an der Unsicherheit des bestimmten Raumwinkels liegen. Diese ist für den Bereich kleiner Winkel besonders groß (siehe Abschnitt 5.3.3). Das Ziel zukünftiger Messungen sollte dementsprechend eine Reduktion der Unsicherheiten für die Raumwinkelparameter sein. Andererseits kann diese Abweichung aber auch begründet sein durch die Unsicherheit der Entfaltung in Bezug auf den spektralen Untergrundanteil, dessen Einfluss bei kleineren Winkeln zunimmt.

Beim Vergleich der Fluoreszenzintensitätsverläufe der drei Proben untereinander ab einem Winkel von 0,5° sind alle Verläufe sehr gut voneinander zu unterscheiden, auch von den theoretischen Verläufen für die beiden homogenen Proben. Beim Vergleich mit den quantifizierten Gradienten kann beobachtet werden, dass sich der unterschiedlich starke Abfall der Ga-Konzentration in den ersten 0,5 bis 1 μm in der Schicht sich klar in dem Verhalten der Fluoreszenzintensitätsverläufe zueinander widerspiegelt.

Um eine erweiterte Aussage der Unterscheidbarkeit bzw. Diskriminierungsfähigkeit zwischen den technologisch relevanten Ga-Gradienten, die durch die 530°C-Probe und die Probe aus Abschnitt 6.2 repräsentiert werden, machen zu können, kann der Abstand der gemessenen Intensitätsverläufe bei Winkeln unter 2° in Relation zu seiner Messungenauigkeit herangezogen werden. In diesem Winkelbereich unter 2° ist der Einfluss des Gradienten auf der Intensitätsverlauf besonders stark (siehe

Abschnitt 4.1.3).

Im Vergleich der Fluoreszenzintensitätsverläufe zwischen den beiden etwas flacher verlaufenden Gradienten ist der Abstand der beiden Kurven bei ca. 1° gut 5 mal so groß, wie die doppelte Unsicherheit der Messwerte für diesen Winkel. Bei 1.5° liegt dieser Wert bereits bei gut einem Faktor 10. In erster Näherung kann diese Unterscheidbarkeit der Fluoreszenzintensitätsverläufe auch auf die Unterscheidbarkeit der Gradienten zumindest im oberen Schichtbereich übertragen werden, d.h. die Ga-Konzentration im Minimum für beide Proben und die Position des Minimums können ebenfalls in 5 bis 10 Schrittweiten unterteilt werden. Daraus kann geschlossen werden, dass mit der referenzprobenfreien GIXRF-Methodik die Position des Minimums im Bereich von weniger als 0.5 µm bis 1 µm Tiefe in Schrittweiten von 50 bis 100 nm zueinander unterschieden werden können. Ist das Minimum zu nah an der Oberfläche kann die Unterscheidbarkeit durch die größeren Messunsicherheiten wieder geringer werden. Für die Unterscheidbarkeit der Konzentration des Minimums wird abgeleitet, dass diese in Schrittweiten von ca. 0.2 bis 0.4 at.% voneinander unterschieden werden können. Für die Diskriminierbarkeit der Konzentrationen am Rückkontakt bestätigt (siehe Abschnitt 6.2 und 4.3.1) diese Abschätzung eine Unterscheidbarkeit von 0.5 bis 1 at%.

6.5. Ausblick der Methodik für Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichten mit verschiedenen Gradienten

Die referenzprobenfreie Quantifizierung von Elementmatrixgradienten wie die Ga zu In-Gradienten in Cu(In,Ga)Se₂-Schichten bietet vielschichtige Herausforderungen auf der experimentellen Seite der Messungen und der Datenanalyse als auch auf der theoretischen Seite der Quantifizierung.

In dieser Arbeit wurde die referenzprobenfreie Methodik soweit vorangetrieben, dass eine Quantifizierung von Ga zu In-Gradienten auf der Basis eines 6-parametrigen doppelt-linearen Modells aus GIXRF-Messungen bei einer Anregungsenergie von 11 keV und einem Winkelbereich zwischen 0° und 5° bzw. darüber hinaus umgesetzt werden kann. Neben der Beschränkung der Elementtiefengradienten in der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht auf Ga zu In, deren Verlauf gegenläufig zueinander gekoppelt ist, gibt es weitere Restriktionen wie beispielsweise die Korrelation der Se-Konzentration an die Cu, Ga und In-Konzentration durch den quasibinären Schnitt. Für eine ausreichende Flexibilität bei der Quantifizierung von Cu(In,Ga)Se₂-Schichten, hergestellt bei unterschiedlichen Prozessparametern ist dieses Modellsystem mit 6 Parametern nicht ausreichend, wie beispielsweise in Abschnitt 6.3.2 für die bei 430°C Substrattemperatur präparierte Probe, die eine auf der Mikroskala ausgedehnten Cu-Verarmung der Oberfläche aufwies, gezeigt.

Als ein Ansatz, die Quantifizierung von parametrisierten Gradienten zu vermeiden und trotzdem einen Elementverlauf aus den gemessenen GIXRF-Verläufen extrahieren zu können, wurde in Abschnitt 4.5 ein alternativer Quantifizierungsalgorithmus vorgeschlagen. Dieser sequentielle Algorithmus bedarf in folgenden Forschungsprojekten weiterer Entwicklung bezüglich einer optimalen Strategie und der Untersuchung des Konvergenzverhaltens. Im folgenden Abschnitt, der verschiedene Punkte zum Ausblick dieser Arbeit enthält, werden einige Aspekte des sequentiellen Quantifizierungsalgorithmus an einem gemessenem GIXRF-Verlauf diskutiert. Dieser Abschnitt schließt mit einer Auflistung möglicher zukünftiger Fragestellungen.

6.5.1. Optimierung einer GIXRF-Messung durch den sequentiellen Algorithmus

Im folgendem Abschnitt wird das Ergebnis einer referenzprobenfreien Quantifizierung mit dem sequentiellen Optimierungsalgorithmus aus Abschnitt 4.5 für die GIXRF-Messungen an der Probe mit einem flachen Gradienten aus Abschnitt 6.2 gezeigt.

Das Ergebnis für den Gradienten aus Abbildung 6.6b) wurde dabei als Startwert für die Zusammensetzung der 25 Subschichten gewählt, die sequentiell weiter optimiert werden sollen. Für die Optimierung wurden die GIXRF-Daten ab einem Winkel von 0.5° verwendet. Nach drei Durchläufen ergibt sich das in Abbildung 6.14 gezeigte Ergebnis für das Cu/III-Verhältnis (in rot) und für das Ga/III-Verhältnis (in blau). In der Abbildung ist ebenfalls zum Vergleich das Cu/III- und Ga/III-Verhältnis des Startgradienten abgebildet. Bei der Abbildung des doppelt-linearen Startgradienten ist zu beachten, dass dieser nur zur besseren Visualisierung als Linie dargestellt ist, dabei aber ebenfalls ein Schichtsystem aus 25 Subschichten definiert.

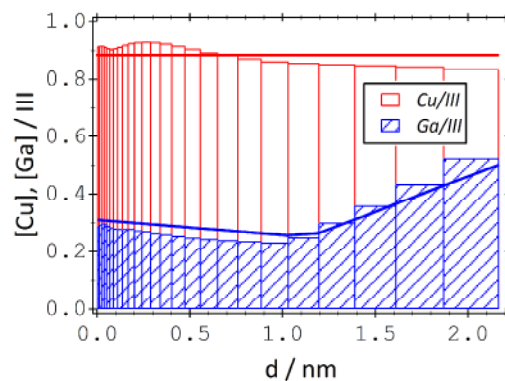


Abbildung 6.14.: Ergebnis der sequentiellen Anpassung der gemessenen GIXRF-Intensitätsverläufe in einem Winkel von 0.3° bis 4°. Als Startwert diente das Ergebnis aus dem 3-stufigen Quantifizierungsalgorithmus.

Das Ergebnis aus dem sequentiellen Algorithmus zeigt für das Cu/III-Verhältnis im oberen Schichtbereich bis ca. 0.5 μm einen Anstieg der Cu-Konzentration und zum Rückkontakt hin einen Abfall um ca. den gleichen Betrag wie der Anstieg im Vergleich zum homogenen Verlauf. Der Verlauf des Ga/III-Verhältnisses zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf zu dem bereits bestimmten Gradienten aus dem doppelt-linearen Fit. Im oberen Schichtbereich bis zum Minimum verläuft das Ergebnis unter dem Ergebnis aus dem Startgradienten. Ab ca. 1 μm Schichttiefe wird das Ga/III-Verhältnis aus dem sequentiellen Fit größer als das Ga/III-Verhältnis des doppelt-linearen Fits. Dieses Ergebnis gleicht v.a. den bisher bestehenden Unterschied im Winkelbereich von 0.5° und 1° der Cu K α -Linie zwischen GIXRF-Messung und doppelt-linearem Fitergebnis aus (siehe Abbildung 6.6a)).

Das Ergebnis weist damit einen materialwissenschaftlich interessanten Verlauf besonders für die Cu-Konzentration auf, der aber nicht weiter diskutiert werden soll, da im Rahmen der bisherigen Unsicherheitsdiskussionen in den vorangestellten Abschnitten die Frage offen bleibt, inwieweit das durch den sequentiellen Algorithmus angepasste Ergebnis für die Elementtiefengradienten ein Artefakt der Messung durch einen ungeeigneten Raumwinkel oder durch einen winkelabhängigen Untergrundeinfluss der Entfaltung der Spektren ist. Diese Frage kann mit dem derzeitigen Stand der sequentiellen Quantifizierung nicht sicher geklärt werden. Beispielsweise ist es sinnvoll eine Umsetzung des sequentiellen Algorithmus anzustreben, bei dem nur Fluoreszenzintensitätsverhältnisse gefittet werden, um den Einfluss des Raumwinkels zu minimieren.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der sequentielle Optimierungsalgorithmus ein vielversprechender Ansatz zur Quantifizierung von mikroskaligen Matrixelementgradienten in Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichten ist und weitere Untersuchungen zu einer geeigneten Umsetzung mit stabilem Konvergenzverhalten fortgeführt werden sollten.

6.5.2. Extreme Gradienten

Im folgenden Abschnitt wird die GIXRF-Messung und eine referenzprobenfreie Quantifizierung an einer interessanten Probe mit einem sehr steilen Elementtiefegradienten gezeigt. Die Probe dient dabei vor allem aus methodischer Sicht der Veranschaulichung von weiterführenden Fragestellungen für eine referenzprobenfreie Quantifizierung aus GIXRF-Messungen, ist jedoch aus applikationsorientierter Sicht weniger relevant. Die Probe besteht aus einer CuGaSe₂-Schicht über einer CuInSe₂-Schicht überlagert mit einem Cu-In-Ga-Se-Gradienten durch prozessbedingte Diffusion. Die EDX-Untersuchung an einer Bruchkante in Abschnitt A.2.2 im Anhang zeigt, dass es bei der Herstellung neben dem Doppelschichtsystem zum einen zu einer Diffusion von Indium in die oberen Schichtbereiche und zum anderen zu einer nicht flächig geschlossenen Segregation von sehr Cu-reichen Phasen gekommen ist. Hergestellt wurde die Schichtstruktur durch zwei hintereinander durchgeführte Drei-Stufen-PVD-Prozesse mit ausschließlich In bzw. Ga. Durch die eingestellte Substrattemperatur von 530°C kam es zu einer zusätzlichen Diffusion der Elemente. Das EDX-Ergebnis für die mittlere Elementverteilung quer zur Bruchkante ist auch in 6.15c) dargestellt.

Abbildung 6.15a) zeigt in Farbe die gemessenen GIXRF-Verläufe der Cu K α , Ga K α und In L α -Linie und gestrichelt in schwarz das Ergebnis des Fits mit einem Schichtsystem aus vier Teilschichten, der in Abbildung 6.15b) dargestellt ist. Die Startwerte der Aufteilung der Teilschichten wurden an das Ergebnis der EDX-Elementtiefegradientmessung angelehnt.

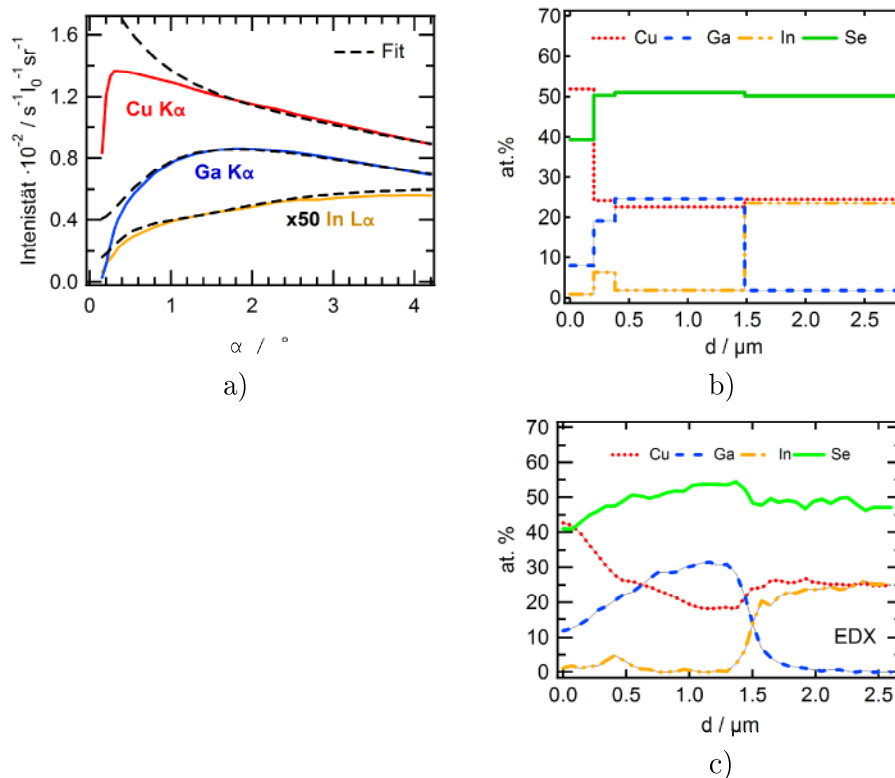


Abbildung 6.15.: a) Gemessene (farbig) und aus dem Fit berechnete (schwarz) GIXRF Intensitätsverläufe für ein CuGaSe₂/CuInSe₂Schichtsystem überlagert mit einem durch prozessbedingte Cu-In-Ga-Se-Gradienten (siehe auch Abschnitt A.2.2). b) Ergebnis der Quantifizierung der GIXRF-Messung. c) EDX-Ergebnis für die Elementverteilung.

