

**GESTEUERTE LASERINDUZIERTE MIKROSTRUKTUREN ZUR BEEINFLUSSUNG DES
REFLEXIONSGRADES VON HALBLEITERN**

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. (FH)
Viktor Schütz
geboren am 30.03.1983
in Slawjanka

2015

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. T. Ortmaier
1. Referent: Prof. Dr.-Ing. L. Overmeyer
2. Referent: Prof. Dr. B. Chichkov
Tag der Promotion: 13.10.2015*)
*) Datum der mündlichen Doktorprüfung

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Laser Zentrum Hannover e.V. (LZH). Teile dieser Untersuchungen wurden im Rahmen der Projekte "GOAL1" und "LIST" durch das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit und im Rahmen der Vorlaufforschung am LZH gefördert.

Herrn Prof. Dr.-Ing. L. Overmeyer, Leiter des Instituts für Transport- und Automatisierungstechnik (ITA) der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover und Vorstandsmitglied des LZH, gilt mein besonderer Dank für seine wohlwollende Unterstützung und seinen fachlichen Rat bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. B. Chichkov, Leiter der Abteilung Nanotechnologie des Laser Zentrums Hannover e.V., danke ich für die Übernahme des Koreferats und für die wertvollen Gespräche zu meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. T. Ortmaier, Leiter des Instituts für Mechatronische Systeme (*imes*) der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, danke ich für die Übernahme des Vorsitzes des Promotionsverfahrens.

Ich danke allen Kollegen für ihre Bereitschaft zur intensiven fachlichen und kritischen Diskussion meiner Arbeit. Hierbei danke ich Dr. Uwe Stute für die wichtigen Gespräche zu Anfang der Untersuchungen. Weiter danke ich Prof. Dr. Alexander Horn für die fachliche Hilfe und dem Stellen der „richtigen Fragen“ bei der Ausformulierung der eigenen theoretischen Arbeiten. Zusätzlich danke ich meinen Kollegen Dr.-Ing. Oliver Suttman, Jürgen Koch und Dr. Elena Fadeeva für unsere inspirierenden Diskussionen.

Dank gebührt ebenso meinen Studenten (Chiragkumar Maheshbhai Patel und Stefan Brief), die mich bei den experimentellen Arbeiten unterstützt haben.

Weiter danke ich meinen Lektorinnen Daniela Tolles und Dr. Sigrun Schroth-Wiechert für die Durchsicht meiner Arbeit und ihre wundervolle Unterstützung beim Finden der richtigen Wörter.

Besonders danke ich meiner Ehefrau Tatjana und meinen Kindern Louis und Laura. Sie haben mich immer unterstützt. Die Arbeit ist euch gewidmet.

Kurzzusammenfassung

Die Eigenschaften eines Materials werden in großem Maße durch dessen Oberfläche bestimmt. Bei elektro-optischen Bauelementen wie Solarzellen stellt der Reflexionsgrad einen entscheidenden Verlustmechanismus dar. Deshalb wird die Oberfläche von Solarwafern zur Reflexionsgradreduzierung standardmäßig durch chemische Ätzverfahren strukturiert.

Erfolgt die Oberflächenstrukturierung mit Laserstrahlung, kann der Reflexionsgrad im Vergleich zu chemischen Ätzverfahren weiter reduziert und so der Wirkungsgrad von Solarzellen gesteigert werden. Das Abtragsbild der Strukturierung kann dabei je nach Laserparametern sowohl durch thermodynamische als auch elektrodynamische Laser-Material-Wechselwirkungsprozesse bestimmt sein. In letzterem Fall ist die Strukturgröße kleiner als die thermodynamisch zu erwartende Strukturgröße im Laser-Material-Wechselwirkungsbereich.

Laserinduzierte quasiperiodische kegelartige Mikrostrukturen mit Strukturgrößen, die kleiner sind als der Laser-Material-Wechselwirkungsbereich, reduzieren den Reflexionsgrad einer Oberfläche durch Mehrfachreflexe an den Strukturwänden beträchtlich. Eine Wirkungsgradsteigerung von 0.21 % absolut konnte für laserstrukturierte Silizium-Solarzellen bei einer Flächengeschwindigkeit von 938 mm²/min erreicht werden. Die industrielle Umsetzung laserinduzierter Mikrostrukturen kann auf der Grundlage der erzielten Ergebnisse dieser Arbeit auch für andere Anwendungen in der Mikrotechnologie initiiert werden.

Schlagnworte: Strukturierung, Laser, Photovoltaik, Prozessparallelisierung, externe elektromagnetische Felder

Abstract: Controlled laser-induced microstructures to influence the reflectance of semiconductors

The surface topology influences the material properties, e.g. the reflectivity of optoelectric elements like solar cells. The reflectivity is one of the main loss mechanisms of solar cells. By default it is reduced in photovoltaics by chemical etching. Laser surface structuring can reduce the reflectivity in comparison to chemical etching and in series the efficiency of solar cells is increased. Manifold surface topologies can be generated by laser radiation due to different laser-material interaction processes defined by thermodynamics and in certain cases electrostatics. In the latter case structures smaller than the interaction zone are induced. Laser induced quasiperiodic cone-like micro structures reduce the reflectivity by interreflections at the structure boundaries. An efficiency gain of 0.21 % with a laser area structuring velocity of 938 mm²/min has been demonstrated for silicon solar wafers. This work can be beneficial for other industrial applications in microtechnology.

Keywords: structuring, laser, photovoltaics, process parallelization, external electromagnetic fields

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Wissenschaft und Technik.....	3
2.1	Grundlagen der Laserstrukturierung	3
2.1.1	Elektromagnetische Strahlung in Vakuum und Materie.....	3
2.1.2	Beschleunigte Ladungsträger	6
2.1.3	Grundlagen der Plasmonik.....	8
2.1.4	Thermodynamik des Abtragens	10
2.1.5	Deterministische und quasiperiodische Lasermikrostrukturen	13
2.2	Grundlagen der Photovoltaik	17
2.2.1	Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Halbleitern.....	17
2.2.2	Solarzelle	20
2.2.3	Verlustmechanismen.....	22
2.3	Reflexionsgradreduzierte Oberflächen für die Photovoltaik	26
2.3.1	Konventionelle Verfahren.....	26
2.3.2	Lasertechnische Verfahren	30
2.4	Problemstellung	33
3	Zielsetzung und Vorgehensweise	35
4	Versuchstechnik und Analyse	37
4.1	Materialeigenschaften	37
4.2	Anlagentechnik	40
4.2.1	Laserstrahlquellen.....	40
4.2.2	Versuchsaufbauten	41
4.2.3	Prozessparallelisierung	44
4.3	Analyse.....	45
4.3.1	Qualifizierung von strukturierten Oberflächen	45
4.3.2	Charakterisierung von Solarzellen	52
5	Modellhafte Beschreibung laserinduzierter Mikrostrukturen.....	53
5.1	Modellansatz	53
5.2	Plasmonisch-thermische Laser-Material-Wechselwirkung.....	55
5.2.1	Plasmonische Keimphase.....	56

5.2.2	Thermodynamische Abschätzung der Laserabtragstiefe.....	58
5.2.3	Plasmonische Abschätzung des mittleren Strukturabstandes	61
5.3	Resümee.....	68
6	Experimentelle Untersuchungen	69
6.1	Abtragsuntersuchungen	69
6.2	Laserinduzierte Mikrostrukturen.....	73
6.2.1	Periodische Strukturen	74
6.2.2	Quasiperiodische Strukturen	76
6.2.3	Unterschiedliche Halbleiter.....	80
6.3	Modifikation laserinduzierter Mikrostrukturen.....	81
6.3.1	Optische Modifikation	82
6.3.2	Externe elektrische Modifikation.....	89
7	Qualifizierung im Hinblick auf die Photovoltaik.....	100
7.1	Mikrostrukturen zur Reflexionsgradreduzierung von Oberflächen	100
7.2	Reflexionsgradreduzierung durch laserinduzierte Mikrostrukturen	102
7.3	Multikristalline Siliziumsolarzelle mit laserinduzierten Mikrostrukturen.....	109
8	Schlussfolgerungen für die Forschung und Anwendung	114
8.1	Topologie	114
8.2	Wirtschaftliche Bedeutung am Beispiel einer Silizium-Solarzelle.....	116
9	Zusammenfassung und Ausblick.....	118
10	Anhang.....	121
	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	133
	Literaturverzeichnis.....	144
	Datenblätter	155
	Publikationsliste	156
	Lebenslauf	158

Formelzeichen und Abkürzungen

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
a_p	m/puls	Abtragtiefe pro Puls
A_W	m ²	Fläche eines Wafers/Solarzelle
\vec{B}	V·s·m ⁻²	magnetische Flussdichte
c_0	m·s ⁻¹	Lichtgeschwindigkeit
c_e	J·m ⁻³ ·K ⁻¹	Wärmekapazität der Elektronen
c_p	J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	Wärmekapazität
d	m	Eindringtiefe
d_{dist}	m	Abstand zwischen Teilspots aufgeteilt durch ein Strahlteilungs-DOE
d_{el}	m	Elektrodenabstand
d_{fok}	m	Fokusbereich bei 1/e ²
d_{lmi}	m	Laser-Material-Wechselwirkungsbereich
d_{opt}	m	optische Eindringtiefe
d_{th}	m	thermische Eindringtiefe
\vec{D}	A·s·m ⁻²	elektrische Flussdichte
\vec{E}	V·m ⁻¹	elektrische Feldstärke
$E_{\text{AM1.5}}$	W·m ⁻²	Leistungsdichte terrestrischer solarer Einstrahlung
E_{BB}	W·m ⁻² ·μm ⁻¹	Leistungsdichte eines schwarzen Strahlers
E_g	eV	Bandlückenenergie
E_p	J	Pulsenergie
E_{ph}	eV	Photonenenergie
E_{ph}	eV	Photonenenergie
F_{EH}	N	Lorentzkraft
FF	1	Füllfaktor
f_{rep}	Hz	Repetitionsrate
\vec{H}	A·m ⁻¹	magnetische Feldstärke
H	J	Enthalpie
H^V	J·m ⁻³	Enthalpie bezogen auf Volumen

$H_{i,x}^V$	$\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$	Ionisationsenthalpie x-ten Grades
H_{ph}^V	$\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$	diskrete Phasenübergangsenthalpie
H_{sch}^V	$\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$	Schmelzenthalpie
H_{vap}^V	$\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$	Verdampfungsenthalpie
H_{Δ}^V	$\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$	Energiedifferenz von $T=x$ zu $T=x+1$
I	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$	Intensität
I	A	elektrischer Strom
I_0	A	Sperrsättigungsstrom
I_{phot}	A	Photostrom
I_{RLZ}	A	Strom über Raumladungszone
j	W	Wärmestrom
j	$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$	elektrische Stromdichte
\vec{J}	$\text{V}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$	magnetische Polarisierung
k	$\text{eV}\cdot\text{k}^{-1}$	Boltzmannkonstante
$ k $	m^{-1}	Betrag des Wellenzahlvektors
k_L, k_V	m^{-1}	Wellenzahlvektor, Leitungs- und Valenzband
$k_{\text{phot}}, k_{\text{phon}}$	m^{-1}	Wellenzahlvektor, Photonen und Phononen
l	m	Auslenkung eines Elektrons aus der Ruhelage
L_i	m	Propagationslänge eines Plasmons
m_e^-	kg	Elektronenmasse
\vec{M}	$\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$	Magnetisierung
n	1	komplexer Brechungsindex
n	m^{-3}	Teilchenzahldichte
N	1	Anzahl
N_{DOE}	1	Anzahl der Multispots
N_{ppp}	1	Anzahl der Pulse pro Punkt (horizontal)
$N_{\text{ppp,v}}$	1	Anzahl der Pulse pro Punkt (vertikal)
O_v	1	Overlap einzelner Pulse
p	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$	Druck
\vec{p}	$\text{eVs}\cdot\text{m}^{-1}$	Impuls

\vec{p}_{ind}	A·s·m	induziertes elektrisches Dipolmoment
\vec{P}	A·s·m ⁻²	Polarisation
P_{el}	W	elektrische Leistung
P_{m}	W	mittlere Laserleistung
q	A·s	Ladungsmenge
Q	J	Wärmemenge
R	1	Reflexionsgrad
R_{g}	1	spektral gemittelter Reflexionsgrad
R_{m}	1	Reflexionsgrad nach Mehrfachreflexionen
R_{p}	Ω	paralleler Solarzellenwiderstand
R_{s}	Ω	serieller Solarzellenwiderstand
R_{λ}	1	Reflexionsgrad bei einer bestimmten Wellenlänge
\vec{S}	W·m ⁻²	Poynting Vektor
$\langle \vec{S} \rangle$	W·m ⁻²	zeitlich und räumlich gemittelter Poynting Vektor
$\langle \vec{S}_{\text{D}} \rangle$	W·m ⁻²	Poynting Vektor eines Dipols
$\langle \vec{S}_{\text{L}} \rangle$	W·m ⁻²	Poynting Vektor der Laserstrahlung
S_{Q}	W·m ⁻³	Quellterm Wärmeleitungsgleichung
t	s	Zeitkoordinate
T	K	Temperatur
T	1	Transmissionsgrad
t_{B}	s	Zeitdifferenz zwischen einzelnen Laserpulsen (Burstpulsabstand)
t_{down}	s	Strahlausfallzeit
T_{e}	K	Elektronentemperatur
t_{eff}	s	Laser-Materialwechselwirkungsdauer
t_{ges}	s	gesamte Prozessierungszeit
T_{i}	K	Phonontemperatur
t_{p}	s	Pulsdauer eines Laserpulses (FWHM)
t_{proc}	s	Laserprozessierungszeit
T_{R}	K	Raumtemperatur

T_S	K	Schmelztemperatur
T_S	K	Temperatur eines Schwarzen Strahlers
T_V	K	Verdampfungstemperatur
u	$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	molare Masse
U	J	innere Energie
U	V	elektrische Spannung
U_T	V	thermische Spannung ($k \cdot T / e$); Proportionalitätskonstante zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Ladungsträgern in Halbleitern
V	m^3	Volumen
v_a	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	Flächengeschwindigkeit
\vec{v}_D	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Gruppendriftgeschwindigkeit der e^-
v_j	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Jumpgeschwindigkeit (Scanner)
V_m	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	Molvolumen
v_s	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Vorschubgeschwindigkeit
W	J	mechanische Arbeit
w_{DOE}	m	Spannbreite des aufgeteilten Laserstrahls im Fokus durch ein Strahlteilungs-DOE
x, y, z	m	Ortskoordinaten
y_d	m	Hatchabstand
α	m^{-1}	Absorptionskoeffizient
A	1	Absorptionsgrad
β	$1\cdot\text{s}^{-1}$	Dämpfungsterm
β_i	m^{-1}	nichtlinearer Anteil der Absorption
Γ	$\text{W}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$	Energieübertragungskoeffizient
ΔA	m	Streubreite des mittleren Abstandes
ϵ_0	$\text{A}\cdot\text{s}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$	elektrische Feldkonstante
ϵ_d	$\text{A}\cdot\text{s}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$	Permittivität eines Dielektrikums
ϵ_e	$\text{A}\cdot\text{s}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$	Permittivität
ϵ_p	$\text{A}\cdot\text{s}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$	Permittivität eines Plasmas aus Ladungsträgern
ϵ_r	1	relative Permittivität

η	1	Wirkungsgrad
$\eta_{AM1.5}$	1	Solarzellenwirkungsgrad bei terrestrischer solarer Einstrahlung
η_{ult}	1	ultimativer Solarzellenwirkungsgrad für einen schwarzen Strahler
ϑ	1	Winkel
Θ	m	Strukturhöhe bzw. Strukturtiefe
λ	m	Laser- bzw. Lichtwellenlänge
Λ	m	Strukturabstand (mittlerer)
λ_T	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit
$\lambda_{T,e}$	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit der Elektronen
μ_0	$V \cdot s \cdot A^{-1} \cdot m^{-1}$	magnetische Feldkonstante
μ_{e^-}	$m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$	Elektronenbeweglichkeit
μ_m	$V \cdot s \cdot A^{-1} \cdot m^{-1}$	Permeabilität
μ_r	1	relative Permeabilität
ν	Hz	optische Frequenz
Π	m	Strukturbreite
ρ	$kg \cdot m^{-3}$	Dichte
ρ_L	$A \cdot s \cdot m^{-2}$	Flächenladungsdichte
τ_i	s	Abklingdauer der Intensität eines Plasmons
$\tau_{i,eff}$	s	effektive Abklingdauer eines Plasmons bei Laserbearbeitung
τ_l	s	Minoritätsladungsträgerlebensdauer
τ_{th}	s	Thermalisierungszeit der Elektronen und Phononen
Φ	$J \cdot m^{-2}$	Fluenz
Φ_0	$J \cdot m^{-2}$	Spitzenfluenz
Φ_{thr}	J/m^2	Fluenzabtragsschwelle
Ψ	$\mu m \cdot 1$	Abstandsfunktional $\Psi = \int \Lambda(\Phi) d\Lambda$
ω	Hz	optische Kreisfrequenz
ω	°	Feldwinkel des externen elektrischen Feldes in Bezug zur Scanrichtung

ω_0	$1 \cdot \text{s}^{-1}$	Eigenfrequenz
ω_{phon}	s^{-1}	Kreisfrequenz Phonon
ω_{phot}	s^{-1}	Kreisfrequenz Photon