Bis auf den Verlauf der Cu K α -Linie bei Winkeln kleiner 1.5° gibt der Fit die gemessenen Intensitätsverläufe gut wieder und das Schichtmodell aus 4 Subschichten ein spiegelt vergleichbares Ergebnis zu dem Ergebnis der EDX-Messung wider. Das Ergebnis soll im Folgenden aber nicht weiter diskutiert

werden. Die Darstellung dieses Ergebnisses im Ausblick der GIXRF-Methode zeigt zwei interessante Fragestellungen auf. Zum einen zeigt die Probe eine herausfordernde Elementtiefenverteilung, die nicht mehr der Konzentrationskorrelation zwischen Cu, Ga, In und Se durch den quasibinären Schnitt folgt. Die Elementgradienten in der Probe lassen sich ebenfalls schlecht durch ein festes Schichtsystem beschreiben. Damit zeigt diese Probe beispielsweise eine Elementtiefenverteilung, bei der die Frage besteht, ob sie durch einen geeignet modifizierten sequentiellen Quantifizierungsalgorithmus quantifiziert werden kann. Zum anderen zeigt diese Probe eine weitere Herausforderung für die Quantifizierung durch GIXRF auf, und zwar inwieweit nicht vollständig bedeckende Schichten mit einer bestimmten mittleren Bedeckung ebenfalls quantifiziert werden können. Der Fit für den Verlauf der Fluoreszenzintensitäten im Bereich kleiner Winkel, insbesondere für die Cu $K\alpha$ -Linie, in Abbildung 6.15a) ist durch einen Schichtstapel aus vollständig geschlossenen Schichten nicht beschreibbar. Insbesondere das bereits bei sehr kleinen Winkeln detektierbare Signal der Ga $K\alpha$ und der In $L\alpha$ -Linie und der dann folgende Anstieg dieser Fluoreszenzlinien zeigen zum einen, dass sie bereits bei sehr kleinen Winkeln an der Oberfläche vorhanden sind, zum anderen aber auch, dass zu mindestens Teile dieser Schicht unter einer Deckschicht vergraben sind.

7. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beinhaltet eine Methodenentwicklung zur zerstörungsfreien Quantifizierung von Elementtiefengradienten in Cu(In,Ga)Se_2 -Absorberschichten durch den methodischen Ansatz der referenzprobenfreien Röntgenfluoreszenzanalyse unter streifenden Einfallswinkeln (GIXRF).

Ein zentraler Parameter in Cu(In,Ga)Se_2 -Absorberschichten von Heterodünnschichtsolarzellen ist die Zusammensetzung der Absorberschicht in die Tiefe, deren Elementkonzentration senkrecht zur Oberfläche einen Gradienten aufweist. Die photovoltaischen Eigenschaften der Cu(In,Ga)Se_2 -Dünnschichten werden von dieser Elementtiefenverteilung innerhalb der Absorberschicht beeinflusst. Für höchste Effizienzen spielen Faktoren wie Kristallinität, Defekte im Absorber und an Grenzflächen und der Bandabstand eine wichtige Rolle. Diese Faktoren können über die Zusammensetzung und den Zusammensetzungsgradienten beeinflusst werden. Bei der Herstellung von Cu(In,Ga)Se_2 -Dünnschichten bilden sich verschiedene Elementgradienten innerhalb der ca. 1 μm bis 2 μm dicken Absorberschicht aus (siehe Abschnitt 2.4). Der sich prozessbedingt über die gesamte Schicht ausbildende Ga zu In-Doppelgradient und die Cu-Verarmung im Bereich der Oberfläche beeinflussen die Ladungsträgersammlung und damit direkt die Effizienz der Solarzelle. Der Bandabstand kann damit gezielt durch Variation des Gradienten über die Schichtdicke angepasst werden. Insbesondere kann damit auch der Bandabstand zu den Grenzflächen optimiert werden, um eine optimale Ladungsträgersammlung zu gewährleisten und Rekombination zu minimieren. Die genaue Kenntnis dieser Gradienten ermöglicht eine fundierte Korrelation zwischen Prozessparametern bei der Herstellung und den erreichten elektrischen Kennzahlen im Gesamtkontext der Forschung an Chalkopyrit-Dünnschichten als Absorbermaterialien für Dünnschichtsolarzellen.

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse ermöglicht die Kombination von kalibrierter Instrumentierung auf experimenteller Seite und fundamentalparameterbasierten Vorwärtsrechnungen auf der theoretischen Seite einen referenz- bzw. kalibrierprobenfreien Zugang zu den Elementtiefengradienten. Die mathematischen Grundlagen für den fundamentalparameterbasierten Ansatz der Röntgenfluoreszenzanalyse wurden in Kapitel 3 aufgeführt. Zur theoretischen Berechnung der Fluoreszenzintensitäten wird die Kenntnis verschiedener atomarer Fundamentalparameter, wie die Wechselwirkungsquerschnitte zwischen Photonen und Materie oder die atomaren Größen, die zu einer Aussendung eines Fluoreszenzphotons führen, vorausgesetzt. Die berechneten Fluoreszenzintensitäten können dann für die Quantifizierung mit gemessenen Zählraten direkt verglichen werden. Auf experimenteller Seite ist dafür ein kalibrierter Messaufbau nötig (siehe Kapitel 5), der u.a. die Bestimmung des Photonenflusses der einfallenden Strahlung durch kalibrierte Dioden ermöglicht. Die Bestimmung der effektiven Anzahl der emittierten Fluoreszenzphotonen der angeregten Probe wird durch kalibrierte Detektoren, deren Responseverhalten und Effizienz bekannt ist (siehe Abschnitt 3.4), sowie durch die Kenntnis des Raumwinkels der Detektion (siehe Abschnitt 5.3) ermöglicht.

Der experimentelle Zugang zum Elementtiefengradienten wird durch Variation des Anregungswinkels im Winkelbereich des streifenden Einfalls (*grazing incidence*) realisiert. Der methodische Ansatz, den Elementtiefengradienten durch die Variation des Anregungswinkels der einfallenden Strahlung aufzulösen ist dabei für das Cu(In,Ga)Se_2 -Schichtsystem mit einem Gradienten über einer Gesamtschichtdicke von 2 μm besonders im Bereich sehr kleiner Winkel geeignet. Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse ist eine zentrale Eigenschaft die Informationstiefe einer Fluoreszenzlinie, die zur Quantifizierung herangezogen werden soll (siehe Abschnitt 4.1). Mit zunehmendem Anregungswinkel wird die Informationstiefe der Fluoreszenzlinien der Elemente vergrößert. Wie in Abschnitt 4.1.3 gezeigt

wurde, ist die Veränderung des Anregungswinkels im Bereich von 0° bis ca. 5° bei einer Anregungsenergie von 11 keV ein geeigneter Winkelbereich, um den Elementtiefengradienten in Cu(In,Ga)Se_2 -Absorberschichten zu messen. Insbesondere der Winkelbereich bis 2.5° ist besonders sensitiv für die Änderung der Elementkonzentrationen mit zunehmender Tiefe. Aus den Fluoreszenzintensitäten bei größeren Winkeln kann die Information über die integrale, durchschnittliche Konzentrationen der Elemente in der Schicht oder über das Verhalten des Gradienten am Rückkontakt abgeleitet werden.

In Abschnitt 5.3 wurde gezeigt, dass eine wichtige und sensible Größe auf experimenteller Seite der effektive Raumwinkel der Detektion ist, der eine Bestimmung der effektiven Anzahl der von der Probe emittierten Fluoreszenzphotonen ermöglicht. Die Unsicherheitsbetrachtung in Abschnitt 5.3.3 zeigt, wie empfindlich gerade für kleine Winkel unter 2° die Unsicherheit des Ergebnisses der effektiven Anzahl der Fluoreszenzphotonen von der Unsicherheit der Komponenten zur Berechnung des Raumwinkels abhängt. Für die Strahlbreite und den Abstand zwischen Probe und Detektor ist eine relative Unsicherheit von 1% ausreichend. Dieser Wert wurde bei Strahlbreiten von $250\text{ }\mu\text{m}$ und Abständen zwischen Probe und Detektor von 3 mm bis 10 mm experimentell realisiert.

Bei der theoretischen Modellierung der anregungswinkelabhängigen Fluoreszenzintensitäten von Cu(In,Ga)Se_2 -Dünnschichten muss beachtet werden, dass in den Gleichungen für die Primär- und Sekundärfluoreszenz (Gleichungen (3.13) und (3.16)) von einer homogenen Verteilung der Elemente in der Probe ausgegangen wird. Für die Berechnung der Fluoreszenzintensitäten der Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten wird in dieser Arbeit der Elementtiefengradient durch ein Schichtsystem mit einer geeigneten Anzahl an Subschichten approximiert (siehe Abschnitt 4.2). Dabei müssen zur Berechnung der Sekundäranregungen der Einfluss der Intra- und Interschichtanregungen berücksichtigt werden (siehe Abschnitt 3.3.3).

Die Zerlegung der Absorberschichten zur Approximation der Elementgradienten erfolgt in nicht-äquidistante homogene Subschichtdicken mit einer Staffelung im 10 nm-Bereich für die Oberfläche und bis zu 250 nm am Rückkontakt. Durch die tiefenabhängig sinkenden Beiträge der Elemente zum Gesamtfluoreszenzsignal kann der Elementgradient bzw. sein Einfluss auf den winkelabhängigen Intensitätsverlauf durch eine für den jeweiligen Anregungsfall begrenzte Anzahl von Subschichten gut abgebildet werden.

Die Unterscheidbarkeit von Ga zu In-Gradienten als wichtige Voraussetzung für eine Entwicklung eines Quantifizierungsansatzes wurde in Abschnitt 4.3.1 untersucht. Intensitätsverhältnisse aus Vorwärtsrechnungen sowie Testmessungen für geringfügig variierende Gradienten belegen die Eignung der GIXRF Methode zur Auflösung von Ga zu In-Elementtiefengradienten in Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten. In Abschnitt 4.3.1 wurde an einem theoretisch konstruierten Beispiel gezeigt, dass bei sehr ähnlichen, stetig steigenden Ga-Verläufen mit der gleichen durchschnittlichen Zusammensetzung der Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten eine Variation am Rückkontakt von 1 at.% bei ausreichender Zählstatistik sicher unterschieden werden kann. Es wurde weiterhin durch Vorwärtsrechnungen gezeigt, dass die Möglichkeit einer experimentellen Quantifizierung einer nanoskaligen Cu-Verarmung in der Oberflächenschicht besteht (siehe Abschnitt 4.3.2). Die für die Messungen verwendete experimentelle Anordnung wird jedoch im Bereich und unterhalb des Grenzwinkels der Totalreflexion durch Störbeiträge gestreuter Photonen in ihrem Auflösungsvermögen hinsichtlich der Cu-Verarmung in Schichttiefen weniger nm eingeschränkt. Für die hinreichend präzise Quantifizierung einer Cu-Verarmung in Schichttiefen weniger nm ist eine Anpassung der experimentellen Gegebenheiten notwendig.

Für die Quantifizierung der mikroskaligen Ga zu In-Elementtiefengradienten in den Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei verschiedene Quantifizierungsalgorithmen entwickelt, die verschiedenen Ansätzen folgen. Der Quantifizierungsalgorithmus, der einem globalen Ansatz in der Ausgleichsrechnung folgt, verwendet den anregungswinkelabhängigen Fluoreszenzintensitätsverlauf als gesamten Datensatz, um einen parametrisierten Gradienten anzufitten (siehe Abschnitt 4.4). Für den Ga zu In-Gradienten in der Absorberschicht wurde der Verlauf durch einen doppelt-linearen Verlauf approximiert und in drei Stufen unter Berücksichtigung der Informationstiefe für verschie-

denen Winkel angefittet. Die Elementverteilung in der Absorberschicht ist durch 6 Parameter charakterisiert und geht von einer homogenen Verteilung der Cu-Konzentration aus. Eine nanoskalige Cu-Verarmung kann bei diesem Ansatz vernachlässigt werden.

Der zweite entwickelte Quantifizierungsansatz, der Gegenstand weiterer Forschung ist, verfolgt einen sequentiellen Ansatz bei der Quantifizierung der Elementgradienten (siehe Abschnitt 4.5). Dieser Ansatz folgt der Informationstiefe über den Winkelverlauf und führt eine sukzessive Quantifizierung der inhomogenen Verteilung der Elemente in der Tiefe durch. Dieser Ansatz ist prinzipiell dazu geeignet, eine Quantifizierung der Verteilungsgradienten ohne vorherige Bestimmung der integralen Zusammensetzung der Probe und ohne zwingende Annahme eines doppelt-linearen Gradientenmodells durchzuführen. An einer theoretisch modellierten GIXRF-Messung eines Doppelschichtsystems (siehe Abschnitt 4.5.3) und an einer experimentellen GIXRF-Messung (siehe Abschnitt 6.5.1) wurde das Potential dieses sequentiellen Ansatzes aufgezeigt. Gerade für experimentelle Datensätze, die nicht nur mit einer statistischen Unsicherheit belegt sind, sondern auch bei kleinen Winkeln einen erheblichen Unsicherheitsbeitrag aus der Raumwinkelberechnung haben können, sind weitere Modifikationen für ein verbessertes Konvergenzverhalten und einer Reduktion der Unsicherheiten nötig (siehe Diskussion in den Abschnitten 4.5.3, 6.5.1 und 6.5.2).

Die Messungen wurden am Kristallmonochromator-Strahlrohr der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt bei BESSY II mit monochromatisierter Synchrotronstrahlung und energiedispersiver Detektion (siehe Abschnitt 5.1 und 3.4) durchgeführt. Durch einen vollständig charakterisierten Aufbau mit kalibrierten Dioden und auf ihre Effizienz und Ansprechverhalten charakterisierte Detektoren, bietet der Messaufbau die experimentelle Basis für eine referenzprobenfreie Quantifizierung. Die Messungen wurden bei einer Anregungsenergie von 11 keV durchgeführt. Dabei betrug die Messzeit für eine ausreichende Statistik 2 min bis 3 min pro Winkel bei einem anregenden Photonenfluss von ca. 10^8 s^{-1} . Die wichtigsten Ergebnisse der Messungen an verschiedenen Probensystemen bestehend aus Testschichten und Cu(In,Ga)Se₂-Schichten mit unterschiedlich starken Gradienten sind in Kapitel 6 zusammengefasst.

In Kapitel 6 wurde zunächst die Methodik der referenzprobenfreien Quantifizierung aus anregungswinkelabhängigen Fluoreszenzintensitätsverläufen an homogenen Ein- und Mehrelementschichten für die Elemente Cu, In und Ga getestet (siehe Abschnitt 6.1). Die Ergebnisse für die Einelementschichten aus Cu und In und die Mehrelementschicht aus CuGa stimmen sehr gut mit den Ergebnissen aus komplementären Messungen überein, während für die CuInGa-Mehrelementschicht Abweichungen von fast 2 at.% für die Cu und In-Konzentration auftreten (siehe Abschnitt 6.1.3). Eine mögliche Ursache dafür ist die in Abschnitt 5.2.3 durchgeführte Anpassung des Shells der Detektorresponsefunktion, die die Responsefunktion für die In $L\alpha$ -Linie benachteiligt und damit zu einer Verschiebung der aus der Entfaltung ermittelten Zählraten hin zu kleineren Werten für In führt (siehe Tabelle 5.1). Die Ergebnisse an den Cu(In,Ga)Se₂-Schichten konnten diese Verschiebung hin zu geringeren In-Konzentrationen im Rahmen der Unsicherheiten dagegen nicht bestätigen. Für weitere Experimente ist darauf zu achten, geeignete Responsefunktionen zu verwenden und den spektralen Untergrund geeignet anzufitten. Insbesondere bei kleinen Winkeln hat der spektrale Untergrund einen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis der ermittelten Anzahl der Ereignisse für die verschiedenen Fluoreszenzlinien (siehe Abschnitt 5.2.3.4).

Für die Untersuchung von Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschichten wurden Proben mit unterschiedlich stark ausgeprägten Gradienten ausgewählt. Die Ergebnisse der referenzprobenfreien Quantifizierung der Ga zu In-Gradienten sind in den Abschnitten 6.2, 6.3.1 und 6.3.2 dargestellt (siehe auch die vergleichende Darstellung in Abbildung 6.13). Zwei Proben wurden dabei mit einer für die Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschichten üblichen Substrattemperatur von 530°C und eine bei einer etwas niedrigeren von 430°C hergestellt. Durch die niedrigere Substrattemperatur kommt es zur Ausbildung eines steileren Ga zu In-Tiefengradienten. Für alle Proben konnte gezeigt werden, dass ein passender Doppelgradient aus den winkelabhängigen GIXRF-Messungen mit Hilfe des doppelt-linearen Ansatzes quantifiziert

werden konnte. Dabei lagen die Ga zu In-Elementtiefenprofile in guter bis sehr guter Übereinstimmung im Vergleich zu anderen Tiefenprofilierungstechniken.

Ergänzend zu den theoretischen Betrachtungen in Abschnitt 4.3.1 wurde als ein Ansatz zur Beantwortung der Frage nach der Diskriminierungsfähigkeit auf der Basis experimenteller Ergebnisse in Abschnitt 6.4 der Abstand der Fluoreszenzintensitätsverläufe bei Winkeln kleiner 2° herangezogen, um im Rahmen der Messunsicherheiten die Diskriminierungsfähigkeit der GIXRF-Verläufe in erster Näherung auf die Unterscheidbarkeit der Ga-Gradienten zu übertragen. Für die beiden Proben mit den flacheren Ga-Gradienten ergibt sich damit näherungsweise eine Diskriminierungsfähigkeit von 50 nm bis 100 nm für die Position des Minimums in Schichttiefen bis ca. $1\text{ }\mu\text{m}$ und von 0.2 at.% bis 0.4 at.% für die Konzentrationen im Frontbereich und im Minimum. Für die Diskriminierbarkeit der Konzentrationen am Rückkontakt bestätigt sich die in Abschnitt 4.3.1 theoretisch gefundene Abschätzung einer Unterscheidbarkeit von 0.5 at.% bis 1 at.%.

Zusammenfassend konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass der methodische Ansatz der referenzprobenfreien Quantifizierung von Elementtiefengradienten mittels GIXRF geeignet ist, zerstörungsfrei auf den Ga zu In-Tiefengradienten in Cu(In,Ga)Se_2 -Absorberschichten zu schließen.

Die Entwicklungen im Bereich von Röntgenquellen, Röntgenoptiken und Detektortechnologien können heute schon zu Laboraufbauten führen, die eine hohe Zählrate und ausreichende Strahlqualität zur Verfügung stellen, wodurch es denkbar wird die GIXRF-Methodik zur zerstörungsfreien Quantifizierung von Elementgradienten ins Labor oder in die Fabrik zu transferieren. Daneben bleibt der synchrotronbasierte Ansatz mit kalibrierter Instrumentierung weiterhin als Basis für eine Referenzmessmethode bestehen.

A. Anhang

A.1. Sputtern

Beim Sputtern wird ein Gas (meist ein Edelgas, z.B. Argon) in einem elektrischen Feld zu einem Plasma ionisiert und Atome oder auch Verbindungen können aus einem Festkörper (Target) herausgeschlagen werden, die dann auf einem Substrat kondensieren. Das Sputtern wird nicht nur zur Abscheidung von dünnen Schichten, sondern auch zum Abtrag von Schichten verwendet werden, um eine tiefe aufgelöste Information über die Elementzusammensetzung zu erhalten wie bei den SIMS oder SNMS Verfahren.[7].

Für die GIXRF-Methodenentwicklung ist bei der Untersuchung der Testschichten die tatsächlich abgeschiedene Schichtdicke, bzw. Flächenmasse eine wichtige Information. Diese wird im Zuge des Sputterns durch Wägemessung der abgeschiedenen Schicht ermittelt. Über eine Differenzmessung mit einer Feinwaage kann das Gewicht der abgeschiedenen Schicht bestimmt werden. Unter Verwendung der in der Literatur angegebenen Werte für die Dichte und unter Berücksichtigung der besputterten Fläche kann daraus eine Sputterratenrate bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der Unsicherheiten aus der Wägemessung und der Flächenbestimmung kann dabei eine Genauigkeit von wenigen nm erreicht werden. Verschiedene Aspekte müssen bei der Angabe einer Schichtdicke aus einer Sputterratenrate berücksichtigt werden. Zum einen verändert sich mit einem zunehmenden Abtrag des Sputtertargets die Geometrie in der Sputterkammer und damit auch die Abscheiderate. Weiterhin kann die örtliche Homogenität der abgeschiedenen Schicht beispielsweise von der Homogenität des Plasmas, der Geometrie in der Sputterkammer oder vom Targetmaterial abhängen. Neben der Schichtdicke ist vor allem auch die erreichte Homogenität eine wichtige Information für die untersuchten Testschichten, da zum einen bei der GIXRF-Messung nur ein Teil der Fläche erfasst wird und zum anderen durch die Rotation der Probe im Anregungsstrahl weiterhin die Größe des Footprints während der Messung variiert. Zur Kontrolle der Schichtdicke und Homogenität der Testschichten wurden ergänzende Untersuchungen mit einem REM und einer μ -RFA-Anlage vorgenommen (siehe Abschnitt A.2 und A.3) und eine Unsicherheit für die Angabe der Schichtdicke für verschiedene Sputtertargets abgeschätzt.

A.2. Schichtdickenbestimmung und Tiefengradientanalyse am Rasterelektronenmikroskop

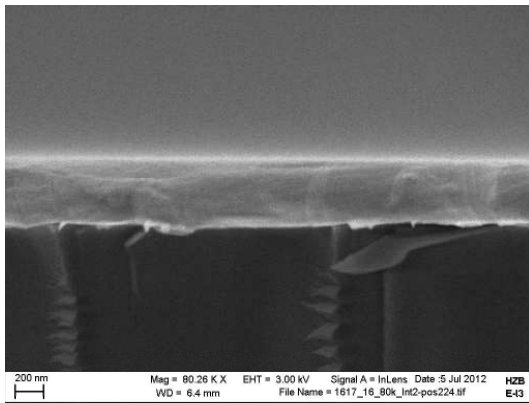
Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop (REM) ausgestattet mit einem zusätzlichen Detektor für Röntgenfluoreszenzstrahlen ermöglichen an der Probenoberfläche und an der Bruchkante einer Probe nicht nur einen Zugang zur Morphologie und Schichtdicke sondern auch zur Zusammensetzung der untersuchten Schichten bis in die nm-Skala. Eine Einführung zum Thema der Elektronenmikroskopie an Dünnschichtsolarzellen findet sich in [83] Kapitel 12.

A.2.1. Schichtdickenbestimmung am REM

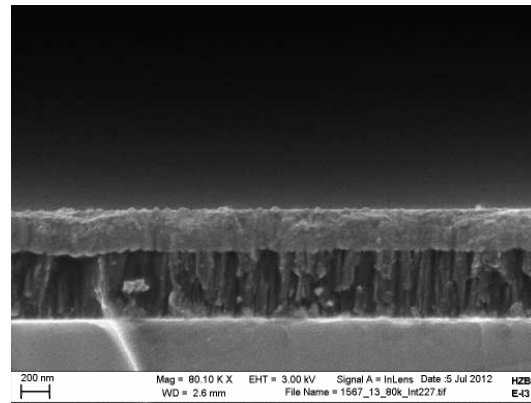
Die Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop (REM) wurden an einem LEO GEMINI 1530 REM mit Feldemissionskathode durchgeführt, das unter Vakuum betrieben wurde. Der bildgebende Sekundärelektronendetektor war ein in-lens Detektor, der bei kleinen Beschleunigungsspannungen

von einigen kV und einem kleinem Arbeitsabstand kontrastreiche Bilder erzeugt, auf denen verschiedene Zusammensetzungen und Schichtstrukturen unterschieden werden können. Neben Informationen zur Morphologie und Oberflächentopologie sind Unterschiede im Kontrast für die verschiedenen Materialien auf unterschiedliche Austrittsenergien, beeinflusst durch Kristallstruktur, Leitfähigkeit, Ordnungszahl der Atome und mögliche Dichtegradienten zurückzuführen [101, 48].

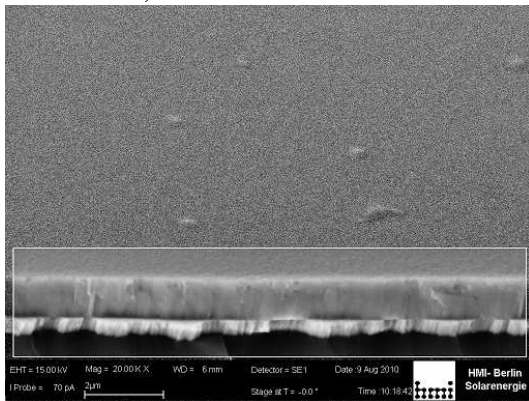
Die Aufnahmen wurden an Bruchkanten verschiedener Proben gemacht, wobei diese vor dem Einbau mit einer dünnen Graphitschicht bedampft wurden, um Aufladungseffekte zu reduzieren. Für die Sekundärelektronenabbildungen wurde eine Beschleunigungsspannung von 3 kV verwendet. Der Arbeitsabstand betrug zwischen 2 mm und 8 mm. Die aus den Bildern bestimmte Schichtdicke liefert zum einen eine mögliche Kontrolle anderer Verfahren, wie z.B. der Ermittlung der Schichtdicke aus Sputterrate und Gewichts Differenz, zum anderen vermittelt sie auch einen Eindruck über die Topologie bzw. Rauigkeit der untersuchten Schichten. Dabei ist zu beachten, dass der mittels REM aufgenommene Ausschnitt an eine Bruchkante und somit nur einen Teil der Probe darstellt und daher nur unter bestimmten Voraussetzungen, wie einer entsprechenden Homogenität bezüglich des Herstellungsverfahrens die gesamte Probe repräsentiert.