Weitere Abkürzungen

Bezeichnung Bedeutung

'	einfachgestrichene Größe Realteil
''	zweifachgestrichene Größe Imaginärteil
<100>	Kristallorientierung, Millersche Indizes
<111>	Kristallorientierung, Millersche Indizes
μ -PCD	Messmethode zur Bestimmung der Minoritätsladungsträgerlebensdauer (microwave-detected photo-conductance decay)
AM X	Air Mass bei x-facher barometrischer Skalenhöhe der Atmosphäre
d	Index Dielektrikum
e	e-Funktion (Eulersche Zahl)
e^-	Elektron
fs	Femtosekunde (10^{-15} s)
FWHM	Full Width Half Maximum
GaAs	Galliumarsenid
Ge	Germanium
GSV	Gray Scale Value (Grauwert)
i	Imaginäreinheit
LB	Leitungsband
mono	Monokristallin
NIR	Nahinfrarot
ns	Nanosekunde (10^{-9} s)
o_c	Index Leerlauf
OTM	Ein-Temperaturmodell
p	Index Plasma oder peak bei der Solarzelleistung
poly	Polykristallin
ps	Pikosekunde (10^{-12} s)

REM	Rasterelektronenmikroskop
RLZ	Raumladungszone
sc	Index Kurzschluss
SHG	Second-Harmonic-Generation
Si	Silizium
SPP	Surface-Plasmon-Polariton
TTM	Zwei-Temperaturmodell
UV	Ultraviolett
VB	Valenzband
VIS	Visueller Spektralbereich (hier genutzt für 515-532 nm)
x	Koordinate tiefgestellt (Größe in diese Richtung)
ZnO	Zinkoxid

Naturkonstanten

Name	Größe	Wert	Einheit
Boltzmannkonstante	k	$8.6173324 \cdot 10^{-5}$	$\text{eV} \cdot \text{K}^{-1}$
Boltzmannkonstante	k	$1.3806488 \cdot 10^{-23}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
Elektronenmasse	m_e	$9.10938291 \cdot 10^{-31}$	kg
Elementarladung	e	$1.602176565 \cdot 10^{-19}$	A·s
Permeabilität	μ_0	$4 \cdot \pi \cdot 10^{-7}$	$\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
Permittivität	ϵ_0	$8.854\,187\,817 \cdot 10^{-12}$	$\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
Planck`sches Wirkungsquantum	h	$4.135667516 \cdot 10^{-15}$	eVs
Planck`sches Wirkungsquantum	h	$6.62606957 \cdot 10^{-34}$	J·s
reduziertes Wirkungsquantum	\hbar	$h/2\pi$	eVs J·s
Vakuumlichtgeschwindigkeit	c_0	299 792 458	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

1 Einleitung

Die Oberfläche bestimmt in unterschiedlichen Anwendungen die wesentlichen Eigenschaften eines Produktes bzw. Werkstückes. In der Medizintechnik beispielsweise können Oberflächen so konzipiert werden, dass nur bestimmte Zelltypen auf diesen wachsen können. Die Oberflächeneigenschaften und -strukturen sind darüber hinaus für die Tribologie und den mechanischen Reibwert eines Werkstückes entscheidend.

Auch der Reflexionsgrad und im Umkehrschluss der Wirkungsgrad elektro-optischer Bauelemente wird neben den Materialparametern durch die Oberflächentopologie bestimmt. Eine reflexionsgradreduzierte Oberfläche ist für hocheffiziente optische Bauelemente, z.B. Solarzellen und Photodetektoren, unerlässlich. Die Oberfläche von Halbleiter-Wafern wird standardmäßig durch chemische Ätzverfahren strukturiert. Die resultierende Topologie ist wesentlich von der Kristallstruktur abhängig und die Ätzrezeptur kann somit z.B. nicht von einem monokristallinen auf ein multikristallines Material übertragen werden. Die Auslegung einer geeigneten Topologie ist zudem dadurch weiter eingeschränkt, dass verschiedene Verfahren eingesetzt werden müssen, um den Einfluss unterschiedlicher Oberflächentopologien auf deren Eigenschaften, z.B. optische oder auch elektrische, zu evaluieren.

Die Strukturierung mittels Laserstrahlung bietet die Möglichkeit, unterschiedliche Topologien, z.B. Lasergräben oder quasiperiodische kegelartige Strukturen, auf verschiedenen Materialien, wie Silizium, Germanium oder Edelstahl, zu erzeugen. Beispielhafte Laserprozesse sind u.a. Bohren, Schneiden und Texturieren. Hierbei wird die Intensitätsverteilung der Laserstrahlung für die genannten Prozesse durch thermodynamische Wechselwirkungsprozesse im Abtragsbild wiedergegeben. Somit können scheinbar Strukturen, die kleiner als die Laser-Material-Wechselwirkungszone sind, nicht erzeugt werden.

In frühen Veröffentlichungen, kurz nach der Entwicklung des ersten Rubin-Lasers durch Theodore Maiman (1960), sind periodische rippleartige Strukturen mit Strukturgrößen im Bereich der Laserwellenlänge auf unterschiedlichsten Materialoberflächen beschrieben worden. In den letzten Jahren konnten in der Plasmonik, einem Teilgebiet der Physik, diese Oberflächenstrukturen auf die elektromagnetische Wechselwirkung der Laserstrahlung mit laserinduzierten Plasmonen auf der Materialoberfläche zurückgeführt werden. Plasmonen (engl.: „Surface Plasmon Polariton“ SPP) sind durch Laserstrahlung an Defektstellen angeregte Elektronendichteschwankungen, die eine ebene elektromagnetische Welle an der Oberfläche eines Materials darstellen. In weiteren Untersuchungen sind quasiperiodische perlen- und kegelartige Strukturen mit Strukturgrößen größer als die Laserwellenlänge bei größeren Laserenergien durch diverse Arbeitsgruppen beobachtet worden. Die Grundlagen für die Entstehung der quasiperiodischen Strukturen sind bis dato nicht ausreichend geklärt.

In dieser Arbeit wird als Grundlage für die Entstehung von Ripples, perlen- und kegelartigen Strukturen die elektromagnetische Wechselwirkung der Laserstrahlung mit der Materialoberfläche angenommen. Die Plasmonik wird durch spezifische optische und thermodynamische Ansätze zur Beschreibung der laserinduzierten quasiperiodischen Strukturen angewendet und erweitert. Durch das erweiterte Prozessverständnis wird der mittlere Abstand quasiperiodischer Mikrostrukturen erstmals als Funktion der Energiedichte (Fluenz) größenmäßig abgeschätzt. Zusätzlich wird der Einfluss weiterer Prozessparameter, z.B. der elektrische Feldstärkevektor eines externen elektromagnetischen Feldes, für die Strukturauslegung durch das erweiterte Prozessverständnis identifiziert und in experimentellen Untersuchungen betrachtet und verifiziert. Für die Laserprozessauslegung werden hierdurch neue theoretische und systemtechnische Grundlagen geschaffen.

Quasiperiodische kegelartige Mikrostrukturen reduzieren den Reflexionsgrad einer Oberfläche durch Mehrfachreflexe an den Strukturwänden beträchtlich. Der Reflexionsgrad ist ein entscheidender Verlustmechanismus von photovoltaischen Bauelementen. Im Falle großformatiger Silizium-Solarzellen wird der Reflexionsgrad industriell durch chemische Strukturierung in großen Bädern reduziert. Die Strukturierungszeit pro Wafer kann in diesen großen Ätzbädern bei einer Sekunde liegen. Die Wettbewerbsfähigkeit der Laserstrukturierung mit quasiperiodischen kegelartigen Mikrostrukturen ist aufgrund der größeren Strukturierungszeit durch die serielle Laserbearbeitung nicht gegeben. Jedoch kann diese und somit die Rentabilität bei paralleler Prozessierung wesentlich gesteigert werden, um die mögliche Anwendung bei großformatigen (6-inch) Silizium-Solarzellen in Zukunft zu ebnet.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

In der Photovoltaik sind in den letzten Jahren (Stand 2013) bereits große Fortschritte hinsichtlich der Effizienzgradsteigerung von Siliziumsolarzellen und damit auch der Reduzierung der Produktionskosten erzielt worden. Eine weitere Steigerung des Effizienzgrades ist u.a. technisch dadurch möglich, dass der Reflexionsgrad der Halbleiteroberfläche spektral breitbandig reduziert wird und demzufolge eine größere Lichtabsorption gegeben ist.

In dem folgenden Kapitel zum Stand der Wissenschaft und Technik werden zunächst die physikalischen und technologischen Zusammenhänge der Laserstrukturierung von Halbleitern und die Grundlagen der Photovoltaik von Siliziumsolarzellen sowie deren Verlustmechanismen veranschaulicht. Anschließend werden der wissenschaftliche und der technologische Entwicklungsbedarf zur weiteren Reflexionsgradreduzierung von Halbleiteroberflächen in der Problemstellung aufgezeigt.

2.1 Grundlagen der Laserstrukturierung

2.1.1 Elektromagnetische Strahlung in Vakuum und Materie

Elektromagnetische Strahlung kann mithilfe der Maxwell-Gleichungen beschrieben werden. Zum besseren Verständnis des hier verwendeten Arbeitsansatzes der Laserstrukturierung von Materialoberflächen werden die elektrodynamischen Grundlagen der Laserstrahlung auf Basis der Maxwell-Gleichungen in Vakuum und Materie dargelegt. Die allgemeinen Maxwell-Gleichungen und die Beziehungen für die elektrische und magnetische Flussdichte sind im Anhang in Tabelle 10.1 aufgeführt.

Die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen im materie- und ladungsfreien Raum wird bei einer verschwindenden Flächenladungsdichte $\rho_L = 0$ und einer elektrischen Stromdichte $j = 0$ beschrieben. Durch die vollständige Entkopplung des elektrischen Feldes \vec{E} von der magnetischen Induktion \vec{B} wird die homogene Wellengleichung für elektrische Wellen [57, 81]

$$\Delta \vec{E} - \frac{n^2}{c_0^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (1)$$

und für magnetische Wellen

$$\Delta \vec{B} - \frac{n^2}{c_0^2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = 0 \quad (2)$$

bestimmt. Die jeweiligen Größen sind dem Formel- und Abkürzungsverzeichnis zu entnehmen. Monochromatische ebene Wellen (Ausbreitungsrichtung z und Brechungsindex $n = 1$), wie in Bild 2.1 veranschaulicht,

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \text{Exp} [i(k \cdot z - \omega \cdot t)] \quad (3)$$

sind eine Lösung der homogenen Wellengleichung, die in Gleichung 1 dargestellt ist. Eine analoge Lösung ergibt sich für die magnetische Induktion \vec{B} .

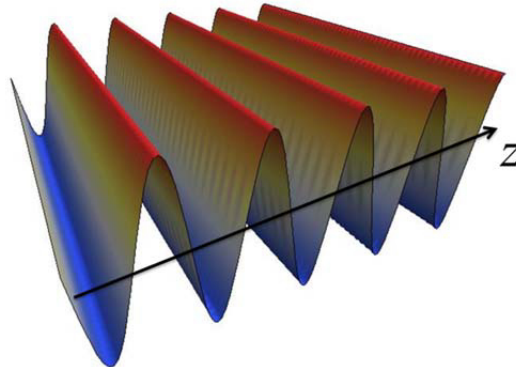


Bild 2.1: Monochromatische ebene elektromagnetische Welle im Vakuum; der schwarze Pfeil gibt die Ausbreitungsrichtung z an

Weiter sind die Gauß-Strahlen mit dem Wellenzahlvektor k und der optischen Kreisfrequenz ω

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \text{Exp} \left[-\frac{4x^2}{d_{\text{fok}}^2} \right] \cdot \text{Exp} [i(k \cdot z - \omega \cdot t)] \quad (4)$$

mit der Randbedingung, dass der Fokaldurchmesser d_{fok} wesentlich größer als die Lichtwellenlänge λ ist ($d_{\text{fok}} \gg \lambda$) ebenfalls eine mögliche Lösung.

Die Leistungsdichte der elektromagnetischen Strahlung wird mithilfe des sogenannten Poynting-Vektors¹ $\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}$ bzw. der Intensität I im Vakuum zu [57]

$$I = \langle \vec{S} \rangle = \frac{1}{2} \cdot \epsilon_0 \cdot c_0 \cdot \vec{E}_0^2 \quad (5)$$

und die korrespondierende Energiedichte (Fluenz Φ) als Quotient aus Pulsenergie E_p und Fokaldurchmesser d_{fok} zu

$$\Phi = \frac{4 \cdot E_p}{\pi \cdot d_{\text{fok}}^2} \quad (6)$$

bestimmt. Die Herleitung der Fluenz findet sich in Kapitel 10.2 im Anhang. Die Ausbreitung elektromagnetischer Strahlung in einem Medium wird analog zur Ausbreitung im Vakuum beschrieben. Die Größen Permittivität ϵ_0 und die Ausbreitungsgeschwindigkeit c_0 werden in den Gleichungen 3 bis 5 durch die materialspezifischen Kenngrößen ersetzt.

¹ Der zeitliche und räumliche Mittelwert des Poynting-Vektors S bestimmt die Intensität I .

Die Abhängigkeit der Absorption elektromagnetischer Strahlung in Materie mit gegebener Intensität I (Flächenladungsdichte $\rho_L \neq 0$ und elektrische Stromdichte $j \neq 0$) kann je nach Material- und Laserparameter linear mittels des Absorptionskoeffizienten α bzw. nichtlinear beschrieben werden. Der Parameter β_i steht dabei für den nichtlinearen Anteil der Absorption [4, 124]. Die einzelnen Prozessstufen der Laser-Material-Wechselwirkung sind in Bild 2.8 dargestellt. In einem Festkörper wird der Abfall der Intensität I der elektromagnetischen Strahlung (t_0 in Bild 2.8 a), gemäß Gleichung 7 mit der Lösung aus Gleichung 8 [4], wie in Bild 2.2 dargestellt,

$$\frac{dI}{dz} = -(\alpha + \beta_i)I \quad (7)$$

$$I = I_0 \cdot \text{Exp} [-(\alpha + \beta_i)z] \quad (8)$$

mit $d_{\text{opt}} = 1/\alpha$ der optischen Eindringtiefe und n'' dem Extinktionskoeffizienten

$$d_{\text{opt}} = \frac{\lambda}{4\pi \cdot n''} \quad (9)$$

beschrieben. Das Lambert-Beersche-Gesetz folgt mit $\beta_i = 0$. Bei hinreichend kleiner Intensität, z.B. bei der von Licht mit einer Intensität $I = 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, erfolgt die Absorption linear, d.h. der nichtlineare Anteil der Absorption ist nahe null ($\beta_i \approx 0$). Hierauf wird in Kapitel 2.2 näher eingegangen. Bei einer ausreichend großen Intensität beispielsweise mit $I = 10^{16} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, wie sie bei fokussierter Laserstrahlung mit einer UKP-Laserstrahlquelle auftritt, kann ein optischer Durchbruch im Material erzeugt werden. Dieser kann durch Stoßionisation (Avalanche-Ionisation) der freien Elektronen an gebundenen Elektronen oder am Gitter oder durch eine Multi-Photonen-Ionisation erfolgen [54, 71, 130]. Bei großen Elektronendichten im Leitungsband eines Materials, z.B. bei Metallen, wird die auftreffende Laserstrahlung direkt von freien Elektronen im Bereich weniger nm absorbiert. Bei einer kleinen Elektronendichte im Leitungsband, wie bei Halbleitern, oder einer vernachlässigbaren, z.B. bei einem Dielektrikum, ist erst bei hinreichend großen Leistungsdichten aufgrund von nichtlinearen Absorptionsprozessen, d.h. $\beta_i \gg 0$, eine genügend große Elektronendichte im Leitungsband vorhanden. In diesem Fall verläuft der Absorptionsprozess, ähnlich zu Metallen, oberflächennah [71].

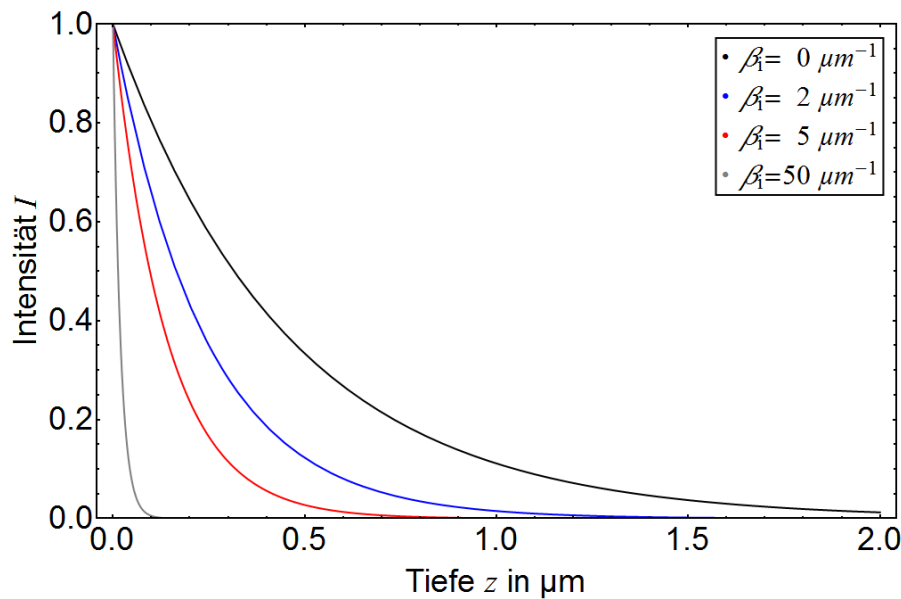


Bild 2.2: Abfall der Intensität I elektromagnetischer Strahlung nach Gleichung 8 und 9 für Si bei der Wellenlänge $\lambda = 515 \text{ nm}$ und unterschiedlichen nichtlinearen Anteilen der Absorption β_i ; die Materialeigenschaften sind in Tabelle 4.1 aufgeführt

2.1.2 Beschleunigte Ladungsträger

Die in einem Material u.a. durch Laserstrahlung einwirkenden elektromagnetischen Felder üben eine Kraft auf Elektronen aus. Dies induziert eine Auslenkung der Elektronen aus der Ruhelage, z.B. in x-Richtung $l(t) = x(t) - x_0$. Die Lorentzkraft F_{EH}

$$\vec{F}_{\text{EH}} = q \cdot (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (10)$$

beschreibt die resultierende Kraft von n Elektronen ($q = n \cdot e^-$). Für kleine Kräfte wird die Schwingung der Ladungsträger (Ladung e^- und Masse m_{e^-}) mit einem harmonischen Oszillator

$$m_{e^-} \cdot \frac{d^2 x(t)}{dt^2} + m_{e^-} \cdot \beta \cdot \frac{dx(t)}{dt} + m_{e^-} \cdot \omega_0^2 \cdot x(t) = -e^- \cdot \vec{E}(t) \quad (11)$$

beschrieben [81]. Das Elektronensystem schwingt somit in Bezug auf die Ruhelage der Atome, aufgrund der Anregung durch ein externes elektromagnetisches Feld \vec{E} . Sowohl die Dämpfung β als auch die Eigenfrequenz ω_0 determinieren das Schwingverhalten. Dies wird idealisiert in folgendem Bild 2.3 wiedergegeben.