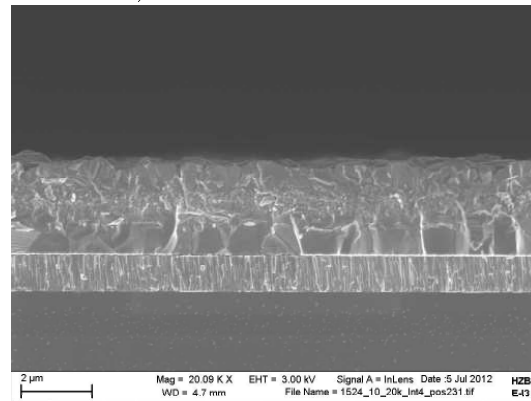
a) $d_{Cu} = 465 \pm 15 \text{ nm}$



b) $d_{CuGa} = 295 \pm 15 \text{ nm}$



c) $d_{CuInGa} = 1030 \pm 90 \text{ nm}$



d) $d_{CGSe-CISe} = 2.6 \pm 0.1 \text{ µm}$

Abbildung A.1.: REM-Aufnahmen an Bruchkanten verschiedener in dieser Arbeit untersuchter Proben. Für weitere Informationen sei auf die jeweiligen Abschnitte verwiesen: a) Abschnitt 6.1.1. b) und c) Abschnitt 6.1.3.) Abschnitt 6.5.2.

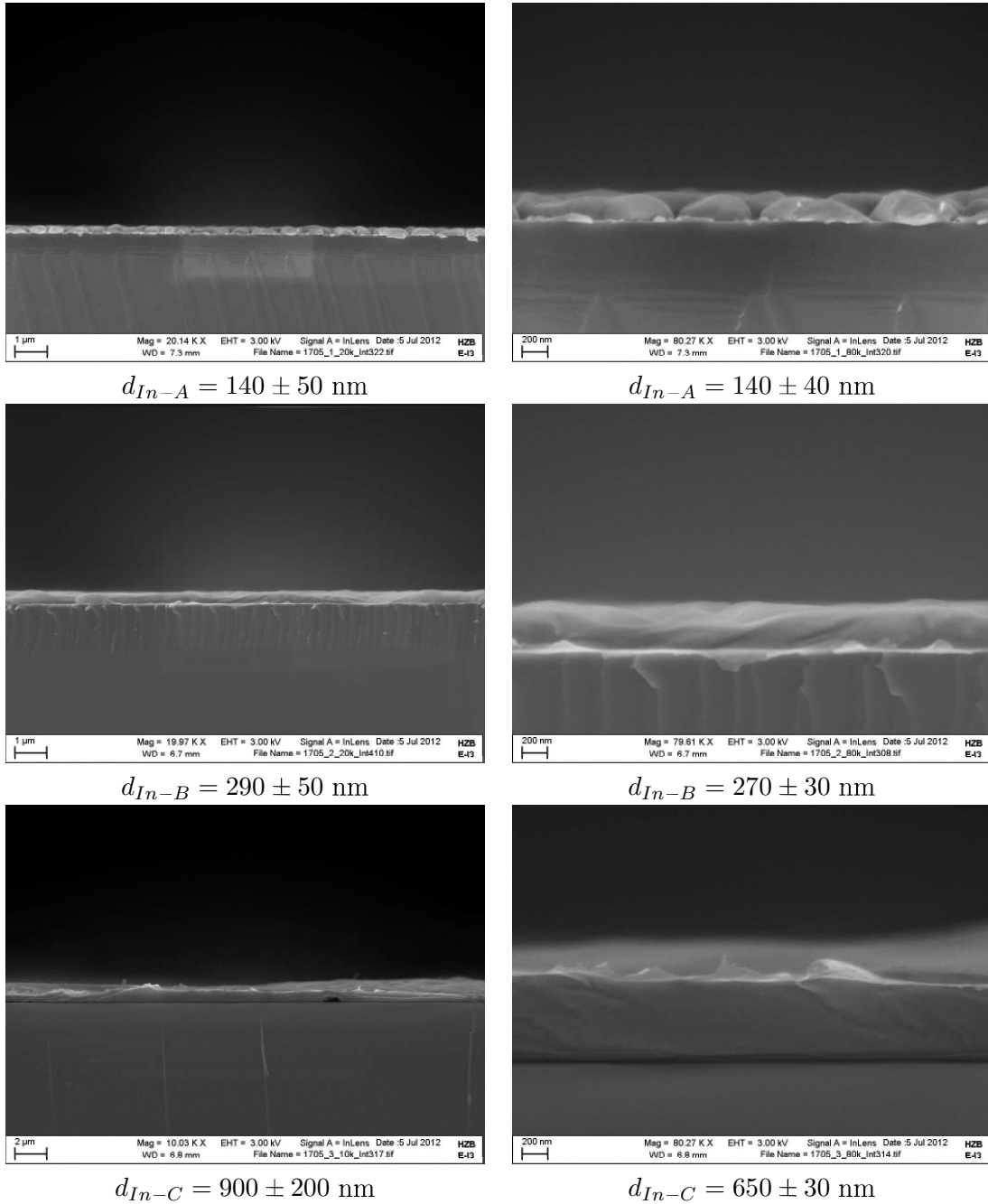


Abbildung A.2.: REM-Aufnahmen an den Bruchkanten der Proben In-A, In-B und In-C aus Abschnitt 6.1.2 in zwei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Die Bestimmung der Schichtdicke anhand der REM-Abbildungen erfolgt grafisch über die eingeblendete Längenskala durch das REM im unteren linken Bildabschnitt. Dabei ergibt sich die angegebene Unsicherheit aus einer entsprechenden Berücksichtigung der nicht ganz eindeutigen Schichtgrenze, die durch Rauigkeiten und Inhomogenitäten nur über einen Bereich abgebildet ist. Die Unsicherheit aus der graphischen Bestimmung ist kleiner, als die Unsicherheit aus der unscharfen Schichtgrenze. Weiterhin ist zu beachten, dass das Verfahren der Schichtdickenbestimmung über eine REM-Abbildung keine Dichteabweichungen zur in der Literatur angegebenen Dichten berücksichtigt.

A.2.2. Elementtiefengradientanalyse mit REM-EDX

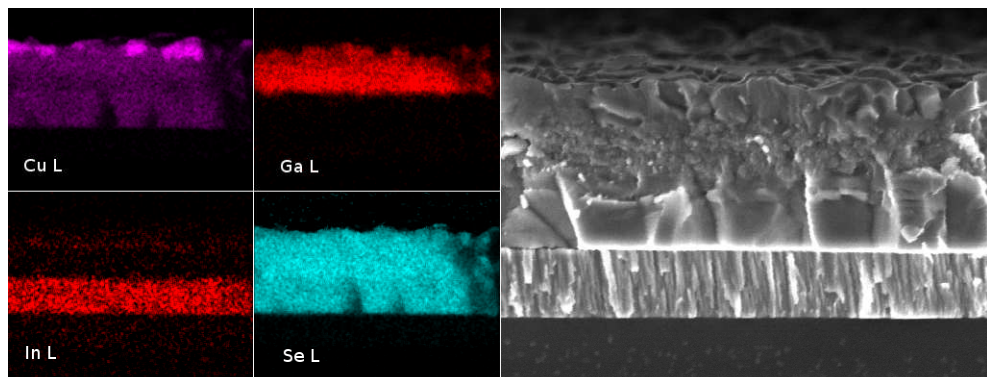
Mit einem Si(Li)-Detektor der Firma Thermo Noran wurden am REM Aufnahmen der Elementverteilungen (EDX¹) an den Probenbruchkanten gemacht. Bei einer Beschleunigungsspannung von 7 kV wird ein Ausschnitt der Bruchkante gerastert und für jeden Punkt ein Röntgenfluoreszenzspektrum aufgenommen. Die Software führt eine Untergrundsubtraktion und eine Entfaltung der entsprechenden Linien durch. Als Ergebnis entstehen für die Nettointensitäten der Fluoreszenzlinien EDX-Bilder mit einer Auflösung von 256 x 192 Pixeln. Das Elementtiefenprofil wird durch Summation der Pixel gewonnen. In Abbildung A.3 a) ist als Beispiel für eine EDX-Aufnahme das Ergebnis für die Probe aus Abschnitt 6.5.2 gezeigt. Bei der Präparation der Probe war das Ziel eine Doppelstruktur der Absorberschicht mit einer CuGaSe₂-Schicht über einer CuInSe₂-Schicht. Der gemessene Gesamtausschnitt ist grau dargestellt. Die Einzelbilder für die Nettointensitäten von Cu L, Ga L, Se L und In L Fluoreszenzlinien zeigen deutlich eine inhomogene Verteilung der Elemente In und Ga in der Schicht. Ein besonderes Merkmal ist die ungleichmäßige Cu-Verteilung auf der Oberfläche, bei der es sich vermutlich um einer Kupfer-Selen-Verbindung handelt. Aus der Abbildung ist also zu entnehmen, dass die Schichten nicht Phasenrein abgeschieden wurden.

Durch die Inhomogenitäten in der Absorberschicht mit den verschiedenen Kristallphasen und der damit einher gehenden örtlichen Zusammensetzungsvariation in der Mikrostruktur der Schichten spielt die Auswahl des Bereichs, über den die Nettocounts der Fluoreszenzlinien summiert werden, eine wesentliche Rolle. Damit können bei vorhandenen Inhomogenitäten in der gleichen Größenskala nicht nur der ausgewählte Ausschnitt aus der Bruchkante sondern auch die örtliche Summation der Nettocounts zu einer erheblichen Variation des bestimmten Tiefenprofils mit EDX führen.

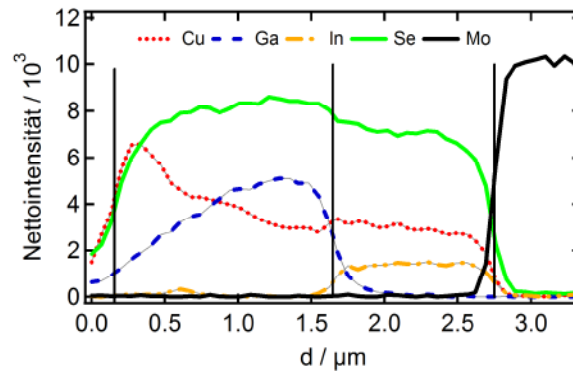
In Abbildung A.3b) ist die Summe der Nettointensitäten für die Fluoreszenzlinien aus den EDX-Bildern dargestellt. Zusätzlich ist zu Cu L α , Ga L α , In L α und Se L α auch die Mo L α -Linie abgebildet. Bei der Festsetzung der Grenzen kann es ebenfalls zu unterschiedlichen Tiefenprofilen je nach Wahl der Lage der Oberfläche oder der Grenzfläche zum Mo-Rückkontakt kommen (senkrechte Markierungen in Abbildung A.3b)). Bei Untersuchungen zur lateralen Auflösung der Tiefenprofile mit EDX konnte gezeigt werden, dass Auflösungen bis 100 nm und besser erreichbar sind [15]. In [9] konnte gezeigt werden, dass eine 30 nm dicke CdS mit Cd-L Fluoreszenz deutlich sichtbar gemacht werden konnte. Die Lage der Grenzflächen wird üblicherweise am Anstieg einer geeigneten Fluoreszenzlinie orientiert. Die Grenzfläche wird auf die Hälfte des Anstieges gelegt. Der Abfall der Fluoreszenzlinien an den Grenzflächen wird wesentlich durch das Anregungsvolumen des scannenden Elektronenstrahls beeinflusst. Dementsprechend wird diese bei der Darstellung der EDX-Tiefenprofile korrigiert. Durch dieses Verfahren wird mit einer örtlichen Unsicherheit der EDX-Elementtiefenprofile von ± 100 nm gerechnet.

Weiterhin treten bei der Verwendung von L-Linien für die Quantifizierung größere Unsicherheiten auf. Für die Fluoreszenzausbeuten der L-Schalen können diese bis zu 30% betragen (siehe Abschnitt 3.2.5). Bei einer standardfreien Quantifizierung der EDX-Zählraten zeigen Vergleiche mit Standards dabei relative Abweichungen von ca. $\pm 25\%$ (S. 435 in [39]). Durch diese größeren Unsicherheiten ist es üblich, die EDX-Profile im Nachhinein mit einer Standard-RFA-Analyse (s. A.3) zu normieren [7]. Dies führt zu einer zusätzlichen Verschiebung der Konzentrationen und einer weiteren Vergrößerung der Unsicherheiten bezüglich des relativen Verlaufs der Elementgradienten der verschiedenen Elemente zueinander.

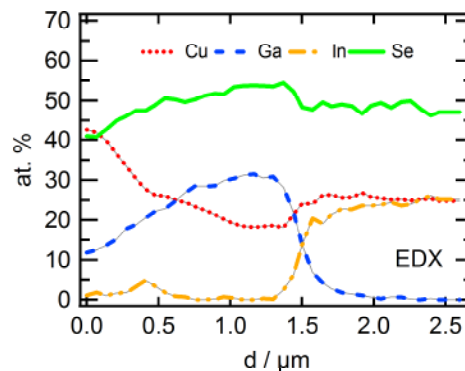
¹Energy-Dispersive X-ray spectroscopy



a)



b)



c)

Abbildung A.3.: Abbildungen zur EDX-Elementtieftengradientanalyse der Schicht aus Abschnitt 6.5.2. a) Die Einzelbilder für die Netointensitäten von Cu L, Ga L, Se L und In L. Der gemessene Gesamtausschnitt ist zur besseren Orientierung grau dargestellt. b) Elementtieftensprofil aus der Summation der der Netointensitäten über den in a) gezeigten Ausschnitt. c) Aus den Netointensitäten gewonnener Konzentrationsverlauf der Elemente. Erläuterung siehe Text.

Beispielsweise ist die durchschnittliche Cu-Konzentration in Abbildung A.3c) für das EDX-Elementtieftensprofil von 29.7 at.% auf 25.8 at.% gesunken. Für die anderen Elemente waren die absoluten Abweichungen zwischen EDX-Quantifizierung und WDXRF-Quantifizierung kleiner. In Abbildung A.3c) ist in einer Tiefe von 1.5 μm der Sprung der Cu-Konzentration im Vergleich zum Sprung der Nettozählrate der Cu L-Linie (siehe A.3b)) durch die Quantifizierung der EDX-Software vergrößert. Bei der Normierung auf die Durchschnittszusammensetzung des WDXRF-Ergebnisses wird die relative Sprunghöhe beibehalten und die Matrixeffekte der Quantifizierung vernachlässigt. Es ist schwierig eine resultierende Unsicherheit für das Elementtieftensprofil anzugeben. Unter Berücksichtigung der

der oben aufgeführten Punkte wird von einer Unsicherheit von 1 at.% bis 2 at.% ausgegangen.

A.3. Standardbasierte Röntgenfluoreszenzanalyse

Für Routineuntersuchungen sind kommerzielle Röntgenfluoreszenzgeräte ein wichtiges Hilfsmittel, um die Zusammensetzung von Schichten zu überwachen und darüber einen Herstellungsprozess bewerten zu können. Im Rahmen der Arbeit wurden verschiedenen Röntgenfluoreszenzgeräte genutzt.

A.3.1. Wellenlängendispersive XRF

Zur wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (WDXRF) kam ein “MagiX Pro-DY 1008” des Herstellers PANalytical und ein Röntgenfluoreszenzgerät des Herstellers Rigaku zum Einsatz. Während das Gerät von Panalytical mit einer Kalibrierung basierend auf einer Cu(In,Ga)Se₂-Probe zur Quantifizierung betrieben wurde, erfolgt die Quantifizierung in dem Gerät der Firma Rigaku ohne weitere Kalibrierproben, die an das Cu(In,Ga)Se₂-System angepasst sind. Das Gerät wird herstellerseitig über eine sogenannte interne Kalibrierung soweit vorab charakterisiert, dass die Quantifizierung von beliebigen Proben standardfrei erfolgt. Die Anregungsenergie betrug 50 keV. Hierbei kann die In K α -Linie für die Quantifizierung verwendet werden.

A.3.2. Energiedispersive μ -RFA

Zur lateralen Charakterisierung der Homogenität von Schichtdicke und Zusammensetzung kam ein Röntgensystem mit x,y-Tisch, Polykapillare und energiedispersivem Si(Li)-Detektor der Firma IfG zum Einsatz, welches ein Mapping von Proben bis zu einer Größe von 10x10 cm² ermöglichte. Eine Rhodium-Kleinleistungsröhre wird mit 30 kV Beschleunigungsspannung und 300 mA Röhrenstrom betrieben. Mit einer Polykapillare wird ein Fokus von ca. 150 μ m Spotgröße auf der Probenoberfläche erzeugt. Über Standardproben können die lateral gemessenen Fluoreszenzintensitäten in Schichtdicken und Zusammensetzungen umgerechnet werden. Dabei erfolgt Kalibrierung für die Schichtquantifizierung durch ein zweistufiges Verfahren aus zunächst eingemessenen Unendlichkeitsstandards, die aus Einelementproben bestehen, die dicker sind als die entsprechende Informationstiefe der zugehörigen Fluoreszenzlinien, und im zweiten Schritt einer “Rekalibrierung” über Proben bekannter Zusammensetzung und Schichtdicke.

In Abbildung A.4a) bis c) sind die Ergebnisse für eine orts aufgelöste Untersuchung der Schichtdicke von drei unterschiedlich dicken In-Sputterproben (siehe auch Abschnitt 6.1.2) mit einem μ -RFA-Gerät dargestellt. Die roten Kreise markieren die Messpunkte, die Höhenlinien der Schichtdicke und die Farbverlaufsbilder sind berechnet.

Die gekennzeichneten Höhenlinien und der Farbverlauf der Schichtdickenverläufe sind mit einer Konturplotfunktion und einer Bildberechnungsfunktion des Programms IGOR Pro von Wavemetrics berechnet. Gerade im Randbereich ist dabei zu berücksichtigen, dass der Verlauf zwischen zwei Messpunkten nicht den realen Verlauf der Schichtdicke widerspiegelt. Die hergestellten In-Proben sind auf ca. 5 x 5 cm² großen Si-Wafer-Bruchstücken abgeschieden und die μ -RFA-Messung zur Homogenität nur an jeweils einer dieser Proben durchgeführt worden. Zum Vergleich der Sputterhomogenität der In-Proben ist in Abbildung A.4d) ein vergleichbarer Ausschnitt einer Cu-Sputterschicht abgebildet. Hierbei sind aber nicht die Schichtdicken sondern der Anteil der gemessenen Cu K α -Fluoreszenzintensität im Verhältnis zur maximal gemessenen Intensität dargestellt. Für die relevanten Schichtdicken entspricht eine relative Änderung der Intensität in erster Näherung direkt einer Schichtdickenänderung. In der Sputterkammer kann eine Probenfläche von 10 x 10 cm² abgeschieden werden. In Abbildung A.4d) ist für eine Cu-Sputterschicht ein ca. 5 x 5 cm² großer Ausschnitt einer μ -RFA-Aufnahme einer 10 x 10 cm² großen Fläche dargestellt. Der kreisförmigen Geometrie der Magnetron-Sputteranlage

folgend ist die abgeschiedene Cu-Schicht zur Mitte hin dicker als zum Randbereich. Dabei ist mit einem Abstand von 1 cm zum Rand der innere Bereich der besputterten Fläche homogen mit einem Abfall von 3% zum Rand. Diese Homogenität zeigt sich bei den Cu- und den Cu-Ga-Sputtertargets. Für In ist die besputterte Homogenität etwas niedriger. Hier ist mit einem Abfall von bis zu 8 % zum Rand zu rechnen. In A.4 a) bis c) ist durch die Wahl der Messpunkte und zusätzliche Abschattungseffekte durch die Probenhaltermaske nur bei Probe b) die Tendenz einer dickeren Schicht zu einer Probenecke, die in der Mitte der besputterten Fläche lag hin zu erkennen.

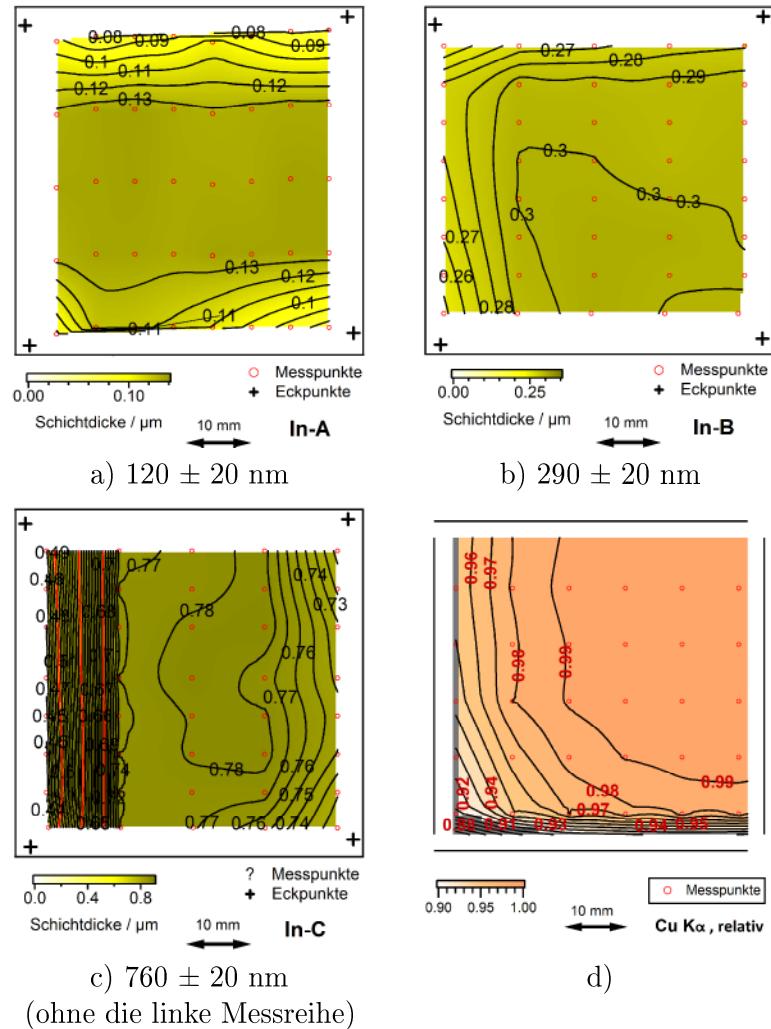


Abbildung A.4.: Für drei unterschiedlich dicke In-Sputterproben (siehe Abschnitt 6.1.2) zeigen die Abbildungen a) - c) die mit einer μ -RFA Anlage quantifizierte Schichtdicken über einen Bereich von ca. 4.5×4.5 cm². Die roten Kreise markieren die Messpunkte. Die Eckpunkte der 5×5 cm² großen Proben sind durch die schwarzen Kreuze gekennzeichnet. Die angegebenen Schichtdicken sind die gemittelten Werte aus allen Messpunkten. d) Zum Vergleich der Sputterhomogenität mit einer

Die ungleiche Verteilung der Schichtdicke beim Sputtern muss bei der Angabe der Schichtdicke aus einer Wägemessung der gesputterten Schicht berücksichtigt werden. Näherungsweise wird die Hälfte der relativen Abnahme der Sputterschichtdicke zum Rand mit einem Abstand von 1 cm als Unsicherheit aus der Wägemessung verwendet. Im Fall von Cu-Sputterschichten beträgt der Wert 1,5% und für In-Schichten 4%.

A.4. Formelergänzungen

A.4.1. Gauß'sches Fehlerfortpflanzungsgesetz

Gauß'sches Fehlerfortpflanzungsgesetz für voneinander unabhängige Unsicherheiten

$$f = f(x, y, \dots)$$

$$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \Delta x\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \Delta y\right)^2 + \dots} \quad (\text{A.1})$$

Einelement-Schichtdickenbestimmung

Für den Fehler der Schichtdickenquantifizierung Δd ergibt sich bei Berechnung der Schichtdicke direkt aus der umgestellten Sherman-Gleichung (3.25) entsprechend Gauß'scher Fehlerfortpflanzung (A.1):

$$\Delta d = \frac{1}{\varrho \cdot \bar{\mu}_{E_0 E_i}^*} \cdot \frac{1}{\left(1 - \frac{I_0 Q_{E_i E_0} \tau_{E_0} \frac{\Omega}{4\pi} \frac{1}{\sin \alpha \mu_{E_0 E_i}^*}}{I_{E_i}}\right)} \sqrt{\left(\frac{\Delta \alpha}{\tan \alpha}\right)^2 + \delta \Omega^2 + \delta I_{E_i}^2}$$

$$\Delta d = \frac{1}{\varrho \cdot \bar{\mu}_{E_0 E_i}^*} \left(1 - e^{-d \varrho \bar{\mu}_{E_0 E_i}^*}\right) \sqrt{\left(\frac{\Delta \alpha}{\tan \alpha}\right)^2 + \delta \Omega^2 + \delta I_{E_i}^2}$$

bei einer Berücksichtigung der Unsicherheit aus dem Raumwinkel und der statistischen Unsicherheit aus der Intensität und dem Anregungswinkel.