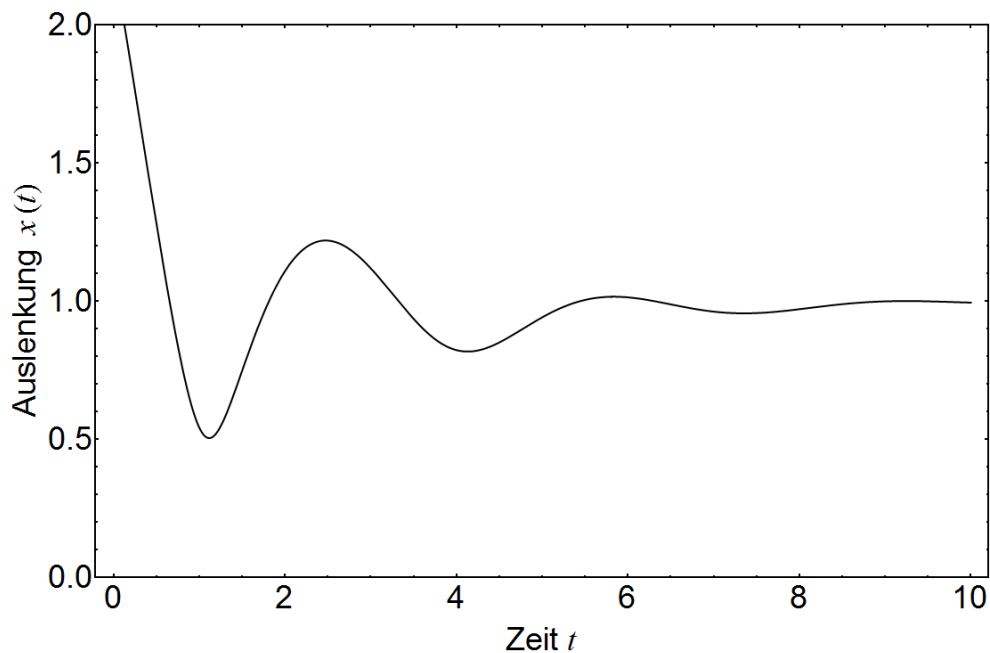


Bild 2.3: Gedämpfte Auslenkung eines Elektrons aus der Ruhelage aufgrund einer externen periodischen elektrischen Anregung; idealisiert nach Gleichung 11

Die Auslenkung der Elektronen induziert elektrische Momente \vec{p}_{ind} im Material [u.a. in 81]. Die Summe der Momente $\sum \vec{p}_{\text{ind}}$ pro Volumen entspricht der makroskopischen Polarisation \vec{P} , wie in den folgenden Gleichungen 12 und 13 dargestellt.

$$\vec{p}_{\text{ind}} = q \cdot \vec{l}(t) \quad (12)$$

$$\vec{P} = N \cdot \vec{p}_{\text{ind}} \quad (13)$$

Beschleunigte Ladungsträger strahlen elektromagnetische Strahlung ab. Im Falle eines oszillierenden elektrischen Dipols erfolgt die Abstrahlung orthogonal zum Polarisationsvektor. Die abgestrahlte Leistungsdichte $I = \langle \vec{S} \rangle$ eines Dipols wird durch

$$\langle \vec{S} \rangle = \frac{q^2 \cdot l^2}{32\pi^2 \cdot \epsilon_0 \cdot c^3} \cdot \left(\frac{\omega^4}{r^2} \right) \cdot \sin^2(\vartheta) \cdot e_r \quad (14)$$

mit der Richtung des Einheitsvektors e_r beschrieben. Dies ist in nachfolgendem Bild 2.4 schematisch dargestellt.

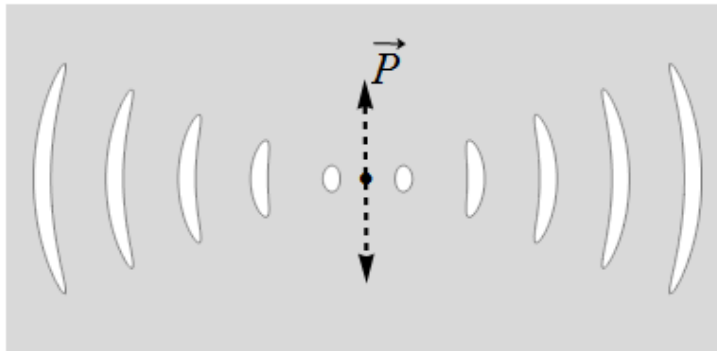


Bild 2.4: Abstrahlcharakteristik eines idealen normalisierten und periodisch oszillierenden Punktdipols (schwarzer Punkt) bei Polarisation \vec{P} des elektrischen Feldes \vec{E}

Die optische Eindringtiefe d_{opt} elektromagnetischer Strahlung wird analog zu den Momenten \vec{p}_{ind} – induziert durch die Verteilung, Dichte und Auslenkung der Ladungsträger im Material – verändert. Diese führt zu einer modifizierten Leistungsdichteverteilung und resultiert schließlich in einem modulierten Abtrag. Unter bestimmten geometrischen Voraussetzungen² können die elektrischen Momente in Form von ebenen Wellen auf der Materialoberfläche ausgerichtet sein.

2.1.3 Grundlagen der Plasmonik

Ebene elektromagnetische Wellen an der Grenzfläche von Metall und Dielektrikum werden mithilfe der Plasmonik [94, 98] beschrieben. Hierbei stellt das Quasiteilchen Oberflächenplasmon (SPP) die ebene elektromagnetische Welle dar.

Für die Beschreibung der SPP wird angenommen, dass es keine externen elektrischen Ströme gibt ($j = 0$) und ein nichtmagnetisches Material vorliegt ($\rho_L = 0$). Diese vereinfachten Maxwell-Gleichungen sind in Tabelle 10.2 aufgeführt. Die restlichen Gleichungen bleiben, wie in Tabelle 10.1 beschrieben, unverändert.

Die folgenden Gleichungen (15-28) können u.a. den Quellen [94, 98] entnommen werden. Eine Lösung dieser Maxwell-Gleichungen stellen ebene elektromagnetische Wellen dar. Das elektrische Feld wird mit

$$\vec{E} = (E_x, 0, E_z) \cdot \text{Exp} [i(k_x \cdot x - k_z \cdot z - \omega \cdot t)] \quad (15)$$

und das magnetische Feld mit

$$\vec{H} = (0, H_y, 0) \cdot \text{Exp} [i(k_x \cdot x - k_z \cdot z - \omega \cdot t)] \quad (16)$$

beschrieben. Das unten stehende Bild 2.5 veranschaulicht einen Momentzustand einer periodischen Ladungsverteilung, des sogenannten Plasmas der Ladungsträger

² Beim Laserabtrag ist dies der Fall, wenn mehrere Abtragsstellen bzw. Defektstellen aufgrund der einhergehenden vergrößerten Ladungsträgerdichte kohärent zueinander elektromagnetische Strahlung emittieren können (siehe diesbezüglich z.B. Kapitel 2.1.5 Ripples).

an einer Grenzfläche aus unterschiedlichen Permittivitäten ε nach Gleichung 15 und 16. Die Ausbreitung und die Feldstärke des elektromagnetischen Feldes wird durch die Pfeile dargestellt.

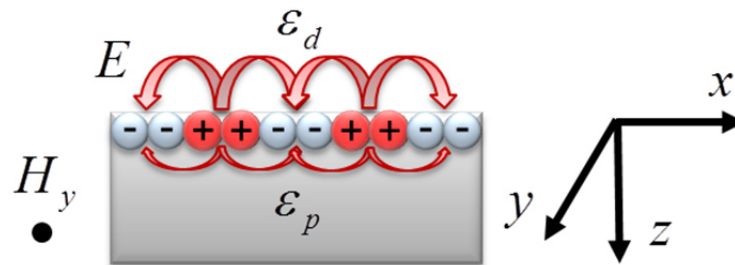


Bild 2.5: Elektrische Ladungsverteilung (+ und -; Momentdarstellung) an der Oberfläche der Surface Plasmon-Polaritonen in x -Richtung an einer Grenzfläche zwischen Dielektrikum (Permittivität ε_d) und Plasma (Permittivität ε_p) aus Ladungsträgern eines Materials; H : Komponente des magnetischen Feldes (in die Ebene), E : Richtung (Pfeile) des elektrischen Feldes der polarisierten Welle [nach 98]

Die Wellengleichung nach Gleichung 15 beschreibt räumlich die Ausbreitung der SPP entlang der Grenzfläche mithilfe des komplexen Wellenzahlvektors k_x wie folgt:

$$k_x = k_x' + i \cdot k_x'' \quad (17)$$

$$k_x' = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{\varepsilon_p' \cdot \varepsilon_d'}{\varepsilon_p' + \varepsilon_d'} \right)^{1/2} \quad \text{und} \quad (18)$$

$$k_x'' = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{\varepsilon_p' \cdot \varepsilon_d'}{\varepsilon_p' + \varepsilon_d'} \right)^{3/2} \frac{\varepsilon_p''}{2(\varepsilon_p')^2} \quad (19)$$

Die Skintiefe z_p'' beschreibt den Abfall der Intensität orthogonal zur Grenzfläche auf $1/e$ mithilfe des Wellenzahlvektors k_z wie folgt:

$$|k_z| = \frac{1}{z_p''} \quad \text{und} \quad (20)$$

$$z_p'' = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{\varepsilon_p' + \varepsilon_d'}{\varepsilon_p'} \right)^{1/2} \quad (21)$$

Die Periode der Oszillation in Gleichung 15 wird zeitlich durch die komplexe Kreisfrequenz ω wie ausgedrückt durch:

$$\omega = \omega' - i \cdot \omega'' \quad \text{und} \quad (22)$$

$$\omega' = k_x' \cdot c \cdot \left(\frac{\varepsilon_p' + (\varepsilon_d')^{1/2}}{\varepsilon_p' \cdot \varepsilon_d'} \right) \quad (23)$$

$$\omega'' = k_x' \cdot c \cdot \left(\frac{\varepsilon_p' \cdot \varepsilon_d'}{\varepsilon_p' + \varepsilon_d'} \right) \cdot \frac{\varepsilon_p''}{2(\varepsilon_p')^2}. \quad (24)$$

Sowohl die komplexen Wellenzahlvektoren als auch die komplexe Kreisfrequenz sind eine Funktion der Permittivität ε des Dielektrikums, des Plasmas und der Lichtwellenlänge λ . Der Imaginäranteil der Kennwerte beschreibt die Absorption der SPP im Material.

Der Abfall der Intensität der SPP auf $1/e$ wird mittels der örtlichen lateralen Propagationslänge

$$L_{i,x} = \frac{1}{2 \cdot k_x''} \quad (25)$$

und der zeitlichen Propagationslänge

$$L_{i,t} = |\vec{v}_D| \cdot \tau_i \quad (26)$$

mit der zeitlichen Abklingdauer

$$\tau_i = \frac{2\pi}{\omega''} \quad (27)$$

und der Driftgeschwindigkeit

$$\vec{v}_D = \mu_e \cdot \vec{E} \quad (28)$$

beschrieben. Die örtliche und zeitliche Beschreibung der Propagationslänge ist dabei äquivalent. Die Kennwerte $L_{i,x}$ und $L_{i,t}$ stellen eine Abschätzung zur Ausbreitung der SPP an der Phasengrenze von Plasma und Dielektrikum dar [94, 98].

2.1.4 Thermodynamik des Abtragens

Nach der Absorption elektromagnetischer Strahlung im Material sind thermodynamische Modelle geeignet, den Prozess des Abtragens zu beschreiben. Die Wärmeleitungsmodelle beschreiben die Temperaturverteilung in Materialien basierend auf dem Energieerhaltungssatz mit der Enthalpie H , der inneren Energie U und der Verschiebearbeit $p \cdot V$

$$H = U + p \cdot V \quad (29)$$

für ein offenes thermodynamisches System. Bei konstantem Volumen ($dV = 0$) und Druck ($dp = 0$) und unter Annahme eines thermischen Gleichgewichts von Elektronen (Elektronensystem) und Gitter (Phononensystem) folgt die Fourier'sche Wärmeleitungsgleichung (One-Temperature-Model, OTM) mit einem Quellterm S_Q zu

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_T \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + S_Q. \quad (30)$$

Im Fall von ultra-kurzen Zeiten³ kann die Wärmeleitung nicht durch das OTM beschrieben werden. Der qualitative, zeitliche Verlauf zu unterschiedlichen Zeitpunkten t_x der Laser-Material-Wechselwirkungsmechanismen wird im Folgenden dargestellt und ist zur besseren Übersicht der zeitlichen Reihenfolge in Bild 2.8 zusammengefasst.

Nach der Absorption (t_0 in Bild 2.8 a) hochenergetischer elektromagnetischer Strahlung (im Bereich weniger fs) sind die Elektronen stark angeregt und weisen keine Fermiverteilung⁴ auf (t_1 in Bild 2.8 b). Nach der Thermalisierung der Elektronen bzw. deren Fermiverteilung kann eine Temperatur für diese eingeführt werden (t_2 in Bild 2.8 b) [79, 133].

Bei ultra-kurzen Zeiten weisen die thermalisierten Elektronen und die Phononen (je nach Material und Bestrahlungsparameter $10^{-14} \text{ s} < t < 10^{-10} \text{ s}$) unterschiedliche Temperaturen auf (t_3 in Bild 2.8 b). Die durch eine Quelle S_Q induzierte räumlich-zeitliche Temperaturverteilung wird mittels des Two-Temperature-Models (TTM) mit den Gleichungen 31 und 32 für ein Material mit den Parametern Wärmekapazität c , Wärmeleitung λ für das Elektronen- und Phononensystem und der Materialdichte ρ beschrieben [2, 83, 133]. Ein Berechnungsbeispiel ist in Bild 2.6 zu finden.

$$c_e \cdot \frac{\partial T_e}{\partial t} - \lambda_{T,e} \cdot \frac{\partial^2 T_e}{\partial z^2} + \gamma(T_e - T_i) = S_Q \quad (31)$$

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T_i}{\partial t} - \lambda_T \cdot \frac{\partial^2 T_i}{\partial z^2} = \gamma(T_e - T_i) \quad (32)$$

Die Kopplung γ beschreibt die Energieübertragungsrate zwischen Elektronen- und Phononensystem. Die Thermalisierungszeit⁵ τ_{th} als Maß für die Kopplung γ stellt den Übergang zwischen OTM und TTM dar (t_4 in Bild 2.8 c). Der Parameter τ_{th} ist eine Funktion der maximal erreichbaren Elektronentemperatur und somit der absorbierten Laserstrahlung bei der Fluenz Φ und bei gegebener Pulsdauer t_p [97, 133]. Die notwendige Energie zum Aufbrechen der Festkörperbindungen wird mithilfe der Phasenübergangsenthalpien beschrieben. In die Temperaturmodelle können Phasenwechsel durch den Materialparameter Wärmekapazität $c_p(T, H_{ph}^V)$ einbezogen werden [32, 33], was in dem folgenden Berechnungsbeispiel in Bild 2.6 ebenfalls berücksichtigt worden ist.

Ein Phasenwechsel, z.B. der Übergang von der Schmelz- zur Dampfphase vom Material im Laser-Material-Wechselwirkungsbereich (t_5 in Bild 2.8 c), führt zu einem

³ Im Bereich ultra-kurzer Zeiträume sind die Elektronen und Phononen nicht im thermischen Gleichgewicht.

⁴ Wenn die möglichen Zustände in einem System – hier die Energiezustände der Elektronen – nicht fermiverteilt sind, kann das System nicht mit einer Temperatur beschrieben werden.

⁵ Bei der Thermalisierungszeit sind die Elektronen und Phononen im energetischen Gleichgewicht, d.h. sie können mit derselben Temperatur beschrieben werden.

Abtrag^{6 7} und somit zu einem Kristallgitterschaden. Aufgrund der Massenträgheit werden signifikante Massenanteile erst nach wenigen ns von der Oberfläche entfernt (t_6 in Bild 2.8 c) [11, 12, 76]. Hierbei wird das von der Oberfläche abgetragene Material u.a. stark verwirbelt (t_6 in Bild 2.8 c) [12].