A.4.2. Ergänzungen zur Berechnung der Sekundärfluoreszenz

Bestandteil L_0 der Gleichung für Sekundärfluoreszenz (3.16) (S. 372 aus [18], korrigiert mit [28]):

$$\begin{aligned} L_0(\mu_1, \mu_2, \mu_3, d) = & \frac{\mu_3}{\mu_2} \left[-\frac{\mu_1 + \mu_2}{\mu_1} \exp(-\mu_1 d) E_1(\mu_3 d) \dots \right. \\ & + \exp(-(\mu_1 + \mu_2)d) E_1((\mu_3 + \mu_2)d) \\ & + \exp(-(\mu_1 + \mu_2)d) \ln \left(\left| 1 - \frac{\mu_2}{\mu_3} \right| \right) \\ & \left. + \frac{\mu_2}{\mu_1} \ln \left(\left| 1 - \frac{\mu_1}{\mu_3} \right| \right) + \frac{\mu_2}{\mu_1} \exp(-\mu_1 d) E_1(\mu_3 d) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

mit E_1 als Exponentialintegral

$$E_1(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-t}}{t} dt.$$

Bestandteil X der Gleichung für Interschichtsekundärfluoreszenz für die n -te Schicht (Gleichungen (3.22) und (3.23), (S. 373f. aus [18])):

$$\begin{aligned}
 X(a, b, \mu_1, d_1, \mu_2, d_2, M) = & \\
 & \frac{1}{b} \left[Y \left(-a, \mu_2, \frac{\mu_1 d_1 + M}{\mu_2}, d_2 \right) - \exp(-bd_1) Y \left(-a, \mu_2, \frac{M}{\mu_2}, d_2 \right) \right. \\
 & + \exp \left(-bd_1 - b \frac{M}{\mu_1} \right) Y \left(-b \frac{\mu_2}{\mu_1} - a, \mu_2 \left(1 - \frac{b}{\mu_1} \right), \frac{M}{\mu_2}, d_2 \right) \\
 & \left. - \exp \left(-bd_1 - b \frac{M}{\mu_1} \right) Y \left(-b \frac{\mu_2}{\mu_1} - a, \mu_2 \left(1 - \frac{b}{\mu_1} \right), \frac{\mu_1 d_1 + M}{\mu_2}, d_2 \right) \right] \quad (\text{A.3})
 \end{aligned}$$

mit Y

$$\begin{aligned}
 Y(a, b, c, d) = & \frac{1}{a} [\exp(ad) E_1(b(c+d)) \\
 & - \exp(-ac) E_1((-a+b)(c+d)) \\
 & - E_1(bc) + \exp(-ac) E_1((-a+b)c)] . \quad (\text{A.4})
 \end{aligned}$$

Es gilt zu beachten, dass Gleichung (A.4) nicht gültig ist für $c = 0$ und/oder $d = \infty$. (Siehe dazu S. 374 in [18].)

A.5. Die statistische relative Unsicherheit in Abhängigkeit von Integrationszeit und Zählrate einer Fluoreszenzlinie

Durch den statistischen Charakter der Spektrenaufnahme, bei der eine bestimmte Anzahl N an Ereignissen in einer Zeitspanne t detektiert wird, ist die Standardabweichung σ für die detektierten Ereignisse gegeben durch (siehe dazu auch [18] S. 398)

$$\sigma = \sqrt{N}.$$

D.h. σ bestimmt die absolute Unsicherheit für die gemessenen Ereignisse einer Fluoreszenzlinie. Die relative statistische Unsicherheit ist dementsprechend

$$\delta = \frac{\sqrt{N}}{N}.$$

Abbildung A.5 dient dabei zu einer einfachen Übersicht, bei welcher Zählrate $\frac{N}{t}$ einer Fluoreszenzlinie und bei welcher Integrationszeit t (in Sekunden) welche relative statistische Unsicherheit entsteht. Dabei kann der Graph für die Integrationszeit von 1 s ebenfalls dafür verwendet werden, um die relative statistische Unsicherheit der Gesamtzahl der Ereignisse einer Fluoreszenzlinie abzulesen.

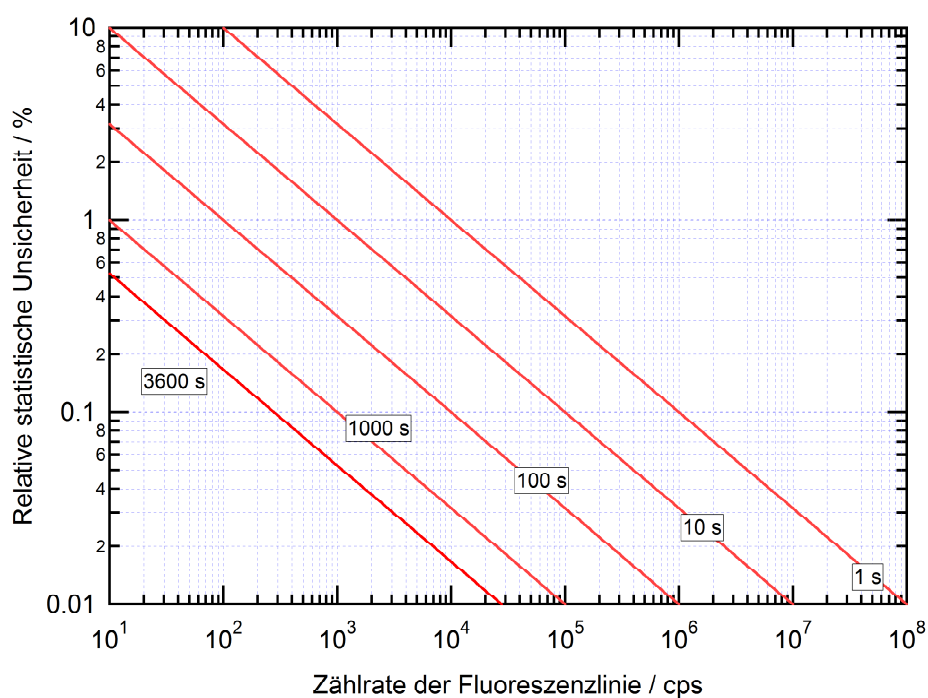


Abbildung A.5.: Die Darstellung erlaubt das Ablesen der relativen statistischen Unsicherheit in Abhängigkeit von der Zählrate einer Linie und der Integrationszeit für das Spektrum. Der Graph für 1 s kann dabei auch genutzt werden, um die relative statistische Unsicherheit der Gesamtzahl der Ereignisse einer Fluoreszenzlinie abzulesen.

A.6. Informationstiefe und Fluoreszenzbeiträge aus unterschiedlichen Schichtbereichen

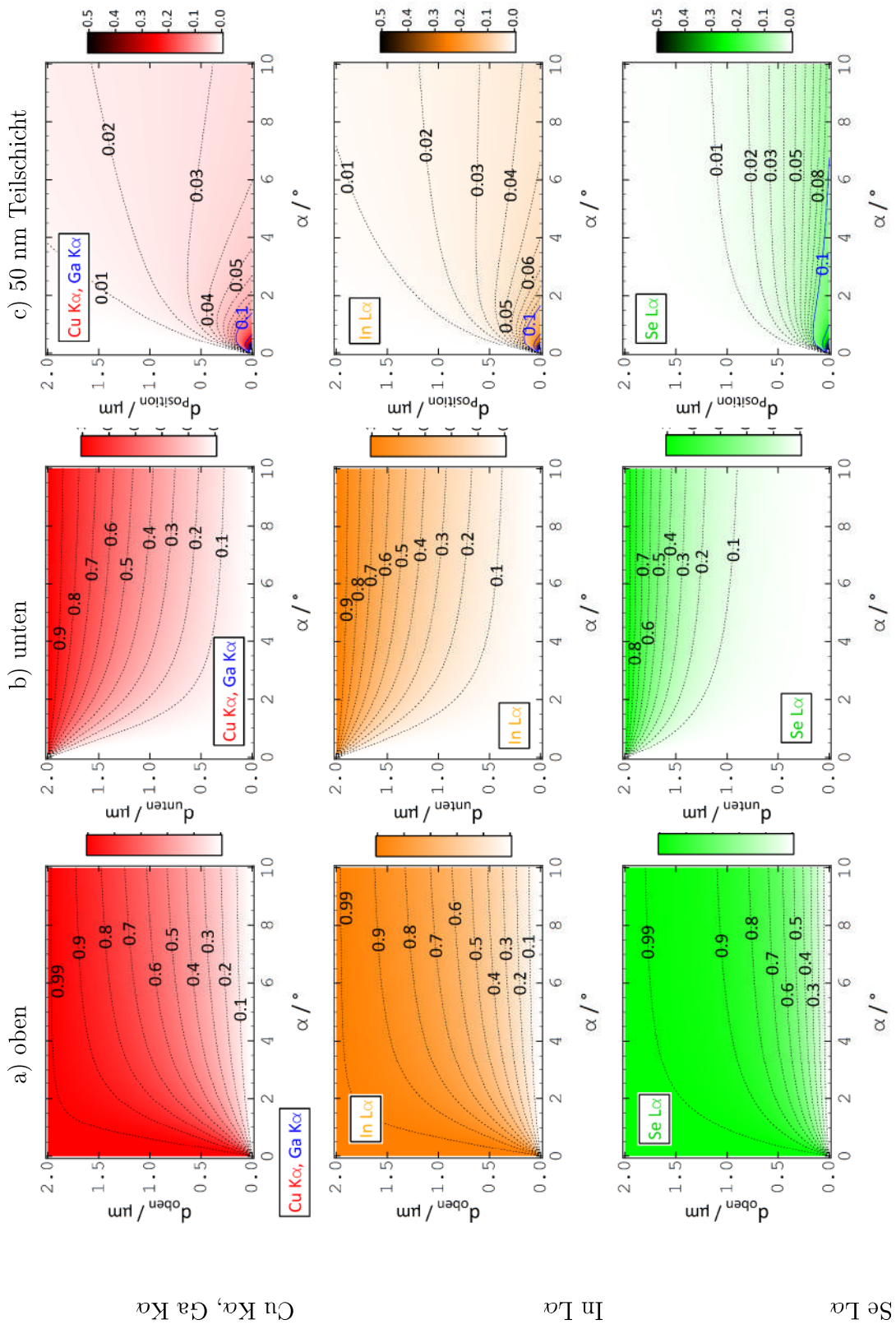


Abbildung A.6.: a) Verlauf der Informationstiefenbeiträge der oberen Schichtanteile berechnet nach Gleichung (4.5) für eine Cu(In,Ga)Se₂-Matrix mit $Cu/III = 0.85$ und $Ga/III = 0.3$. Als Bezugsgröße für eine endliche Schichtdicke wurde $2 \mu\text{m}$ gewählt. In dieser Darstellungsweise gibt d_{oben} die Dicke des oberen Anteils der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht an, der zu $V \cdot 100\%$ zum maximal möglichen Fluoreszenzsignal der endlichen Schicht beiträgt. b) Verlauf der Informationstiefenbeiträge der unteren Schichtanteile analog zu a). c) Beitrag zum Gesamtfluoreszenzsignal aus einer 50 nm dicken Teilschicht, die sich in der Tiefe der Schicht bei $d_{Position} = 0$ kennzeichnet die Oberfläche. Für nähere Erläuterungen siehe Abschnitt 4.1.3.

Literaturverzeichnis

- [1] European Metrology Research Programme (EMRP) IND07 - thin films. http://projects.npl.co.uk/optoelectronic_films/, 25.02.2013.
- [2] Arbeitsgruppe 7.24 Röntgen- und IR-Spektrometrie der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, 2013. <https://www.ptb.de/cms/fachabteilungen/abt7/fb-72/ag-724.html>, 22.08.2013.
- [3] Arbeitsgruppe Analytische Röntgenphysik der Technischen Universität Berlin, 2013. http://www.axp.tu-berlin.de/ag_kanngiesser/, 12.08.2013.
- [4] Center for X-Ray Optics - X-ray Interactions with Matter, 2013. http://henke.lbl.gov/optical_constants/, 17.06.2011.
- [5] Institut Technologie am Helmholtz-Zentrum Berlin, 2013. http://www.helmholtz-berlin.de/forschung/enma/technologie/index_de.html, 10.02.2013.
- [6] Physikalisch-Technische Bundesanstalt, 2013.
- [7] D. Abou-Ras, R. Caballero, C.-H. Fischer, C. Kaufmann, I. Lauermann, R. Mainz, H. Mönig, A. Schöpke, C. Stephan, C. Streeck, S. Schorr, A. Eicke, M. Döbeli, B. Gade, J. Hinrichs, T. Nunney, H. Dijkstra, V. Hoffmann, D. Klemm, V. Efimova, A. Bergmaier, G. Dollinger, T. Wirth, W. Unger, A. Rockett, A. Perez-Rodriguez, J. Alvarez-Garcia, V. Izquierdo-Roca, T. Schmid, P.-P. Choi, M. Müller, F. Bertram, J. Christen, H. Khatri, R. Collins, S. Marsillac, and I. Kötschau. Comprehensive comparison of various techniques for the analysis of elemental distributions in thin films. *Microscopy and Microanalysis*, 17(5):728–751, 2011.
- [8] D. Abou-Ras, R. Caballero, C. A. Kaufmann, M. Nichterwitz, K. Sakurai, S. Schorr, T. Unold, and H. W. Schock. Impact of the Ga concentration on the microstructure of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$. *Physica Status Solidi Rapid Research Letters*, 2:135–137, 2008.
- [9] D. Abou-Ras, J. Dietrich, J. Kavalakkatt, M. Nichterwitz, S. S. Schmidt, C. T. Koch, R. Caballero, J. Klaer, and T. Rissom. Analysis of $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ thin-film solar cells by means of electron microscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6):1452–1462, 2011.
- [10] M. I. Alonso, K. Wakita, J. Pascual, M. Garriga, and N. Yamamoto. Optical functions and electronic structure of CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 , and CuGaS_2 . *Physical Review B*, 63(7):075203, 2001.
- [11] M. D. Archer and R. Hill. Clean electricity from photovoltaics, 2001.
- [12] J. S. Asvestas. Errata: Computing the solid angle subtended by a planar figure. *Optical Engineering*, 50(5):059801–059801–1, 2011.
- [13] J. S. Asvestas and D. C. Englund. Computing the solid angle subtended by a planar figure. *Optical Engineering*, 33(12):4055–4059, 1994.

-
- [14] M. Bär, S. Nishiwaki, L. Weinhardt, S. Pookpanratana, W. N. Shafarman, and C. Heske. Electronic level alignment at the deeply buried absorber/Mo interface in chalcopyrite-based thin film solar cells. *Applied Physics Letters*, 93(4):2110, 2008.
- [15] I. Barkshire, P. Karduck, W. P. Rehbach, and S. Richter. High-spatial-resolution low-energy electron beam x-ray microanalysis. *Microchimica Acta*, 132(2):113–128, 2000.
- [16] B. Beckhoff. Reference-free x-ray spectrometry based on metrology using synchrotron radiation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(6):845, 2008.
- [17] B. Beckhoff, R. Fliegau, M. Kolbe, M. Müller, J. Weser, and G. Ulm. Reference-free total reflection x-ray fluorescence analysis of semiconductor surfaces with synchrotron radiation. *Analytical Chemistry*, 79(20):7873–7882, 2007.
- [18] B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, and H. Wolff. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [19] A. Brunetti, M. Sanchez del Rio, B. Golosio, A. Simionovici, and A. Somogyi. A library for x-ray-matter interaction cross sections for x-ray fluorescence applications. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 59(10):1725–1731, 2004.
- [20] R. Caballero, V. Izquierdo-Roca, X. Fontane, C. Kaufmann, J. Alvarez-Garcia, A. Eicke, L. Calvo-Barrio, A. Perez-Rodriguez, H. Schock, and J. Morante. Cu deficiency in multi-stage co-evaporated Cu(In,Ga)Se₂ for solar cells applications: Microstructure and ga in-depth alloying. *Acta Materialia*, 58(9):3468–3476, 2010.
- [21] R. Caballero, C. A. Kaufmann, V. Efimova, T. Rissom, V. Hoffmann, and H. W. Schock. Investigation of Cu(In,Ga)Se₂ thin-film formation during the multi-stage co-evaporation process. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21(1):30–46, 2013.
- [22] R. Caballero, C. A. Kaufmann, T. Eisenbarth, A. Grimm, I. Lauermann, T. Unold, R. Klenk, and H. W. Schock. Influence of na on Cu(In,Ga)Se₂ solar cells grown on polyimide substrates at low temperature: Impact on the Cu(In,Ga)Se/Mo interface. *Applied Physics Letters*, 96:092104, 2010.
- [23] R. Caballero, C. A. Kaufmann, T. Eisenbarth, T. Unold, R. Klenk, and H.-W. Schock. High efficiency low temperature grown Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells on flexible substrates using NaF precursor layers. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19(5):547–551, 2011.
- [24] A. Chirila, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesch, C. Gretener, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Seyrling, R. Verma, S. Nishiwaki, Y. E. Romanyuk, G. Bilger, and A. N. Tiwari. Highly efficient Cu(In,Ga)Se₂ solar cells grown on flexible polymer films. *Nature Materials*, 10(11):857–861, 2011.
- [25] D. K. de Boer. Glancing-incidence x-ray fluorescence of layered materials. *Physical Review B*, 44(2):498, 1991.
- [26] D. K. G. De Boer. Angular dependence of x-ray fluorescence intensities. *X-Ray Spectrometry*, 18(3):119–129, 1989.
- [27] D. K. G. De Boer. Fundamental parameters for x-ray fluorescence analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 44(11):1171–1190, 1989.

- [28] D. K. G. De Boer. Calculation of x-ray fluorescence intensities from bulk and multilayer samples. *X-Ray Spectrometry*, 19(3):145–154, 1990.
- [29] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3. Atome, Moleküle, Festkörper*. Springer, 2. überarbeitete und erweiterte Auflage edition, 2000.
- [30] J. Dietrich. *Mikrostrukturanalyse von Cu(In,Ga)Se₂ Dünnschichtsolarzellen mittels Transmissionselektronenmikroskopie*. Kap. 2.1.1, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2013.
- [31] T. Dullweber. Back surface band gap gradings in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Thin Solid Films*, 387(1):11–13, 2001.
- [32] T. Dullweber, U. Rau, M. Contreras, R. Noufi, and H.-W. Schock. Photogeneration and carrier recombination in graded gap Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 47(12):2249–2254, 2000.
- [33] T. Eggert. *Die spektrale Antwort von Silizium-Röntgendetektoren*. Dissertation, Technische Universität München, 2004.
- [34] T. Eggert, P. Goldstrass, J. Kemmer, and A. Pahlke. Analysis of background events in silicon drift detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 512(1):257–264, 2003.
- [35] W. Elam, B. Ravel, and J. Sieber. A new atomic database for x-ray spectroscopic calculations. *Radiation Physics and Chemistry*, 63(2):121–128, 2002.
- [36] EMPA. Medienmitteilung vom 18. Januar 2013. http://www.empa.ch/plugin/template/empa/1/131438/---/l=1/changeLang=true/lartid=131438/orga=/type=/theme=/bestellbar=/new_abt=/uacc=.
- [37] A. M. Gabor, J. R. Tuttle, M. H. Bode, A. Franz, A. L. Tennant, M. A. Contreras, R. Noufi, D. G. Jensen, and A. M. Hermann. Band-gap engineering in Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown from (In,Ga)₂Se₃ precursors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41-2:247–260, 1996-06.
- [38] T. Gödecke, T. Haalboom, and F. Ernst. Phase equilibria of Cu-In-Se I. stable states and nonequilibrium states of the In₂Se₃-Cu₂Se subsystem. *Zeitschrift Für Metallkunde*, 91(8):622–634, 2000.
- [39] J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. R. Michael. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 3. edition, 2003.
- [40] J. Haschke, M. Wöhrmann, K. Krase, and A. Singh. Abschlussbericht des Halbleiter-Praktikums - Herstellung eines CIS-Solarmodul, 2009.
- [41] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis. X-ray interactions: Photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E= 50-30,000 eV, Z = 1-92. *Atomic data and nuclear data tables*, 54(2):181–342, 1993.
- [42] R. Herberholz, U. Rau, H. W. Schock, T. Haalboom, T. Godecke, F. Ernst, C. Beilharz, K. W. Benz, and D. Cahen. Phase segregation, cu migration and junction formation in Cu(In,Ga)Se₂. *European Physical Journal-Applied Physics*, 6(2):131–139, 1999.
- [43] C. Herzog. Implementation of the solid anlage in the xrfLibrary, 2011.
- [44] C. Herzog. The xrfLibrary user’s guide, 2011.

- [45] P. Hönicke, Y. Kayser, B. Beckhoff, M. Müller, J.-C. Dousse, J. Hoszowska, and S. H. Nowak. Characterization of ultra-shallow aluminum implants in silicon by grazing incidence and grazing emission x-ray fluorescence spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(9):1432, 2012.
- [46] P. Hönicke, M. Müller, and B. Beckhoff. X-ray induced depth profiling of ion implantations into various semiconductor materials. *Solid State Phenomena*, 195:274–276, 2012.
- [47] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla. New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, pages 894–897, 2011.
- [48] Y. Ji, L. Wang, X. Quan, J. Fu, Y. Zhang, X. Xu, T. Zhong, B. Wei, and C. Liu. Charge contrast imaging of nonconductive samples in the High-Vacuum field emission scanning electron microscope. *Scanning*, 29(5):230–237, 2007.
- [49] C. Kaufmann, R. Caballero, T. Unold, R. Hesse, R. Klenk, S. Schorr, M. Nichterwitz, and H.-W. Schock. Depth profiling of Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown at low temperatures. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(6):859–863, 2009.
- [50] C. A. Kaufmann, A. Neisser, R. Klenk, and R. Scheer. Transfer of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells to flexible substrates using an in situ process control. *Thin Solid Films*, 480:515–519, 2005.
- [51] Y. Kayser, D. Banaś, W. Cao, J.-C. Dousse, J. Hoszowska, P. Jagodzinski, M. Kavcic, A. Kubala-Kukuś, S. Nowak, M. Pajek, and J. Szlachetko. Depth profiling of dopants implanted in si using the synchrotron radiation based high-resolution grazing emission technique: Depth profiling by the SR based high-resolution GEXRF technique. *X-Ray Spectrometry*, 41(2):98–104, 2012.
- [52] R. Klockenkämper. *Total-reflection X-ray fluorescence analysis*. Wiley New York, 1997.
- [53] M. Kolbe, P. Hönicke, M. Müller, and B. Beckhoff. L-subshell fluorescence yields and coster-kronig transition probabilities with a reliable uncertainty budget for selected high- and medium-z elements. *Physical Review A*, 86(4), 2012.
- [54] I. Kötschau and H. Schock. Depth profile of the lattice constant of the cu-poor surface layer in (Cu₂Se)_{1-x}(In₂Se₃)_x evidenced by grazing incidence x-ray diffraction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(9):1559–1563, 2003.
- [55] I. M. Kötschau and H. W. Schock. Compositional depth profiling of polycrystalline thin films by grazing-incidence x-ray diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, 39(5):683–696, 2006.
- [56] M. O. Krause. Atomic radiative and radiationless yields for k and l shells. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 8(2):307, 1979.
- [57] M. Krumrey. Design of a four-crystal monochromator beamline for radiometry at BESSY II. *Journal of Synchrotron Radiation*, 5(1):6–9, 1998.
- [58] M. Krumrey and G. Ulm. High-accuracy detector calibration at the PTB four-crystal monochromator beamline. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 467-468:1175–1178, 2001.
- [59] P. Lechner, C. Fiorini, R. Hartmann, J. Kemmer, N. Krause, P. Leutenegger, A. Longoni, H. Soltau, D. Stötter, R. Stötter, L. Strüder, and U. Weber. Silicon drift detectors for high count rate x-ray spectroscopy at room temperature. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*

- Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 458(1):281–287, 2001.
- [60] S. Lehmann, M. Bär, D. Fuertes Marron, P. Pistor, S. Wiesner, M. Rusu, I. Kötschau, I. Lauermann, A. Grimm, S. Sokoll, C.-H. Fischer, T. Schedel-Niedrig, M. Lux-Steiner, and C. Jung. CuGaSe₂-CuGa₃Se₅ phase transition in CCSVT-grown thin films. *Thin Solid Films*, 511-512:623–627, 2006.
 - [61] Z. Li, X. Yu-Ming, X. Chuan-Ming, H. Qing, L. F. Fang, L. Chang-Jian, and S. Yun. Microstructural characterization of cu-poor Cu(In,Ga)Se₂ surface layer. *Thin Solid Films*, 520(7):2873–2877, 2012.
 - [62] U. Liao. *Practical Electron Microscopy and Database*. 2006. <http://www.globalsino.com/micro/TEM/TEM9995.html>.
 - [63] M. Lourakis. levmar: Levenberg-Marquardt nonlinear least squares algorithms in C/C++, Version 2.5, 2004. <http://www.ics.forth.gr/~lourakis/levmar>.
 - [64] M. Lourakis. A brief description of the levenberg-marquardt algorithm implemented by levmar, 2005.
 - [65] J. Lubeck, B. Beckhoff, R. Fliegauf, I. Holfelder, P. Hönicke, M. Müller, B. Pollakowski, F. Reinhardt, and J. Weser. A novel instrument for quantitative nanoanalytics involving complementary x-ray methodologies. *Review of Scientific Instruments*, 84(4):045106, 2013.
 - [66] A. Luque and S. Hegedus. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. Wiley, 2003.
 - [67] R. Mainz. *In-situ Analyse und Wachstum photovoltaischer Absorber mit Bandlückengradienten*. Kap. 1.2, Dissertation, Freien Universität Berlin, 2008.
 - [68] W. Malzer. Guide to the x-ray fundamental parameter library, 2010.
 - [69] M. Mantler and M. Schreiner. X-ray fluorescence spectrometry in art and archaeology. *X-ray Spectrometry*, 29(1):3–17, 2000.
 - [70] D. W. Marquardt. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial & Applied Mathematics*, 11(2):431–441, 1963.
 - [71] H. Mönig, C.-H. Fischer, R. Caballero, C. Kaufmann, N. Allsop, M. Gorgoi, R. Klenk, H.-W. Schock, S. Lehmann, and M. Lux-Steiner. Surface cu depletion of Cu(In,Ga)Se₂ films: An investigation by hard x-ray photoelectron spectroscopy. *Acta Materialia*, 57(12):3645–3651, 2009.
 - [72] H. Mönig, C.-H. Fischer, A. Grimm, B. Johnson, C. A. Kaufmann, R. Caballero, I. Lauermann, and M. C. Lux-Steiner. Surface cu-depletion of Cu(In,Ga)Se₂ thin films: Further experimental evidence for a defect-induced surface reconstruction. *Journal of Applied Physics*, 107(11):113540, 2010.
 - [73] H. Mönig, I. Lauermann, A. Grimm, C. Camus, C. Kaufmann, P. Pistor, C. Jung, T. Kropp, M. Lux-Steiner, and C.-H. Fischer. Controlled variation of the information depth by angle dependent soft x-ray emission spectroscopy: A study on polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂. *Applied Surface Science*, 255(5):2474–2477, 2008.
 - [74] M. Müller. *Hochauflösende Röntgenemissionsspektrometrie im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung*. Kap. 1.2, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2008.