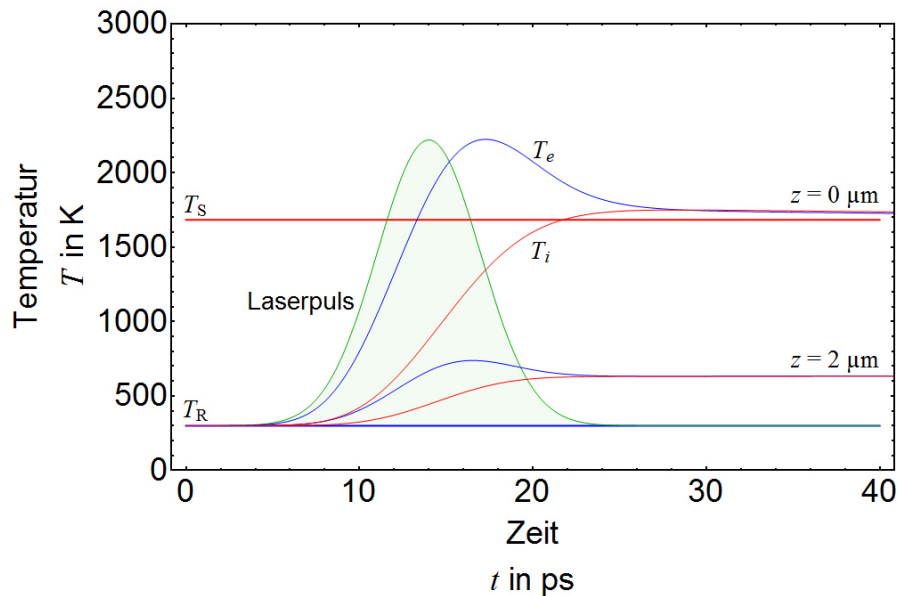


Bild 2.6: Berechneter Temperaturverlauf des Elektronen- (blau) und Phononensystems (rot) für Silizium bei einem UKP-Laserpuls an der Oberfläche ($z = 0 \mu\text{m}$) und in $2 \mu\text{m}$ Tiefe; $\Phi = 0.6 \text{ J/cm}^2$, $\lambda = 515 \text{ nm}$, $t_p = 7 \text{ ps}$, $\Gamma = 3 \cdot 10^{17} \text{ W/m}^3\text{K}$

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der sich entfernenden Partikel kann dabei bei einer Einzelpulsbestrahlung bis zu mehreren 10 km/s betragen [126]. Die laserbestrahlte Oberfläche kühlt anschließend bis zur Raumtemperatur ab (t_{7a} und t_{7b} in Bild 2.8 d). Im Falle einer wiederholten Bestrahlung mit mehreren Pulsen pro Stelle N_{ppp} ⁸ kühlt das erwärmte Gebiet je nach Repetitionsrate f_{rep} bei ansonsten konstanten Laserparametern nicht bis auf Raumtemperatur ab. Die Oberflächentemperatur nähert sich asymptotisch einem spezifischen, von Laser- und Materialparametern abhängigen, Grenzwert an (t_8 in Bild 2.8 d). Somit werden die jeweiligen Abtragskenngrößen, z.B. Abtragstiefe- und -breite, verändert [104, 120]. Weiter wird das Kristallgitter durch die wiederholt thermische Beanspruchung verändert [20]. Ein Berechnungsbeispiel für eine repetierende Bestrahlung der gleichen Stelle ist in Bild 2.7 auf Basis der Gleichung 30 dargestellt.

⁶ Zusätzlich sind weitere Abtragsmechanismen bekannt, z.B. das Abtragen durch thermische Spannungen [47].

⁷ Die komplexen thermodynamischen und fluiddynamischen Einzelprozesse des Schmelze-, Dampf- und Plasmazustandes können weiterführender Literatur entnommen werden [5].

⁸ $N_{\text{ppp}} = d_{\text{fok},1/e^2} \cdot f_{\text{rep}} / \nu$

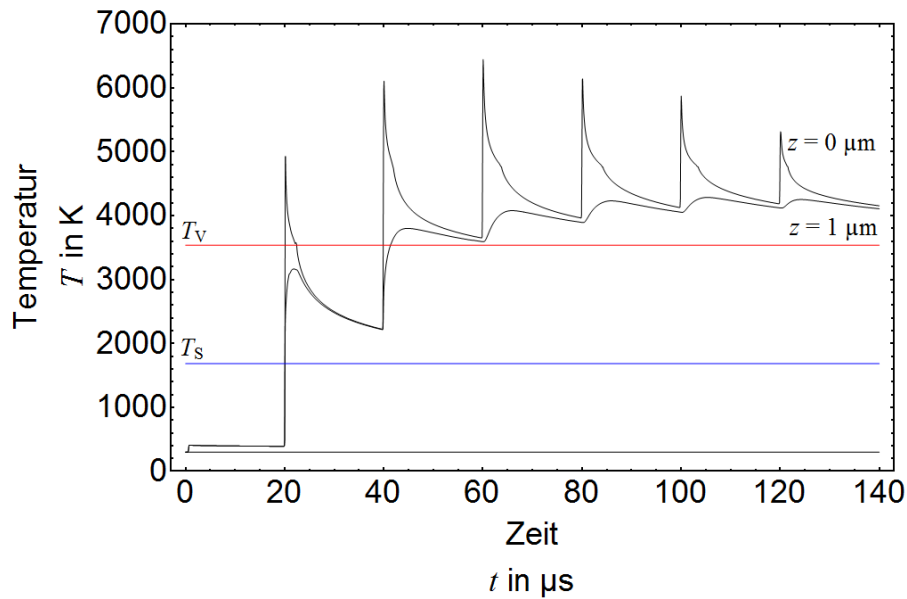


Bild 2.7: Temperaturverteilung bei scannender Verfahrensweise der Laserstrahlung an einer Position; Beispielrechnung für Si unter Vernachlässigung der Schmelzbad- und Partikeldynamik; $\Phi = 25 \text{ J/cm}^2$, $\lambda = 1030 \text{ nm}$, $t_p = 120 \text{ ns}$, $O_V = 75 \%$

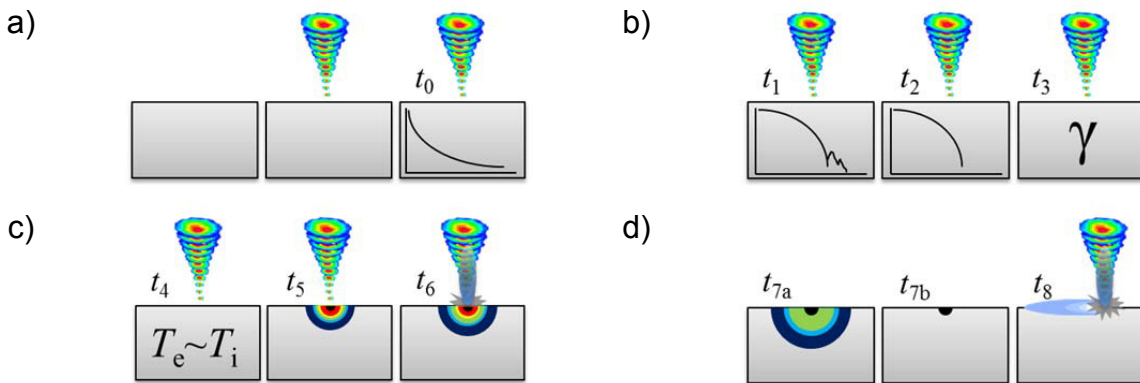


Bild 2.8: Piktogramme zur Beschreibung der Laser-Materialwechselwirkung als Funktion des Prozess- bzw. Zeitregimes: a) Absorption, b) Thermalisierung von Elektronen und Phononen, c) Wärmeausbreitung und Materialabtrag, d) Auskühlen bzw. iterative Bestrahlung

2.1.5 Deterministische und quasiperiodische Lasermikrostrukturen

Mittels Laserstrahlung sind unterschiedliche Mikrostrukturen auf Halbleitern herstellbar. Diese können in deterministische, z.B. grabenförmige Abtragsstrukturen, und quasiperiodische Mikrostrukturen, z.B. kegelartige Strukturen, gegliedert werden. Die Einteilung der in der Literatur erwähnten Strukturformen ist in der Tabelle 10.3 im Anhang zusammengefasst. Mithilfe dieser Vielzahl an erzeugbaren Strukturen lassen sich unterschiedliche Strukturgrößen im Nano- bis Makrobereich erschließen [z.B. 42, 104].

2.1.5.1 Deterministische Lasermikrostrukturen

In dieser Arbeit wird in Bezug auf die lasererzeugten deterministischen Strukturen von der Definition ausgegangen, dass die resultierende Abtragsgeometrie im Wesentlichen durch die Intensitätsverteilung der Laserstrahlung auf der Materialoberfläche bei einer gewissen Abtragungsschwelle bestimmt wird. Mögliche Anwendungen der lasererzeugten Strukturen sind das Bohren [83, 91], das Strukturieren [48, 95] als auch die Entfernung dünner Schichten von Substraten [27, 73].

Die Erzeugung deterministischer Strukturen wird näherungsweise durch die Thermodynamik, bestehend aus den Grundsätzen der Energie-, Impuls- und Massenerhaltung, mit unterschiedlichen Temperaturmodellen (OTM, TTM) erklärt. Einige Applikationsbeispiele lasererzeugter deterministischer Strukturen für die Photovoltaik sind in folgendem Bild 2.9 zusammengefasst.

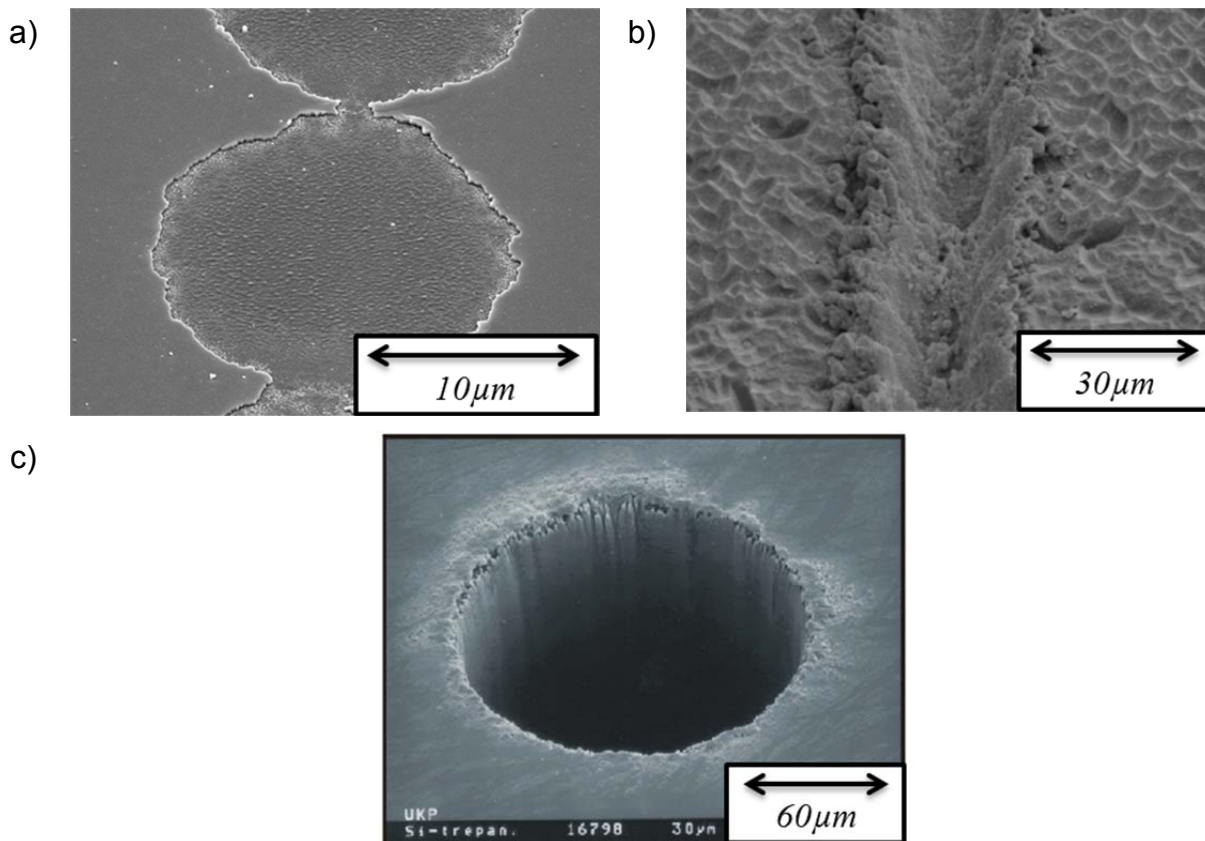


Bild 2.9: a) Oberflächenbearbeitung: ITO Dünnschichtabtrag von Glas [nach 105], b) Strukturierung: linienförmiger Abtrag in Silizium [nach 48], c) Volumenbearbeitung: Bohren von Silizium mit Trepanieroptik [nach 128]

2.1.5.2 Quasiperiodische Lasermikrostrukturen

Für laserinduzierte quasiperiodische Strukturen gilt in dieser Arbeit die Definition, dass die resultierende Abtragsgeometrie durch eine modulierte, veränderte Intensitätsverteilung, aufgrund von Laser-Material-Wechselwirkungsprozessen, auf der Materialoberfläche bestimmt wird. Die im Material wechselwirkende elektromagnetische Strahlung mit einer korrespondierenden Intensitätsverteilung ist aufgrund von

elektrodynamischen Prozessen, z.B. elektrische Momente, Polarisierung, plasmonischen Effekten, in Bezug auf die Ausgangsintensitätsverteilung der Laserstrahlung verändert. Hierdurch können Strukturgrößen, die deutlich kleiner als der Spotdurchmesser sind, erreicht werden. Die geometrischen Eigenschaften der erzielbaren quasiperiodischen Strukturen können nicht beliebig verändert werden.

Verschiedene Anwendungen können für die quasiperiodischen Strukturen in der Batterietechnologie [64, 95], Biotechnologie [29, 30, 136], Tribologie [25, 62] und Photovoltaik [41, 58, 65, 88, 108, 125] identifiziert werden. Die korrespondierenden Topologien sind in Bild 2.11 beispielhaft aufgeführt [41, 88].

Die physikalischen Mechanismen laserinduzierter quasiperiodischer Mikrostrukturen sind seit der ersten Beobachtung von nahezu periodischen Oberflächenstrukturen Gegenstand der Forschung [6]. Eine einheitliche Theorie zur Entstehung von nahezu periodischen und quasiperiodischen Mikrostrukturen durch Laserstrahlung ist in der Literatur nicht bekannt. Durch ein besseres und vertieftes Prozessverständnis zur Entstehung quasiperiodischer Mikrostrukturen können Oberflächen mit quasiperiodischen Oberflächenstrukturen gezielter für unterschiedliche Anwendungen ausgelegt werden.

Die Bildung von nahezu periodischen laserinduzierten Mikrostrukturen, sogenannten Ripples, ist im Ansatz erforscht [8, 25, 36, 42, 82, 117]. Die zurzeit vertretene Theorie der „Plasmonik“, die in Kapitel 2.1.3 dieser Arbeit ausgeführt ist, beschreibt die Ripples als Interferenzmuster zweier überlagernder elektromagnetischer Wellen beim Abtragen [8, 36, 55]. Die erste Welle stellt die Laserstrahlung dar und die zweite eine oberflächengebundene elektromagnetische Welle, die sich während der Laserbestrahlung an Stör- bzw. Defektstellen bildet. Im Teilchenbild entspricht die oberflächengebundene EM-Welle dem Quasiteilchen Plasmon, das eine zeitlich variable Verteilung der Elektronen an der Oberfläche darstellt und evaneszent in tiefere Materialschichten abklingt [3]. Das Resultat der Wechselwirkung der Plasmonen mit Laserstrahlung wird als das Quasiteilchen Polariton bezeichnet (engl.: Surface-Plasmon-Polariton, SPP) [36]. Das SPP stellt eine nahezu konstante Ladungsträgerverteilung an der Grenzfläche zwischen dem Dielektrikum, z.B. Luft, und den Ladungsträgern an der Oberfläche des Materials dar [98], wie in Bild 2.5 ersichtlich wird. Bereiche mit lokal vergrößerter Ladungsträgerdichte absorbieren verstärkt elektromagnetische Strahlung und führen z.B. im bestrahlten Werkstoff zur Ausbildung periodischer, rippleartiger Materialmodifikationen [130].

Auf laserbestrahlten Oberflächen werden neben Ripples auch nahezu periodische Strukturen mit kleinerer Wellenlänge im Vergleich zu Ripples beobachtet, sog. H-Ripples. Diese werden zumeist bei transparenten Materialien beobachtet und haben ca. den halben mittleren Abstand Λ der Laserwellenlänge $\Lambda \approx \lambda/2$ [9]. Im Gegensatz dazu weisen sog. Ripples einen Strukturabstand Λ im Bereich der Laserwellenlänge $\Lambda \approx \lambda$ auf. Bei größeren Laserintensitäten entstehen quasiperiodische kegelartige

Mikrostrukturen mit einem mittleren Strukturabstand von $\lambda \gg \lambda$. Im Zwischenbereich von Ripples und kegelartigen Strukturen treten perlenartige Strukturen auf.

Nahezu periodische Mikrostrukturen – H-Ripples und Ripples – entstehen beim Laserabtrag an Störstellen bei Fluenzen nahe der Abtragschwelle, z.B. bei Silizium, ab einer Fluenz von $\Phi = 0.07 \text{ J/cm}^2$ bei ultra-kurz-gepulster Laserstrahlung, wie in den Bildern Bild 2.10 und Bild 2.11 a) zu erkennen ist.