- [75] M. Müller, B. Beckhoff, G. Ulm, and B. Kanngießer. Absolute determination of cross sections for resonant raman scattering on silicon. *Physical Review A*, 74(1):012702, 2006.
- [76] K. Orgassa. *Coherent optical analysis of the ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cell (Berichte Aus Der Halbleitertechnik)*. Shaker Verlag, 2004.
- [77] M. Pagels, F. Reinhardt, B. Pollakowski, M. Roczen, C. Becker, K. Lips, B. Rech, B. Kanngießer, and B. Beckhoff. GIXRF-NEXAFS investigations on buried ZnO/Si interfaces: A first insight in changes of chemical states due to annealing of the specimen. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(3):370–373, 2010.
- [78] Philipp Hönicke. Von von Philipp Hönicke zur Verfügung gestellt.
- [79] Pollakowski. E-mail Korrespondenz.
- [80] B. Pollakowski, P. Hoffmann, M. Kosinova, O. Baake, V. Trunova, R. Unterumsberger, W. Ensinger, and B. Beckhoff. Nondestructive and nonpreparative chemical nanometrology of internal material interfaces at tunable high information depths. *Analytical Chemistry*, 85(1):193–200, 2013.
- [81] J. Poortmans and V. Arkhipov. *Thin film solar cells : fabrication, characterization and applications*. Wiley, 2007.
- [82] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical Recipes in C: The art of scientific computing 2nd Edition*. Cambridge (Mass.): Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1992.
- [83] U. Rau, D. Abou-Ras, and T. Kirchartz. *Advanced characterization techniques for thin film solar cells*. Wiley-VCH, 2011.
- [84] F. Reinhardt, B. Beckhoff, H. Bresch, M. Kolbe, S. Seeger, and U. Waldschläger. Quantitative Analyse von auf Oberflächen deponierten nanoskaligen Objekten durch Röntgenfluoreszenzanalyse unter streifendem Einfall. In *PRORA 2009*, 2009.
- [85] F. Reinhardt, J. Osáin, S. Török, A. E. Pap, M. Kolbe, and B. Beckhoff. Reference-free quantification of particle-like surface contaminations by grazing incidence x-ray fluorescence analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(2):248, 2012.
- [86] R. Scheer and H.-W. Schock. *Chalcogenide Photovoltaics Physics, Technologies, and Thin Film Devices*. Wiley-VCH, 1. auflage edition, 2011.
- [87] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald, and H. W. Schock. Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe₂. *Journal of Applied Physics*, 73(6):2902, 1993.
- [88] F. Scholze, H. Henneken, P. Kuschnerus, H. Rabus, M. Richter, and G. Ulm. Determination of the electron-hole pair creation energy for semiconductors from the spectral responsivity of photodiodes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 439(2):208–215, 2000.
- [89] F. Scholze and M. Procop. Measurement of detection efficiency and response functions for an Si(Li) x-ray spectrometer in the range 0.1-5 keV. *X-Ray Spectrometry*, 30(2):69–76, 2001.
- [90] F. Scholze and M. Procop. Modelling the response function of energy dispersive x-ray spectrometers with silicon detectors. *X-Ray Spectrometry*, 38(4):312–321, 2009.

- [91] F. Scholze, H. Rabus, and G. Ulm. Mean energy required to produce an electron-hole pair in silicon for photons of energies between 50 and 1500 eV. *Journal of Applied Physics*, 84(5):2926, 1998.
- [92] T. Schoonjans, A. Brunetti, B. Golosio, M. Sanchez del Rio, V. A. Sole, C. Ferrero, and L. Vincze. The xraylib library for x-ray-matter interactions. recent developments. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 66(11):776–784, 2011.
- [93] F. Schwabl. *Quantenmechanik*. Springer, 5., erweiterte auflage edition, 1998.
- [94] W. N. Shafarman and L. Stolt. Cu(InGa)Se₂ solar cells. In A. Luque and S. Hegedus, editors, *Handbook of photovoltaic science and engineering*. Wiley, 2003.
- [95] J. L. Shay and J. H. Wernick. Ternary chalcopyrite semiconductors: growth, electronic properties, and applications, 1975.
- [96] J. Sherman. The theoretical derivation of fluorescent x-ray intensities from mixtures. *Spectrochimica Acta*, 7(5):283–306, 1955.
- [97] C. Stephan. *Structural trends in off-stoichiometric Cu(In,Ga)(S,Se)₂ compound semiconductors*. Kap. 1, Dissertation, Freien Universität Berlin, 2011.
- [98] C. Streeck, B. Beckhoff, F. Reinhardt, M. Kolbe, B. Kanngießer, C. Kaufmann, and H. Schock. Elemental depth profiling of Cu(In,Ga)Se₂ thin films by reference-free grazing incidence x-ray fluorescence analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(3):277–281, 2010.
- [99] C. Streeck, S. Brunken, M. Gerlach, C. Herzog, P. Hönicke, C. A. Kaufmann, J. Lubeck, B. Pollakowski, R. Unterumsberger, A. Weber, B. Beckhoff, B. Kanngießer, H.-W. Schock, and R. Mainz. Grazing-incidence x-ray fluorescence analysis for non-destructive determination of in and ga depth profiles in Cu(In,Ga)Se₂ absorber films. *Applied Physics Letters*, 103(11):113904, 2013.
- [100] R. Tertian and F. Claisse. *Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis*. Heyden, 1982.
- [101] B. L. Thiel and M. Toth. Secondary electron contrast in low-vacuum/environmental scanning electron microscopy of dielectrics. *Journal of Applied Physics*, 97(5):051101, 2005.
- [102] D. Thomas. *In situ Spannungs- und Strukturanalyse von Molybdän- und CuInS₂-Dünnschichten mittels Röntgendiffraktion*. Kap. 2.1, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2012.
- [103] R. Van Grieken and A. Markowicz. *Handbook of X-ray Spectrometry*. New York: Marcel Dekker, 2002.
- [104] A. Weber, S. Brunken, and R. Mainz. CIGSe samples for the EMRP project - variation of the in-ga depth profile, 2012-10.
- [105] S.-H. Wei, S. B. Zhang, and A. Zunger. Effects of ga addition to CuInSe on its electronic, structural, and defect properties. *Applied physics letters*, 72:3199, 1998.
- [106] S.-H. Wei and A. Zunger. Band offsets and optical bowings of chalcopyrites and zn-based II-VI alloys. *Journal of Applied Physics*, 78(6):3846, 1995.
- [107] S. Woitschach. Bachelor-Arbeit: Weiterentwicklung der Quantifizierungverfahren in der Röntgenspektrometrie an Nanopartikeln, 2012-09-03.

- [108] R. Woldseth and b. R. Woldseth. *All You Ever Wanted to Know about XES/X-ray Energy Spectrometry*. Kevex Corporation, 1973.
- [109] T. Wolff. *Referenzprobenfreie quantitative Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse*. Dissertation, Technische Universität Berlin, 2009.
- [110] P. Würfel. *Physik der Solarzellen*. Spektrum, Akad. Verlag, 2000.
- [111] S. B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, and H. Katayama-Yoshida. Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor. *Physical Review B*, 57(16):9642, 1998.
- [112] Zschornack, Günter. *Handbook of X-Ray Data*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [113] ZSW Stuttgart. Presseinformation 18/2013 vom 23. oktober 2013. <http://www.zsw-bw.de/infoportal/presseinformationen/presse-detail/zsw-stellt-weltrekord-solarzelle-her.html>.

Danksagung

Die letzten Seiten meiner Doktorarbeit möchte ich nutzen, mich bei den Menschen zu bedanken, die mich beim Entstehen dieser Arbeit unterstützt, mich mit ihren Worten und Taten begleitet und die mir von der Idee bis zum Dokument diese Arbeit ermöglicht haben. Es ist mir unmöglich hier alle namentlich zu nennen, deswegen wird die folgende Aufzählung unvollständig bleiben.

Mein erster Dank gilt den Arbeitsgruppenleitern Prof. Dr. Hans-Werner Schock, Prof. Dr. Birgit Kanngießer und Dr. Burkhard Beckhoff, die mir die Gelegenheit gegeben haben, in ihrem Forschungsgebiet und Arbeitsumfeld diese Arbeit anzugehen und umzusetzen und ich möchte ihnen danken, die Begutachtung übernommen zu haben. Ich bedanke mich bei allen für ihre Betreuung, für die unterschiedlichste Unterstützung bei den Messungen, Auswertungen und Konferenzteilnahmen, für die anregenden Diskussionen und die Unterstützung beim Abschluss dieser Arbeit.

Prof. Dr. Hans-Werner Schock möchte ich zusätzlich danken, mir mit seinem Vertrauen und der Doktorandenstelle am Helmholtz-Zentrum Berlin den eigentlichen Rahmen für diese Arbeit ermöglicht zu haben und für die erhaltenen Möglichkeiten mich beim Praktikum und bei der Betreuung von Studenten beteiligen zu können.

Prof. Dr. Birgit Kanngießer von der Technischen Universität Berlin möchte ich herzlich für ihren Blick fürs Ganze und für ihren Zuspruch ebenso für ihre wunderbare Art mit klaren Worten das Wissenschaftliche mit dem Leben zu verbinden.

Dr. Burkhard Beckhoff von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt möchte ich danken, mir die Messungen in dem PTB-Labor bei BESSY ermöglicht zu haben, für sein Interesse an dieser Arbeit und seinen Anregungen bei den Diskussionen sowie für seinen unermüdlichen Einsatz bei der Zusammenstellung dieser Arbeit mir mit Rat und Tat zur Verfügung gestanden zu haben.

Einen besonderen Dank für seine Betreuung möchte ich auch Dr. Roland Mainz aussprechen, für seine inspirierenden Anregungen, für seine kritischen Anmerkungen und für seine Hilfestellungen bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Danken möchte ich dem gesamten Institut Technologie am Helmholtz-Zentrum Berlin für die tolle Arbeitsatmosphäre, bei der es mir jederzeit eine Freude war, nicht nur zu arbeiten und zu forschen, sondern auch gemeinsam im Solarzellenpraktikum zu lehren, zu feiern oder Sport zu treiben. Insbesondere möchte ich Dr. Raquel Caballero, Dr. Thosten Rissom, Jo Klaer, Dr. Christian Kaufmann und Dr. Daniel Abou-Ras sowie dem gesamten Techniker- und Ingenieursteam für die Herstellung und Bereitstellung der Proben und Vergleichsdaten, bzw. den Gerätschaften und Informationen dazu danken. Dr. Alfons Weber und Dr. Melanie Nichterwitz danke ich für die Messungen am Rasterelektronenmikroskop. Ebenfalls herzlich danken möchte ich Jutta Proszak für ihre immer schnelle und unkomplizierte Hilfe bei den Verwaltungs- und Organisationsaufgaben.

Mein Dank gilt ebenso der gesamten Arbeitsgruppe Analytische Röntgenphysik der Technischen Universität Berlin für die freundschaftliche sowie inspirierende Arbeitsatmosphäre; insbesondere danke ich Dr. Ioanna Mantouvalou, Marcel Pagels, Dr. Lars Lühl und Christian Herzog dafür. Zusätzlich danken möchte ich Christian Herzog für seine Hilfe beim Programmieren und für die anregenden Diskussionen. Ebenso danken möchte ich Dr. Wolfgang Malzer, Dr. Timo Wolff und Christian Herzog, sowie allen anderen Beteiligten für die Entwicklung der an der Arbeitsgruppe vorhandenen Arbeitsumgebung zur digitalen Röntgenspektrometrie.

Genauso gilt mein Dank allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Röntgen- und IR-Spektrometrie der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt für ihren Anteil am Gelingen dieser Arbeit und für ihr Vertrauen, mich bei den Messzeiten entsprechend beteiligen zu können. Mir haben die gemeinsamen Messzeiten nicht nur einen umfassenden Schatz an Daten gebracht sondern darüber hinaus immer auch viel Freude bereitet. Insbesondere möchte ich mich bei Falk Reinhardt, Dr. Matthias Müller, Philipp Hönicke, Dr. Beatrix Pollakowski, Dr. Michael Kolbe und Jan Weser für ihre Unterstützung bei den Messzeiten und für die Anleitungen und vielfältigen Hilfestellungen bei der Auswertung der Daten bedanken.

Bei Dr. Immo Kötschau möchte ich mich bedanken für die initiale Fragestellung, die im Anschluss an meine von ihm betreute Diplomarbeit der Startpunkt für diese Arbeit und die Kooperation zwischen den beteiligten Arbeitsgruppen von der Technischen Universität Berlin und der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt und der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt war.

Bei Prof. Dr. Dieter Kreysig möchte ich mich für das Korrekturlesen der Arbeit herzlich bedanken. Ebenso möchte ich mich bei Dr. Thomas Schurig für seine Korrekturvorschläge und -anmerkungen bedanken.

Meiner Familie danke ich für ihre stete Unterstützung und das Vertrauen in mich. Insbesondere danke ich meinen Eltern, die mir nicht nur das Studium ermöglicht haben. Ihnen widme ich diese Arbeit.

Schließen möchte ich mit meinem Dank an Felix Kreysig. Ihm danke ich für Rat und Tat, Geduld und Aufmunterung; dafür, dass er mich in vielfältigster Weise unterstützt und er ebenso liebevoll wie kreativ, nicht nur bei der Arbeit, sondern auch bei dem ganzen Rest, an meiner Seite steht.