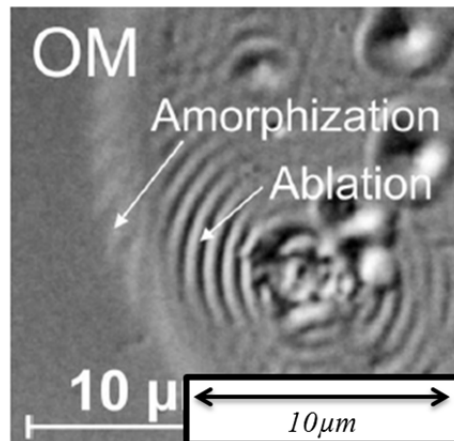


Bild 2.10: Entstehung von Ripples an Oberflächenstörstellen von Silizium bei UKP-Laserbestrahlung [nach 8]

Die Bildung quasiperiodischer perlenartiger Strukturen wird bei größeren Fluenzen (bei Silizium für $\Phi = 0.14 - 0.2 \text{ J/cm}^2$) beobachtet, siehe hierzu Bereich 2 in Bild 2.11 a) [99, 102]. Kegelartige Strukturen, dargestellt in Bild 2.11 b), sind bei der Laserbestrahlung unterschiedlichster Materialien und im Vergleich zu perlenartigen Strukturen bei größeren Fluenzen beobachtet worden [14, 21, 88, 93, 125, 139]. Die kegelartigen Strukturen weisen größere geometrische Höhen θ und Abstände λ im Vergleich zu perlenartigen Strukturen auf.

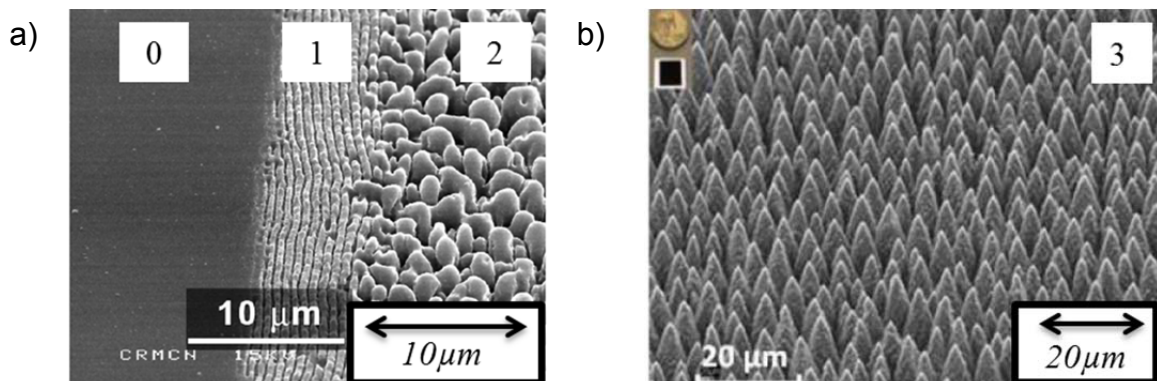


Bild 2.11: Oberflächenstrukturierung von Silizium; Teil a) 0: unbestrahlte Oberfläche, 1: Ripples, 2: perlenartige Strukturen [nach 41], b) 3: kegelartige Strukturen [nach 88]

2.2 Grundlagen der Photovoltaik

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen der Photovoltaik, der Solarzelle als opto-elektrischer Wandler sowie deren Verlustmechanismen bei der Umwandlung elektromagnetischer Strahlung in elektrischen Strom dargestellt.

2.2.1 Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Halbleitern

Elektromagnetische Strahlung, z.B. solare Strahlung, kann durch den photoelektrischen Effekt in Elektrizität gewandelt werden. Die Absorption elektromagnetischer Strahlung in Materie ist eine Funktion der energetischen Bandstruktur, die in Leitungs- und Valenzband eingeteilt ist. Metalle, Halbleiter und Isolatoren werden durch die Bandlückenenergie E_g klassifiziert. Im Fall von Metallen liegt keine Bandlücke vor, da sich das Valenz- und Leitungsband überlappen. Die absorbierte Energie wird in Wärme umgewandelt. Isolatoren und Halbleiter werden durch die jeweilige Bandlückenenergie E_g unterschieden. Bei $T = 0$ K sind alle Werkstoffe mit $E_g > 0$ eV Isolatoren. Bei Temperaturen $T > 0$ K entstehen in Halbleitern durch die thermische Anregung von Valenzbandelektronen Elektron-Loch-Paare. Die elektrische Leitfähigkeit ist dadurch im Vergleich zu Isolatoren größer. Bei Isolatoren reicht die thermische Anregung wegen der großen Bandlücke $E_g > 3$ eV für die Bildung von Elektron-Loch-Paaren nicht aus.

Aufgrund der Halbleiterbandlücke E_g ist die elektro-optische Effizienz bzw. der Wirkungsgrad von Solarzellen η sowie der Reflexionsgrad R entscheidend vom solaren Strahlungsspektrum abhängig und wird dahingehend optimiert. Das Strahlungsspektrum der Sonne kann in guter Näherung als ein schwarzer Strahler mithilfe von Gleichung 33 und einer Oberflächentemperatur von $T = T_s = 5800$ K dargestellt werden [129]. In Bild 2.12 ist dies grafisch als durchgezogene Linie aufgetragen.

$$E_{\text{BB}} = \frac{c_0}{4} \cdot \frac{8\pi \cdot h \cdot c_0}{\lambda^5} \frac{1}{e^{h \cdot c / \lambda \cdot k \cdot T}} \quad (33)$$

Das Strahlungsspektrum der Sonne nach der internationalen Norm [15] wird durch Absorption an atmosphärischen Bestandteilen, z.B. Aerosole oder auch H₂O, beeinflusst. Dieses ist in Bild 2.12 als gestrichelte Linie dargestellt. Die globale Strahlungsleistungsdichte für die spektrale Verteilung nach AM1.5⁹ ist ebenfalls durch die Norm [15] auf $E_{\text{AM1.5}} = 1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ festgelegt.

⁹ Air Mass bei 1.5-facher barometrischer Skalenhöhe der Atmosphäre; Einstrahlwinkel der solaren Strahlung ca. 48 °

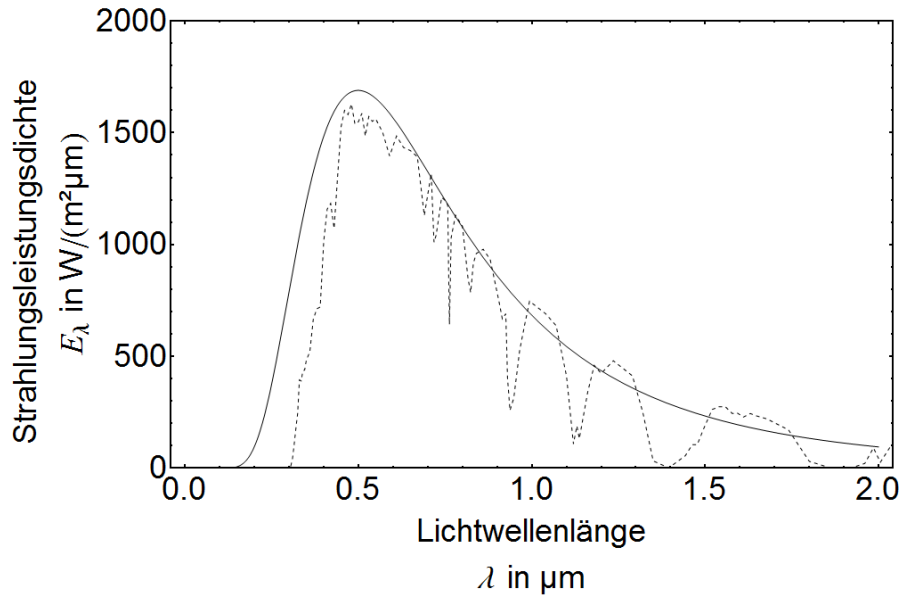


Bild 2.12: Spektrale Strahlungsleistungsdichte E_λ eines schwarzen Strahlers bei $T_S = 5800$ K (durchgezogene Linie); spektrale Strahlungsleistungsdichte auf der Erdoberfläche bei $AM_{1.5}$ (gestrichelte Linie) [129 nach 15]

Die Energie eines Elektrons beim Übergang vom Valenz- zum Leitungsband kann durch ein Photon bereitgestellt bzw. beim reversiblen Prozess durch ein Photon abgestrahlt werden. Hierbei wird sowohl die Energie des Photons

$$E_{\text{ph}} = \hbar\omega_{\text{phot}} \quad (34)$$

als auch der Impuls

$$p_{\text{ph}} = \hbar k_{\text{phot}} \quad (35)$$

an das Material, expliziter an die Elektronen im Leitungs- und/oder Valenzband, und die Phononen unter Einhaltung der in Gleichung 36 gezeigten Energie-, und der darauffolgend gezeigten Gleichung 37 Impulserhaltung übertragen.

$$\hbar\omega_{\text{phot}} = E_g + \frac{\hbar^2 k_L^2}{2m_n} + \frac{\hbar^2 k_V^2}{2m_p} \pm \hbar\omega_{\text{phon}} \quad (36)$$

$$\hbar k_{\text{phot}} = \hbar(k_L + k_V) + \hbar k_{\text{phon}} \quad (37)$$

Halbleiter mit einem direkten Bandübergang weisen bei Absorption elektromagnetischer Strahlung mit einer Photonenenergie E_{ph} gleich der Bandlückenenergie E_g einen großen Absorptionskoeffizienten auf. Bei Halbleitern mit einem indirekten Bandübergang ist der Absorptionskoeffizient klein, z.B für Silizium [39]. Dies ist durch die unterschiedliche Anordnung des Leitungs- und Valenzbandes zu erklären, wie in Bild 2.13 a) zu sehen ist. Bei indirekten Halbleitern wird zum Bandübergang gemäß den Gleichungen 34 bis 37 ein Phonon¹⁰ benötigt, da die Leitungsbandunterkante in

¹⁰ Ein Phonon stellt eine quantisierte Gitterschwingung dar.

Bezug auf die Valenzbandoberkante mit einem reduzierten Wellenvektor k verschoben ist, was anhand des blauen Pfeils in Bild 2.13 b) zu erkennen ist. Im Fall eines direkten Bandüberganges, d.h., dass die Bandkanten übereinander liegen, ist der phononische Anteil der Energie und des Impulses vernachlässigbar.

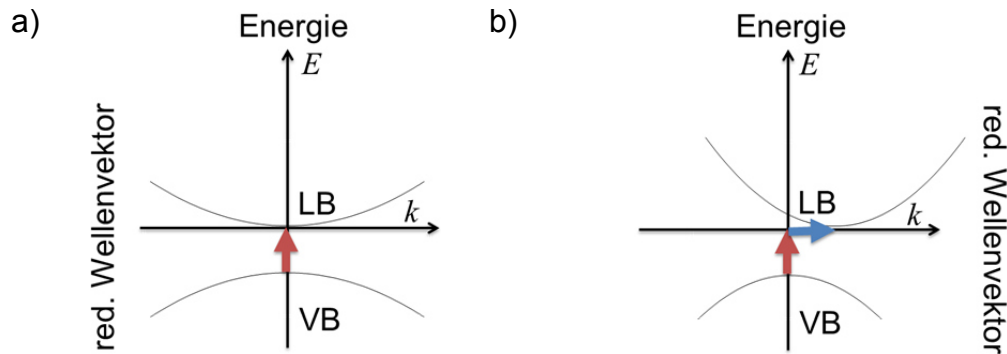


Bild 2.13: a) Bänderschema für einen direkten Bandübergang (roter Pfeil → Energieübertrag Photon-Elektron) als Funktion der Energie und des reduzierten Wellenvektors; b) Bänderschema für einen indirekten Bandübergang (roter und blauer Pfeil → Energie- und Impulsübertrag Photon und Phonon-Elektron)

Der ultimative Wirkungsgrad η_{ult} einer Solarzelle, dargestellt in Bild 2.14, kann unter der Annahme, dass für alle Photonen mit $E_{\text{ph}} \geq E_{\text{g}}$ eines Schwarzen Strahlers bei $T_{\text{S}} = 5800 \text{ K}$ ein Elektron-Loch-Paar im Halbleiter erzeugt wird, abgeschätzt werden [129]. Der Maximalwert des ultimativen Wirkungsgrades von $\eta_{\text{ult}} = 43.84 \%$ wird für eine Bandlücke der Energie $E_{\text{g}} = 1.085 \text{ eV}$ erreicht. Somit ist der Einsatz des Halbleiters Silizium mit $E_{\text{g}} = 1.12 \text{ eV}$ nahezu ideal für die Photovoltaik bei solarem Strahlungsspektrum. Der maximal erzielbare Wirkungsgrad η_{max} wird im Unterschied zum ultimativen Wirkungsgrad weitestgehend durch die jeweiligen Wellenlängenabhängigkeiten des Absorptionsgrades und der Rekombinationsrate der Elektron-Loch-Paare in der Solarzelle bei dem solaren Strahlungsspektrum reduziert [129].

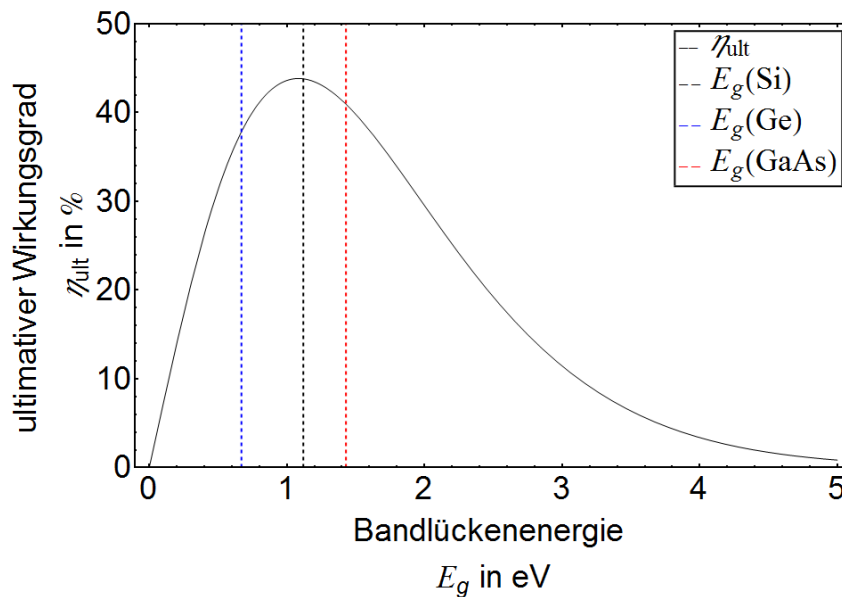


Bild 2.14: Ultimativer Wirkungsgrad η_{ult} als Funktion der Bandlückenenergie E_g eines Halbleiters [111, 129]

2.2.2 Solarzelle

Eine Solarzelle ist eine Diode, die bei Schaltung in Durchlassrichtung Licht in elektrische Energie wandelt. Bei der Lichtabsorption in einer Solarzelle, wie in Bild 2.15 veranschaulicht, werden Elektron-Loch-Paare im Material erzeugt und in der sogenannten Raumladungszone (RLZ) zwischen dem n- und p-dotierten Bereich voneinander getrennt. Bei Belastung mit einem Verbraucher resultiert ein elektrischer Stromfluss $I(U, E_{\text{AM}})$, der durch die Vorderseiten- und Rückseitenkontakte abgegriffen wird. Im unbeleuchteten Fall entsteht kein Stromfluss, da keine Elektron-Loch-Paare erzeugt werden. Als Material werden Elementarhalbleiter, z.B. Silizium, Germanium, Galliumarsenid und Verbindungshalbleiter (III-V- oder II-VI-Systeme), verwendet. Die Siliziumsolarzelle als der in dieser Arbeit verwendete Solarzellentyp die Siliziumsolarzelle wird mit Phosphor für den n-leitenden Bereich und Bor für den p-leitenden Bereich dotiert. Die Kontakte für Siliziumsolarzellen¹¹ bestehen aus Silber und Aluminium. Dünnschichtsolarzellen¹² aus Silizium werden mit transparenten, leitfähigen Oxiden (TCO), z.B. Aluminium dotiertes Zinkoxid (ZnO:Al) oder Indiumzinnoxid (ITO), kontaktiert.

¹¹ Solarzellendicke ca. 200 μm

¹² Dicke 3 bis 5 μm

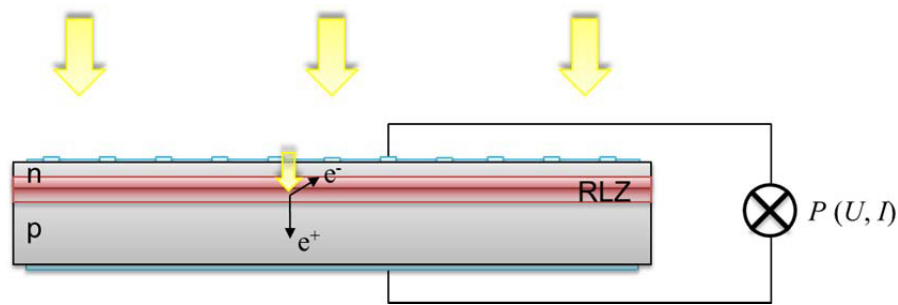


Bild 2.15: Elektrisch belastete Solarzelle bei Beleuchtung; die Licht-induzierten Elektronen-Loch-Paare werden in der Raumladungszone getrennt; ein Stromfluss liegt vor; Leistung wird an einem Verbraucher abgegriffen

Die Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle bei Lichteinfall (Hellkennlinie) wird formuliert als rekursive Gleichung [u.a 129]

$$I(U, E_{AM}) = I_0 (e^{(U-I \cdot R_s)/U_T} - 1) + I_{RLZ} (e^{(U-I \cdot R_s)/2U_T} - 1) + \frac{U - I \cdot R_s}{R_p} - I_{\text{phot}}(E_{AM}) \quad (38)$$

[129] und ist in Bild 2.16 wiedergegeben. Die Dunkelkennlinie ergibt sich bei einem verschwindenden Photostrom $I_{\text{phot}} = 0$ A. Die elektrische Leistung einer Solarzelle berechnet sich mit

$$P_{\text{el}} = I(U, E_{AM}) \cdot U. \quad (39)$$

Die technisch relevanten Solarzellenparameter sind der Kurzschlussstrom I_{SC} , die Leerlaufspannung U_{OC} , der Füllfaktor FF und der Wirkungsgrad η und können der Hellkennlinie bei bekannter Einstrahlung E_{AM} aus z.B. Bild 2.16 entnommen werden. Für eine ideale Solarzelle, bei der die parasitären Widerstände (Verlustwiderstände) $R_s = 0 \Omega$ und $R_p = \infty \Omega$ sind und über die Raumladungszone der Stromabfall $I_{RLZ} = 0$ A anliegt, gelten nach Gleichung 38 für die technischen Solarzellenparameter folgende Beziehungen:

$$I_{sc} = I(0, E_{AM}) = -I_{\text{phot}}(E_{AM}), \quad (40)$$

$$U_{oc} = (I = 0)(U, E_{AM}) = U_T \cdot \ln \left[1 + \frac{I_{\text{phot}}}{I_0} \right], \quad (41)$$

$$FF = \frac{I_{MPP} \cdot U_{MPP}}{I_{SC} \cdot U_{OC}} \quad \text{und} \quad (42)$$

$$\eta_{AMx} = \frac{I_{SC} \cdot U_{OC} \cdot FF}{E_{AMx} \cdot A_w}. \quad (43)$$

Der Kurzschlussstrom I_{SC} bzw. die Kurzschlussstromdichte $J_{sc} = I_{sc} / A$ und die Leerlaufspannung U_{OC} werden durch die Schnittpunkte der Hellkennlinie mit den Achsen dargestellt. Der Kurzschlussstrom I_{SC} gibt den generierten Photostrom I_{phot} in der Solarzelle an und ist somit ein Maß für die Absorption des Lichts und der Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren innerhalb der Solarzelle. Eine ideale Solarzelle mit den

Materialkennwerten von Silizium weist einen maximalen Wirkungsgrad von $\eta_{\max} = 30.6\%$ [111] bei einer Kurzschlussstromdichte $J_{SC} = 55 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf [129]. Im Labormaßstab ist auf einer 4 cm^2 großen monokristallinen Siliziumsolarzelle eine Kurzschlussstromdichte von $J_{SC} = 42.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei einem Wirkungsgrad $\eta = 25\%$ erreicht worden [38].

Der Arbeitspunkt (engl.: Maximum-Power-Point, *MPP*) einer Solarzelle wird durch die maximal einschreibbare Fläche der Hellkennlinie bestimmt, was in Bild 2.16 als rotes Rechteck zu erkennen ist. An diesem Arbeitspunkt wird die Solarzelle mit der größten Leistung belastet und bestimmt den Füllfaktor FF als das Verhältnis der Flächen des inneren ($I_{MPP} \cdot U_{MPP}$) und äußeren ($I_{SC} \cdot U_{OC}$) Rechtecks. Im Idealfall sind die Widerstände in der Gleichung 38 $R_s = 0 \Omega$ und $R_p = \infty \Omega$ und der Füllfaktor beträgt $FF = 84\%$ [129].

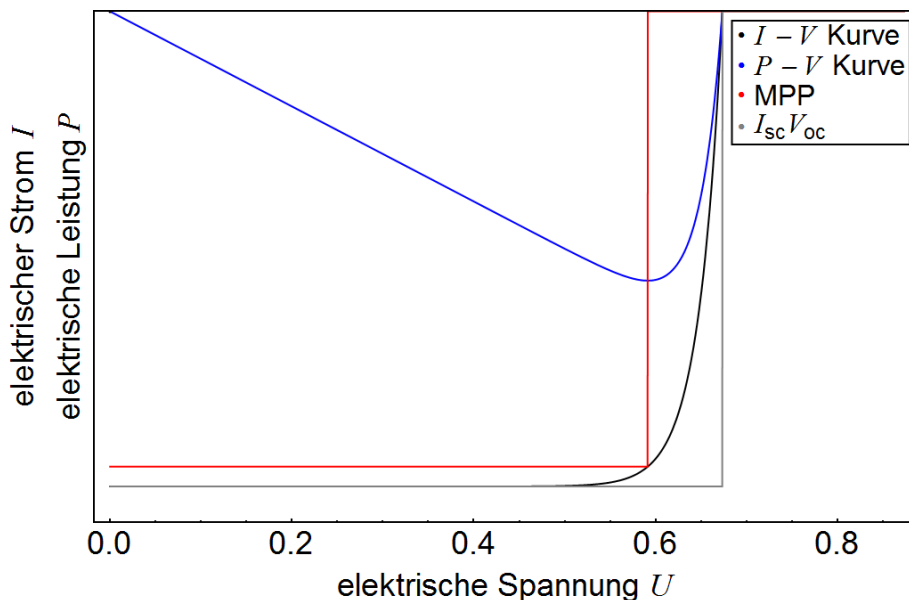


Bild 2.16: Elektrische Kennlinien einer idealen Silizium-Solarzelle mit $R_s = 0 \Omega$ und $R_p = \infty \Omega$; der Füllfaktor FF nach Gleichung 42 wird durch das Verhältnis des roten und grauen Rechtecks bestimmt

2.2.3 Verlustmechanismen

Die beschriebenen idealen Solarzellenparameter werden durch unterschiedliche Mechanismen in einer realen Solarzelle reduziert. Diese Verluste können in die drei Kategorien optische, elektrische und rekombinatorische Verluste eingeteilt werden [16, 56]. Rekombinatorische Verluste beschreiben alle Mechanismen, bei denen die erzeugten Elektron-Loch-Paare vor ihrer Trennung in der Raumladungszone (RLZ) rekombinieren und ihre Energie, z.B. als Wärme, abgeben. Elektrische Verluste werden durch die parasitären Widerstände R_s und R_p beschrieben [56]. Der Parameter R_s beschreibt die Summation aller seriellen Widerstände der Solarzelle, wie z.B. die der Kontaktwiderstände zwischen unterschiedlich dotierten Bereichen oder auch der Leitungswiderstand der metallischen Kontaktierung an der Oberfläche. Der Parame-

ter R_p beschreibt den Isolationswiderstand des pn-Übergangs. Die optischen, rekombinatorischen und elektrischen Verluste sind in [56, 86, 103] detailliert ausgeführt. Im weiteren Verlauf werden die optischen Verluste eingehender betrachtet.

Optische Verluste sind auf Reflexion R und Transmission T , wie in Gleichung 44 aufgeführt, und die geometrische Abschattung, z.B. Kontaktierungsfinger auf der Licht zugewandten Seite, zurückzuführen [16, 56].

$$A + R + T = 1 \tag{44}$$

Ein Maß für die Ladungstrennung bzw. -sammlung stellt die Quanteneffizienz als Messparameter dar. Dieser fasst die einzelnen Verluste (optisch, elektrisch und rekombinatorisch) bei gegebener Solarzellenarchitektur und entsprechendem Bestrahlungsspektrum zusammen. Sowohl die beschriebenen Verlustmechanismen als auch die Zusammenhänge der Kennlinien der Solarzelle sind in Bild 2.17 visualisiert.

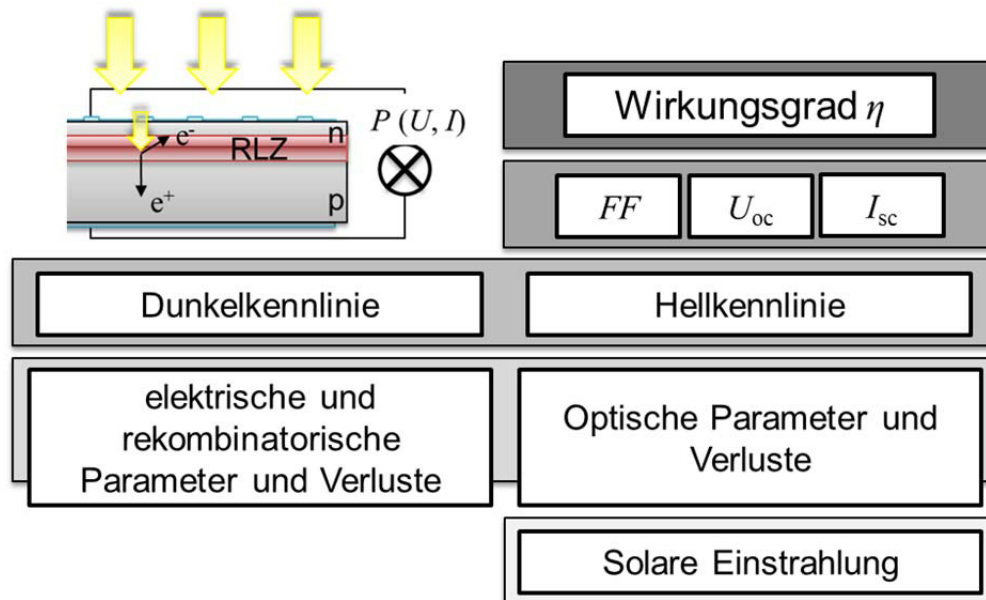


Bild 2.17: Elektrische, rekombinatorische und optische Verluste zur Bestimmung des Wirkungsgrades η von Solarzellen bei solarer Einstrahlung

Die auftretenden Verluste können auf unterschiedliche Weise, beispielsweise bei elektrischen Verlusten durch eine größere Leitfähigkeit der Vorderseitenmetallisierung der Solarzelle, reduziert werden. Rekombinatorische Verluste werden durch eine größere Si-Reinheit bei einer kleineren metallischen Verunreinigung in der Solarzelle minimiert. Optische Verluste können durch eine geeignete Oberflächenvergütung zur Reflexionsgradreduzierung der strahlungszugewandten Seite der Solarzelle verringert werden. Hierbei ist der Reflexionsgrad $R(\lambda)$ eine Funktion des komplexen Brechungsindex n der zwei Medien. Bei Siliziumsolarzellen unter atmosphärischen Normalbedingungen beträgt der Brechungsindex der Luft im sichtbaren Bereich $n_{Luft} \approx 1$. Silizium weist mit

$$n = n' + i \cdot n'' \tag{45}$$

einen komplexen und wellenlängenabhängigen Brechungsindex $n_{\text{Si}}(\lambda)$, wie in Gleichung 46 und Bild 2.18 ersichtlich wird, auf.

$$R(\lambda) = \left| \frac{n_{\text{Si}}(\lambda) - n_{\text{Luft}}}{n_{\text{Si}}(\lambda) + n_{\text{Luft}}} \right|^2 \quad (46)$$

Hierbei stellt n' den Realteil (blaue Kurve in Bild 2.18 für Brechnung) und n'' den Imaginärteil (rote Kurve in Bild 2.18 für Extinktion) dar.

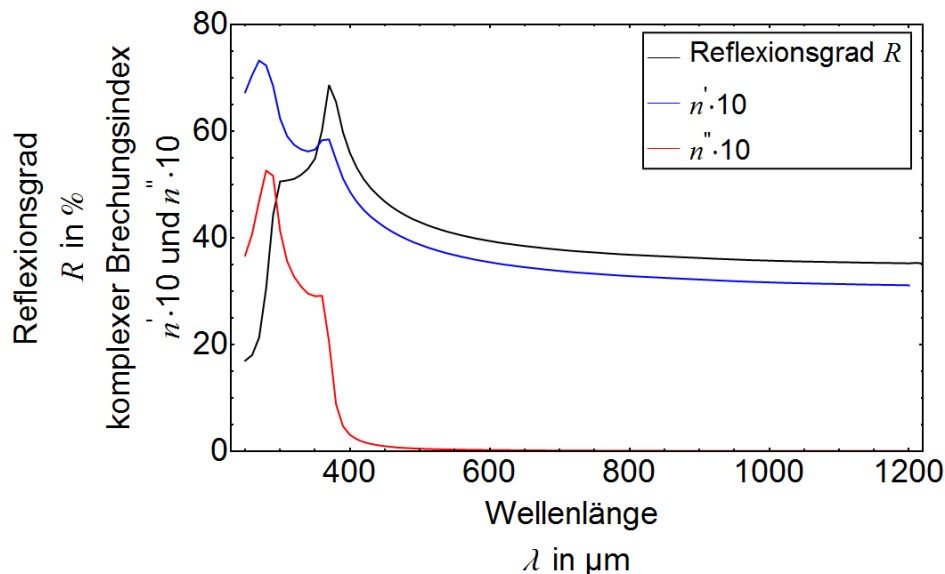


Bild 2.18: Reflexionsgrad R (schwarz), realer n' (blau) und imaginärer Brechungsindex n'' (rot) als Funktion der Lichtwellenlänge λ für poliertes Silizium; nach [39]

Der spektral gemittelte Reflexionsgrad¹³, im Folgenden Reflexionsgrad R_g , von poliertem Silizium beträgt im Wellenlängenbereich $\lambda = 300 - 1100 \text{ nm}$ nach Bild 2.18 $R_g \approx 37 \%$. Der Reflexionsgrad R_g hängt zusätzlich von der Topologie der Oberfläche des Materials ab. Er wird durch die Strukturtiefe θ und -breite Π sowie durch den Strukturabstand A charakterisiert. In den betrachteten Fällen entspricht die Strukturbreite Π dem Strukturabstand A und der zugrundeliegende Mechanismus der Reflexion kann anhand dessen im Vergleich zur verwendeten Wellenlänge λ klassifiziert werden. Eine wellentheoretische Beschreibung der Reflexion R und der Absorption A wird bei Strukturabständen $A \leq \lambda$ der betrachteten Wellenlänge λ verwendet und daraus der Reflexionsgrad R ermittelt. Im Fall von in Bild 2.19 exemplarisch dargestellten Strukturen mit $A \gg \lambda$ kann der Reflexionsgrad einer Oberfläche durch Anwendung der klassischen Strahlenoptik ermittelt werden. Hierbei werden mehrfache Reflexionen m an Strukturwänden bei einer Strukturtiefe θ nach den Snelliusschen Gesetzen beschrieben [86] und anhand der Gleichung 47 mit korrespondierender Darstellung in Bild 2.20 ermittelt.

¹³ Vergleichsgröße für einen bestimmten Wellenlängenbereich

$$R_m = R(\lambda)^m \tag{47}$$

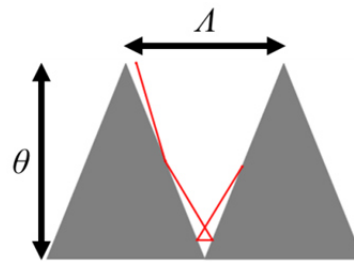


Bild 2.19: Strahlengang (rot) bei Berücksichtigung der Snelliusschen Gesetze, Strukturabstände $A \gg \lambda$

Ein weiterer Ansatz zur Reflexionsgradreduzierung stellt die Oberflächenvergütung mit optisch dünnen Schichten dar. Die Strahlungsintensität kann aufgrund von destruktiver Interferenz des einfallenden und reflektierten Strahles bei passendem Brechungsindex der Schicht n_{zw} vollständig absorbiert werden [46, 129]. Der effektive Brechungsindex n_{eff} der vergüteten Oberfläche folgt zu [129]

$$n_{eff} = \sqrt{n_{Si} \cdot n_{zw}} \tag{48}$$

Typischerweise wird eine Schicht aus SiN_x mit $n_{zw} \approx 2$ mit einer Schichtdicke von 80 nm zur Reflexionsgradreduzierung von Siliziumsolarzellen verwendet. Mithilfe dieser Schicht kann der Reflexionsgrad in einem schmalbandigen Wellenlängenbereich für das solare Strahlungsmaximum bei ca. $\lambda = 500 \text{ nm}$ zu $R = 3.4 \%$ reduziert werden, was in Bild 2.20 deutlich wird. Für eine breitbandige Reflexionsgradreduzierung sind mehrere Schichten erforderlich.

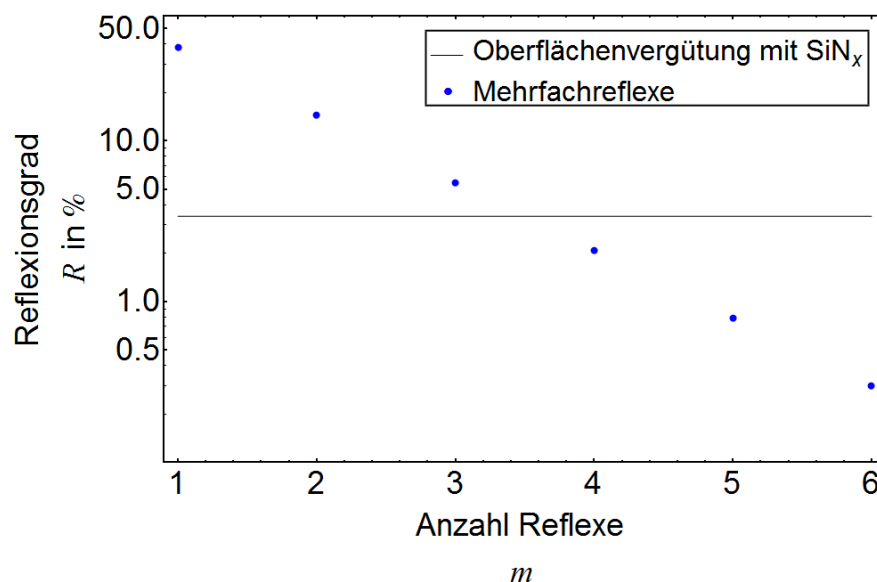


Bild 2.20: Reflexionsgrad R_m als Funktion der Anzahl Reflexe m (Punkte); minimal erzielbarer Reflexionsgrad R bei einer Oberflächenvergütung bei der Wellenlänge $\lambda = 500 \text{ nm}$ und der Antireflexschicht SiN_x (graue durchgezogene Linie) für Silizium

Auf Basis der vorhergehenden Betrachtungen zum Reflexionsgrad sollen in dieser Arbeit die optischen Verluste durch eine Oberflächenstrukturierung der Solarzelle, angedeutet mit einer beispielhaften Pyramidenstruktur in Bild 2.21, bei gegebenem Solarzellenmaterial und bei gegebener Architektur reduziert werden.

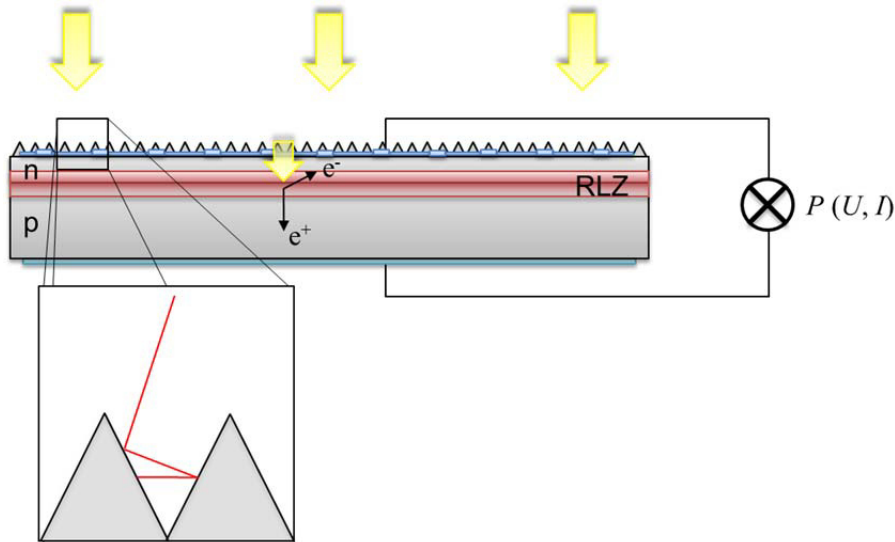


Bild 2.21: Elektrisch belastete Solarzelle bei Beleuchtung; durch die pyramidenförmige Strukturierung wird ein kleinerer Prozentanteil des Lichts im Vergleich zu der Darstellung in Bild 2.15 reflektiert

2.3 Reflexionsgradreduzierte Oberflächen für die Photovoltaik

Optische Verluste können durch Strukturierung der Oberfläche, wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, reduziert werden. Ein verringerter Reflexionsgrad R_g führt bei ansonsten identischen Solarzellenparametern zu einem größeren Photostrom I_{phot} , somit zu einem größeren Kurzschlussstrom I_{sc} und schließlich zu einem größeren Solarzellenwirkungsgrad η . Je nach Strukturierungsmethode können verschiedene Topologien erzeugt werden. Im Folgenden werden unterschiedliche Verfahren dargestellt und dabei in konventionelle und lasertechnische Verfahren unterteilt.

2.3.1 Konventionelle Verfahren

Die hier vorgestellten konventionellen Strukturierungsverfahren können, wie in Tabelle 2.1 gezeigt, in mechanische, chemische und chemisch-physikalische Verfahren gegliedert werden. Weitere Verfahren zur Reflexionsreduzierung sind in [103] aufgeführt.

Tabelle 2.1: Konventionelle Strukturierungsverfahren zur Erzeugung reflexionsgrad-reduzierter Oberflächen

Strukturierung	Verfahren	Quelle
mechanisch	Grabenstrukturierung	86, 138
	Nanoimprintlithographie	49
chemisch	alkalisches Ätzen	46, 129
	saures Ätzen	46, 103
	Clusterätzen	66, 67
chemisch-physikalisch	Reactive Ion Etching (RIE)	84, 103

Die mechanischen Strukturierungsverfahren zeichnen sich durch einen in Bild 2.22 zu sehenden Abprägeprozess des Prägwerkzeugs auf die Oberfläche des Halbleiters aus. Die Abprägeform kann bei der Grabenstrukturierung eine Wafersäge oder Walze [138] und bei der Nanoimprintlithographie ein Stempel oder Roller sein [49]. Beim Walzen werden Gräben $\vartheta \leq 80 \mu\text{m}$ bei einem Aspektverhältnis $\vartheta/\lambda \approx 1$ in den Siliziumwafer eingebracht [138]. Das Aspektverhältnis ϑ/λ gibt hierbei das Verhältnis von Graben- bzw. Strukturtiefe ϑ zu Strukturabstand bzw. -breite λ an. Berechnungen geben bei dieser Strukturierungsmethode eine optimale Grabentiefe $\vartheta = 133 \mu\text{m}$ bei einem Aspektverhältnis $\vartheta/\lambda = 1.5$ an [86]. Der Reflexionsgrad kann hierdurch von $R_g = 37\%$ auf $R_g \approx 17.3\%$ ¹⁴ reduziert werden. Bei der Nanoimprintlithographie können Strukturgrößen $\geq 100 \text{ nm}$ durch Abprägen der Stempelform hergestellt werden [49]. In dem betrachteten Fall sind inverse Kegel – als Honigwabenstruktur bezeichnet – in Silizium bei einer Strukturtiefe ca. $\vartheta \approx 8 \mu\text{m}$ und einem Aspektverhältnis $\vartheta/\lambda \approx 1$ eingebracht worden. Durch diese wesentlich flachere Strukturierung bei gleichem Aspektverhältnis können vergleichbare Reflexionsgrade $R_g = 14.5\%$ erreicht werden [49].

¹⁴ Der Wellenlängenbereich für R_g ist, wenn nicht anders beschrieben, immer $\lambda = 300 - 1100 \text{ nm}$.

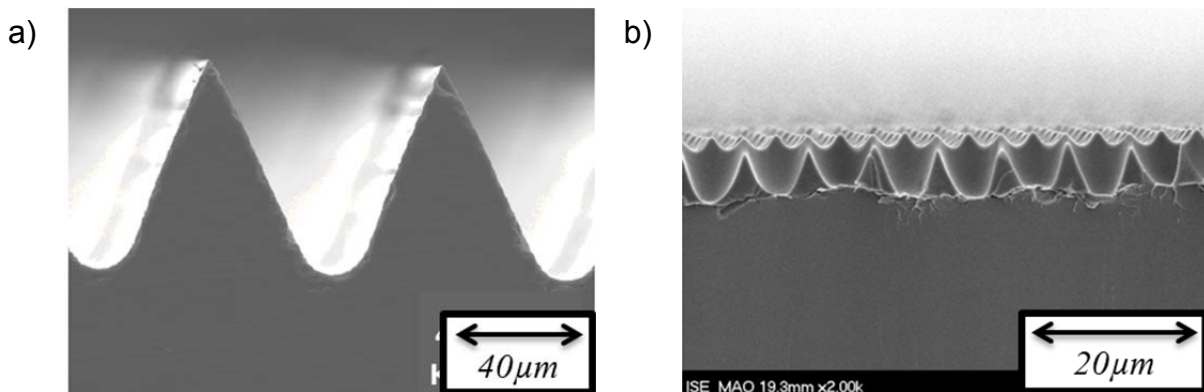


Bild 2.22: a) Mittels Wafersäge strukturierte bzw. abgeprägte Siliziumoberfläche, Grabtiefe $\theta = 80 \mu\text{m}$ ($R_g = 17.3 \%$), REM-Aufnahme, [nach 138]; b) mittels Nanoimprintlithographie strukturierte Siliziumoberfläche, Strukturtiefe ca. $\theta \approx 15 \mu\text{m}$ ($R_g = 14.5 \%$), REM-Aufnahme [nach 49]

Im Falle chemischer Strukturierungsverfahren wird Material durch Ätzprozesse entfernt. Einige herstellbare Strukturen sind in Bild 2.23 gezeigt. Die resultierende Topologie ist die Folge unterschiedlicher Ätzraten, die durch diverse Defekte im Kristall oder durch Versetzungen [46] als auch unterschiedliche Kristallorientierungen [129] hervorgerufen werden. Generell werden zwei chemische Ätzarten unterschieden, und zwar das isotrope und das anisotrope Ätzen. Für Si<100> können mittels einer alkalischen anisotropen Lösung¹⁵ pyramidenförmige Strukturen, wie sie in Teil a) von Bild 2.23 zu erkennen sind, mit einer Strukturtiefe $\theta = 10 - 15 \mu\text{m}$ bei einem Aspektverhältnis $\theta/\lambda = 1$ [46, 129] und einem erzielbaren Reflexionsgrad $R_g = 10 \%$ erzeugt werden [103]. Multikristalline Si-Wafer werden mittels einer sauren isotropen Lösung¹⁶ strukturiert. Alkalisches Ätzen erzeugt eine inhomogene Strukturierung, was zu unterschiedlichen Reflexionsgraden auf der Si-Oberfläche führt und somit den erzielbaren Wirkungsgrad η der Solarzelle reduzieren kann. Nach der isotropen Ätzlösung weisen strukturierte multikristalline Si-Oberflächen Reflexionsgrade $R_g = 22 - 25 \%$ auf [46, 45, 103]. Die in Bild 2.23 b) gezeigte Oberflächentopologie hat eine Strukturtiefe $\theta \leq 5 \mu\text{m}$ bei einem Aspektverhältnis $\theta/\lambda = 1 - 1.5$.

Eine weitere Variante des chemischen Strukturierens ist das Clusterätzen. Hierbei wird eine 0.7 bis 1 nm dünne Goldschicht, die zur Clusterung neigt, auf Silizium im Vakuum aufgebracht und anschließend in einer Flusssäurelösung¹⁷ geätzt. Aufgrund einer lokalen katalytischen Ätzwirkung der Goldinseln entsteht eine nanoskalige Struktur auf der Siliziumoberfläche. Bei dieser in Bild 2.23 c) zu sehenden Topologie mit einer Strukturtiefe $\theta = 300 \text{ nm}$ und einem Aspektverhältnis bis zu $\theta/\lambda < 3$ wird im Wellenlängenbereich $\lambda = 350 - 1000 \text{ nm}$ ein Reflexionsgrad von $R_g = 5 \%$ erzielt [66, 67]. Unter Berücksichtigung des größeren Wellenlängenspektrums von

¹⁵ H₂O-KOH-Isopropylalkohol

¹⁶ HNO₃-HF

¹⁷ HF-H₂O₂-H₂O

$\lambda = 300 - 1100 \text{ nm}$ im Vergleich zu $\lambda = 350 - 1000 \text{ nm}$ ist aufgrund des indirekten im NIR und des direkten Bandlückenübergangs im nahen UV ein größerer Reflexionsgrad R_g bei diesem Strukturierungsverfahren zu erwarten.

Beim Reactive Ion Etching wird die Si-Oberfläche bei Bestrahlung mit hochenergetischen Ionen strukturiert. Hierbei werden Gase ($\text{SF}_6\text{-O}_2$) mittels eines Mikrowellenhochfrequenzfeldes bei mehreren hundert Watt mittlerer Leistung ionisiert und zum Abtrag auf die Materialoberfläche beschleunigt [84, 103]. Die O_2 - und SF_6 -Ionen treffen auf die Si-Oberflächen und ätzen diese anisotrop. Durch Maskierungsschichten kann die entstehende Struktur je nach Maske verändert werden [103]. In Bild 2.23 d) ist diese Topologie mit der erzielten Strukturtiefe $\theta = 3 - 6 \mu\text{m}$ und einem Aspektverhältnis $\theta/\lambda = 0.5 - 1$ zu erkennen. Der resultierende Reflexionsgrad ist zu $R_g = 6 - 10 \%$ bestimmt worden [84, 103].

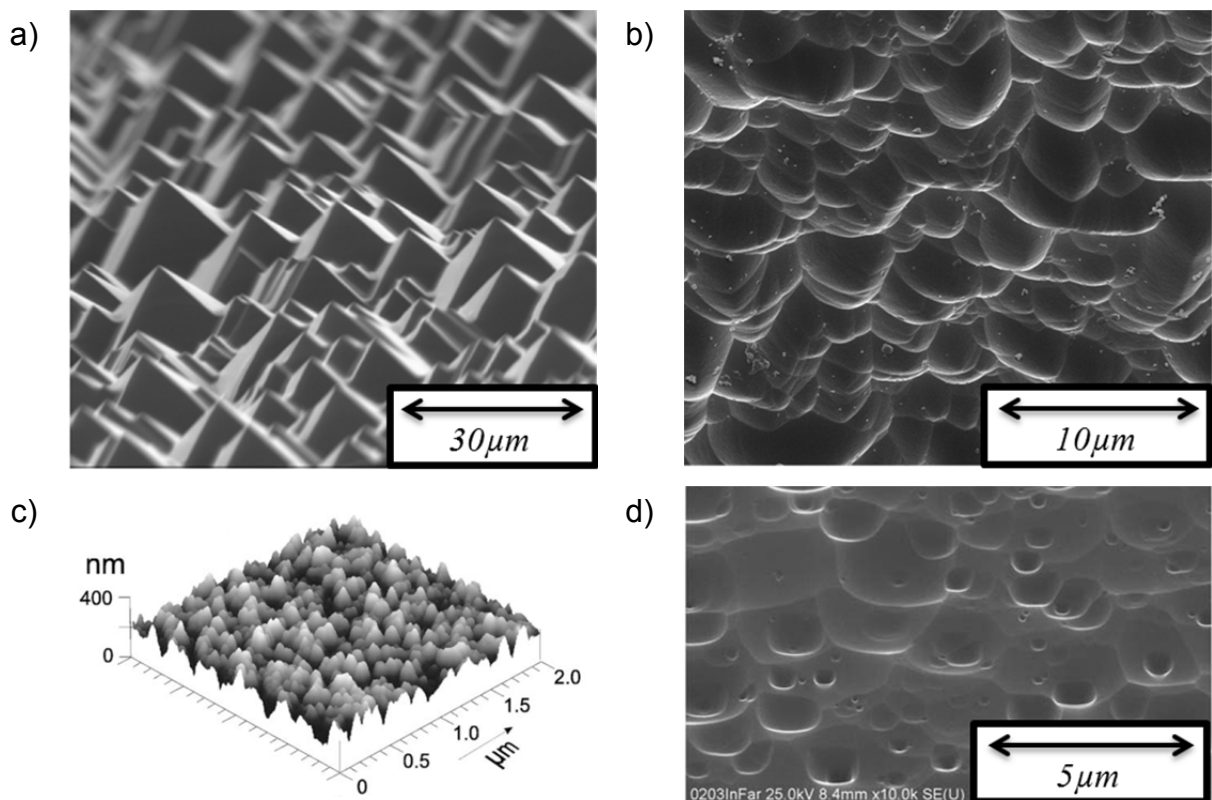


Bild 2.23: a) Mittels alkalischer, anisotroper Ätzlösung strukturierte Si-Oberfläche $\langle 100 \rangle$, Strukturtiefe $\theta = 10 - 15 \mu\text{m}$ ($R_g = 10 \%$) [nach 103], REM-Aufnahme [nach 40]; b) mittels saurer isotroper Ätzlösung strukturierte Siliziumoberfläche, Strukturtiefe $\theta = 5 \mu\text{m}$ ($R_g = 25 \%$) [nach 45], das Bild entspricht dem angegebenen Strukturparameter, REM-Aufnahme LZH e.V.; c) mittels lokal katalytischer Ätzlösung (Clusterätzung) strukturierte Siliziumoberfläche, Strukturtiefe $\theta = 300 \text{ nm}$ ($R_g = 5 \%$ in $\lambda = 350 - 1000 \text{ nm}$), AFM-Aufnahme [nach 67]; d) mittels RIE geätzte Siliziumoberfläche, Strukturtiefe $\theta = 3 - 6 \mu\text{m}$ ($R_g = 6 - 10 \%$), REM-Aufnahme [nach 84]

Die erzielbaren Reflexionsgrade R_g für Siliziumsolarzellen variieren somit je nach Strukturierungsmethode beträchtlich. Sie sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Tabelle 2.2: Konventionelle Strukturierungsverfahren zur Erzeugung reflexionsgrad-reduzierter Siliziumoberflächen; *kleineres betrachtetes Wellenlängenspektrum

Verfahren und Material	Reflexionsgrad R_g in %	Strukturtiefe θ in μm	Aspektverhältnis θ/λ	Quelle
mechanische Grabenstrukturierung mc-Si	17.3	<80	1	86, 138
Nanoimprintlithographie mc-Si	14.5	8	1	49
alkalisches Ätzen Si<100>	11	10 – 15	1	46
saures Ätzen mc-Si	22 – 25	5	1 – 1.5	46, 103
Clusterätzen mc-Si	5*	0.3	3	66, 67
Reactive Ion Etching Si<100>	6 – 10	3-6	0.5 – 1	84, 103

In der industriellen Produktion von Siliziumsolarzellen werden derzeit zur Reflexionsgradreduzierung nur das alkalische Ätzen für monokristalline und das saure Ätzen für multikristalline Siliziumsolarzellen mit einer optischen Schicht eingesetzt.

2.3.2 Lasertechnische Verfahren

Die Reflexionsgradreduzierung lasererzeugter deterministischer und laserinduzierter quasiperiodischer Mikrostrukturen auf Halbleiteroberflächen wird im Folgenden betrachtet. Die wichtigen Parameter sind hierbei der spektral gemittelte Reflexionsgrad R_g , die Strukturtiefe a und das Aspektverhältnis θ/λ . Zusätzlich zu den Strukturparametern werden aufgrund unterschiedlicher und uneinheitlicher Literaturangaben je nach Quelle die Parameter Solarzellenwirkungsgrad η , unterschiedliche Laserprozessierungsparameter und Prozessatmosphäre sowie anschließende chemische

Prozessierungsschritte angegeben. Der erzielte Reflexionsgrad R_g und einige Wirkungsgrade η der aus den Wafern hergestellten Solarzellen werden in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

Laserprozessierte Gräben auf Halbleiteroberflächen sind vergleichbar mit mechanisch strukturierten Gräben. Je nach Prozessierung lassen sich im Vergleich zu den nicht-laserbasierten Verfahren vergleichbare Reflexionsgrade R_g erreichen. Durch Strukturierung mit Laserstrahlung bei einer Pulsdauer im ns-Bereich und einem Grabenabstand von 50 bis 100 μm , wie in Bild 2.24 a) zu sehen ist, werden spektral gemittelte Reflexionsgrade $R_g = 13.96\%$ erreicht [22, 23]. Auf diese Weise prozessierte mc-Si-Solarzellen weisen einen sehr kleinen Wirkungsgrad $\eta = 0.56\%$ absolut, aufgrund der laserinduzierten Schäden auf der Materialoberfläche, auf [23]. Der Wirkungsgrad η wird bei Entfernen der geschädigten Oberflächenschicht durch eine Schadensätze (KOH^{18} -Lösung) bei identisch prozessierten mc-Si-Wafern um $\Delta\eta = 2.4\%$ absolut größer [22]. Auf diese Weise prozessierte Siliziumwafer sind somit aufgrund des kleinen Wirkungsgrades für die industrielle Photovoltaik nicht geeignet.

Zur Reduzierung des laserinduzierten Oberflächenschadens wird in einem zweistufigen Verfahren mittels Laserstrahlung eine Ätzmaske selektiv und materialschonend von der Siliziumoberfläche abgetragen. Beim anschließenden Ätzen in einer isotropen Ätzlösung, z.B. CP4^{19} , werden die endgültigen Strukturen erzeugt. Eine Strukturform stellen die in Bild 2.24 b) gezeigten Honigwaben-Strukturen dar [40]. Bei einer Strukturtiefe $\theta = 10\ \mu\text{m}$ und einem Aspektverhältnis $\theta/l = 0.4$ wird ein Reflexionsgrad von $R_g = 18\%$ erreicht [40].

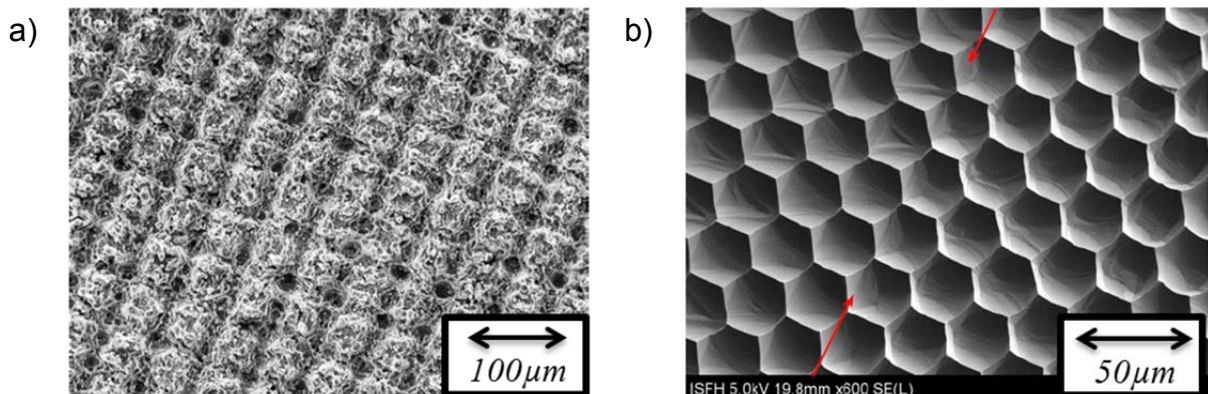


Bild 2.24: a) Mittels Lasergrooving strukturierte multikristalline Siliziumoberfläche, ($R_g = 13.96\%$) [nach 22, 23]; b) Honigwaben-Strukturierung von multikristallinem Silizium mit einer Strukturtiefe von $a = 10\ \mu\text{m}$ ($R_g = 18\%$) [nach 40]

In der Literatur sind im Ansatz Silizium-Solarzellen mit laserinduzierten quasiperiodischen Mikrostrukturen, wie sie in Bild 2.25 zu sehen sind, zur Reflexionsgradverrin-

¹⁸ wässrige Kalilauge bei 20 % Vol.

¹⁹ Salpetersäure HNO_3 (69 % Vol.), Essigsäure CH_3COOH (100 % Vol.) und Flusssäure HF (40 % Vol.) bei einem Volumenverhältnis 6:1:1

gerung untersucht worden. Hierbei sind die Strukturen entweder im Vakuum [41] oder in einer Prozessatmosphäre (SF_6) hergestellt worden [14, 58, 65, 88, 125]. Die meisten Studien befassen sich mit der Reflexionsgradreduzierung von Si $\langle 100 \rangle$. Die dabei erzielten Reflexionsgrade R_g variieren je nach Laserprozessierungsparametern und Prozessatmosphäre zwischen $4\% < R_g < 10\%$ [41, 88, 125] bei Strukturweiten von ca. $\theta = 10\ \mu\text{m}$ [41, 88] und einem Aspektverhältnis $\theta/\lambda = 4$ [41] und $\theta/\lambda = 1.4 - 1.6$ [88]. Aufgrund unterschiedlicher Postprozessierungsstrategien der strukturierten Siliziumwafer sind die erreichten Solarzellenwirkungsgrade η nicht direkt miteinander vergleichbar. Ohne nachfolgende Schadensätze wird ein Wirkungsgrad auf kleinformatischen Siliziumwafern ($\sim 1\ \text{cm}^2$) von $\eta = 2.2\%$ [125], $\eta = 4.5\%$ [65] und mit einer Schadensätze²⁰ und zusätzlicher SiN_x -Schicht zur weiteren Reflexionsgradreduzierung von $\eta = 14.2\%$ beschrieben [88].

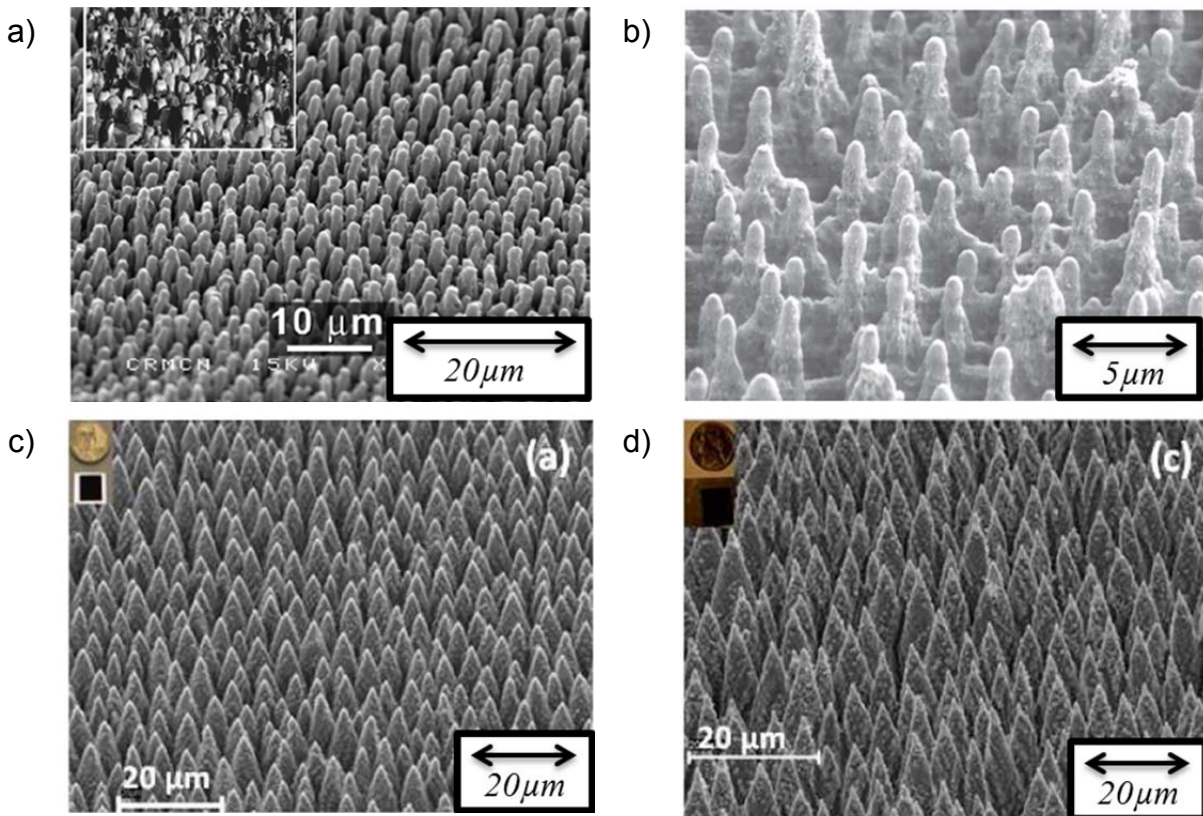


Bild 2.25: Quasiperiodische kegelartige Mikrostrukturen zur Reflexionsgradreduzierung von monokristallinen Siliziumsolarzellen Si $\langle 100 \rangle$; a) $\theta = 10\ \mu\text{m}$ ($R_g = 9\%$) [nach 41]; b) Strukturweite nicht angegeben ($R_g \sim 10\%$) [nach 125]; c) $\theta = 8-10\ \mu\text{m}$ ($R_g \sim 4\%$) [nach 88]; d) multikristallines Silizium mit denselben Prozessparametern wie c strukturiert [nach 88]

Anhand der Angaben in [88] ist die Flächengeschwindigkeit der Laserprozessierung zu $v_a = 0.031\ \text{mm}^2/\text{min}$ abgeschätzt worden. Für eine potentielle industrielle Umsetzung von quasiperiodischen Mikrostrukturen zur Reflexionsgradreduzierung ist eine wesentliche Steigerung der Prozessierungsgeschwindigkeit v_a notwendig. Die laser-

²⁰ isotrope Ätze: HNO_3 , CH_3COOH und HF bei einem Volumenverhältnis 30:10:4

prozessierten Topologien von mono- und multikristallinem Silizium, wie in Bild 2.25 c) und d) dargestellt, unterscheiden sich nur unwesentlich [88].

Tabelle 2.3: Struktur- und Solarzellenparameter bei Laserstrukturierung; in [65] ist der Reflexionsgrad R_g anhand der Fig. 2 abgeschätzt worden

Material	Reflexionsgrad R_g in %	Strukturtiefe θ in μm	Aspektverhältnis θ/λ	Solarzellenwirkungsgrad η in %	Quelle
mc-Si	13,96	-	-	12.6	22, 23
mc-Si	~18	10	0.4	-	40
Si<100>	~10	-	-	2.2	125
Si<100>	9	10	4	-	41
Si<100>	~4	8-10	1.4 – 1.6	14.2	88
Si<100>	(4 – 5)	-	-	4.5	65

2.4 Problemstellung

In der Photovoltaikindustrie sind fortlaufend effizienzsteigernde Produktionsverfahren für die Solarzellenherstellung erforderlich. Hierzu kann die Lasertechnologie entscheidende Beiträge liefern. Einige Solarzellenkonzepte, wie z.B. das Metal-Wrap-Through (MWT)- [16, 77] oder auch das Emitter-Wrap-Through (EWT) [26]-Konzept, erfordern schnelle Laserbearbeitungsverfahren, wie das Laserbohren. Das Ziel beider Solarzellenkonzepte ist die Verschattungsverluste auf der sonnenbestrahlten Oberfläche der Solarzelle zu verringern. Hierbei werden die Kontaktierungsfinger auf die Rückseite verlagert und aktive Zellfläche auf der Vorderseite gewonnen.

Nach einem anderen Ansatz wird der Reflexionsgrad der sonnenbestrahlten Seite durch eine Oberflächenstrukturierung reduziert und somit der Wirkungsgrad gesteigert. Der mittlere Reflexionsgrad von poliertem Silizium im sichtbaren Wellenlängenbereich beträgt dabei ca. 37 %. Derzeit werden in Forschung und Entwicklung und der industriellen Fertigung vielfältige Ansätze zur Reduzierung des Reflexionsgrades verfolgt. Hierzu zählen mechanische, chemische und laserbasierte Verfahren. Im Falle von monokristallinem Silizium kann mittels eines chemischen Ätzprozesses mit einer KOH-Lauge eine reflexionsgradreduzierte pyramidenförmige Textur für die

Kristallrichtung $\langle 100 \rangle$ erzeugt werden. Die Bildung dieser Textur ist stark von der jeweiligen Kristallrichtung abhängig und somit nur bedingt für die Texturierung von multikristallinem Silizium geeignet. Für multikristallines Silizium wird die sogenannte Isotextur, die eine gleichmäßige Textur bei gleichen Struktureigenschaften für alle Kristallrichtungen gewährleistet, standardmäßig verwendet. Der durch eine Isotextur erreichbare minimale Reflexionsgrad ist im Vergleich zur pyramidenförmigen Textur für monokristallines Silizium größer. Somit besteht der Bedarf an einer Prozessierungstechnologie zur Reflexionsgradreduzierung von multikristallinem Silizium, mit der die Strukturgrößen und -abstände steuerbar und nicht auf eine definierte Kristallorientierung beschränkt sind.

In dieser Arbeit wird ein Ansatz zur Reflexionsgradreduzierung verfolgt, indem quasiperiodische μm -skalige kegelartige Strukturen auf der Oberfläche von Halbleitern mittels Laserstrahlung erzeugt werden. Der Wirkungsgrad von Solarzellen wird bei einem kleineren Reflexionsgrad durch die quasiperiodischen Mikrostrukturen auf der Oberfläche vergrößert. Die Topologie ist dadurch gekennzeichnet, dass bei den erzeugten Mikrostrukturen der mittlere Abstand deutlich kleiner als der verwendete Laserfokussdurchmesser ist. Die Topologie mit einer Strukturgröße θ und einem mittlerem Abstand λ wird durch eine geeignete Wahl der Prozessparameter gesteuert. Für die produktionstechnische Umsetzung in der Photovoltaikindustrie wird die Mikrostrukturierung mittels Prozessparallelisierung beschrieben und qualifiziert.

3 Zielsetzung und Vorgehensweise

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, die Bildung laserinduzierter quasiperiodischer Strukturen auf Halbleitern durch ein verbessertes Prozessverständnis zu erklären und zu steuern, um den Reflexionsgrad zu reduzieren und den Wirkungsgrad multikristalliner Silizium-Solarzellen zu vergrößern. Um die Prozesszeiten zur Strukturierung bei industrierelevanten Wafergrößen zu reduzieren, wird die Strukturierung bei parallelisierter Prozessierung beschrieben und quantifiziert.

Die wissenschaftlichen und technologischen Teilziele sind wie folgt definiert:

- Erarbeitung und Erweiterung der Plasmonik zur Beschreibung laserinduzierter periodischer und quasiperiodischer Mikrostrukturen
- Charakterisierung und Steuerung topologischer Strukturgrößen
- Skalierung des Prozesses für eine mögliche industrielle Umsetzung
- reflexionsgradreduzierte bzw. wirkungsgradgesteigerte multikristalline Siliziumsolarmodule mit laserinduzierten quasiperiodischen Mikrostrukturen

Die Bildung laserinduzierter periodischer Mikrostrukturen (Ripples) wird mithilfe der Plasmonik beschrieben. Demgegenüber ist keine zufriedenstellende theoretische Beschreibung quasiperiodischer Mikrostrukturen (perlen- und kegelartige Mikrostrukturen) bekannt. In dieser Arbeit werden die theoretischen Grundlagen der Plasmonik zur Beschreibung laserinduzierter quasiperiodischer Mikrostrukturen erweitert. Mit einem erweiterten Prozessverständnis wird die Bildung laserinduzierter Mikrostrukturen nachzuvollziehen sein, sodass zusätzliche Wechselwirkungsmechanismen und weitere prozess- und systemtechnische Freiheitsgrade bei der Erzeugung der Strukturen identifiziert werden können.

Zum Erreichen der beschriebenen Ziele ist eine systematische Analyse der lasermikrostrukturierten Oberflächen bei verschiedenen Material- und Laserparametern notwendig. Aufgrund der industriellen Bedeutung wird hauptsächlich Silizium untersucht. In weiteren Untersuchungen werden die grundlegenden Beobachtungen an weiteren Halbleitern (GaAs, Ge, ZnO) validiert. Die Topologie, insbesondere der mittlere Abstand, wird mithilfe einer eigens entwickelten Bilderkennung und -verarbeitung bestimmt. Die Prozessfenster werden für die Materialien mit Ziel der Ermittlung von Prozessierungsparametern zur Reduzierung des Reflexionsgrades von Halbleitern charakterisiert. Mithilfe des erweiterten Prozessverständnisses soll die Topologie durch zusätzlich identifizierte Prozessparameter bei der Bildung der laserinduzierten Mikrostrukturen gesteuert werden. Die energetische Prozessierungseffizienz von laserinduzierten Mikrostrukturen soll gesteigert werden.

Die Skalierung des Prozesses soll durch Prozessparallelisierung erfolgen, da die Erzeugung laserinduzierter Mikrostrukturen zum Teil an nicht skalierbare Laserparameter gebunden ist. Hierbei wird der Laserstrahl in parallele Einzelstrahlen aufgeteilt, um mit denselben Laserparametern mehrere Stellen auf dem Wafer gleichzeitig zu

bearbeiten. Die maximale Prozessgeschwindigkeit als Funktion der mittleren Laserleistung wird bei der Prozessparallelisierung geometrisch abgeschätzt.

Anhand ermittelter Reflexionsgrade R_g werden die potentiellen Prozessparameter zur Strukturierung mit dem Ziel der Wirkungsgradsteigerung von multikristallinen Silizium-Solarwafern bestimmt. Die Teilziele und die daraus resultierenden Arbeitsabschnitte sind in Bild 3.1 zusammengefasst.

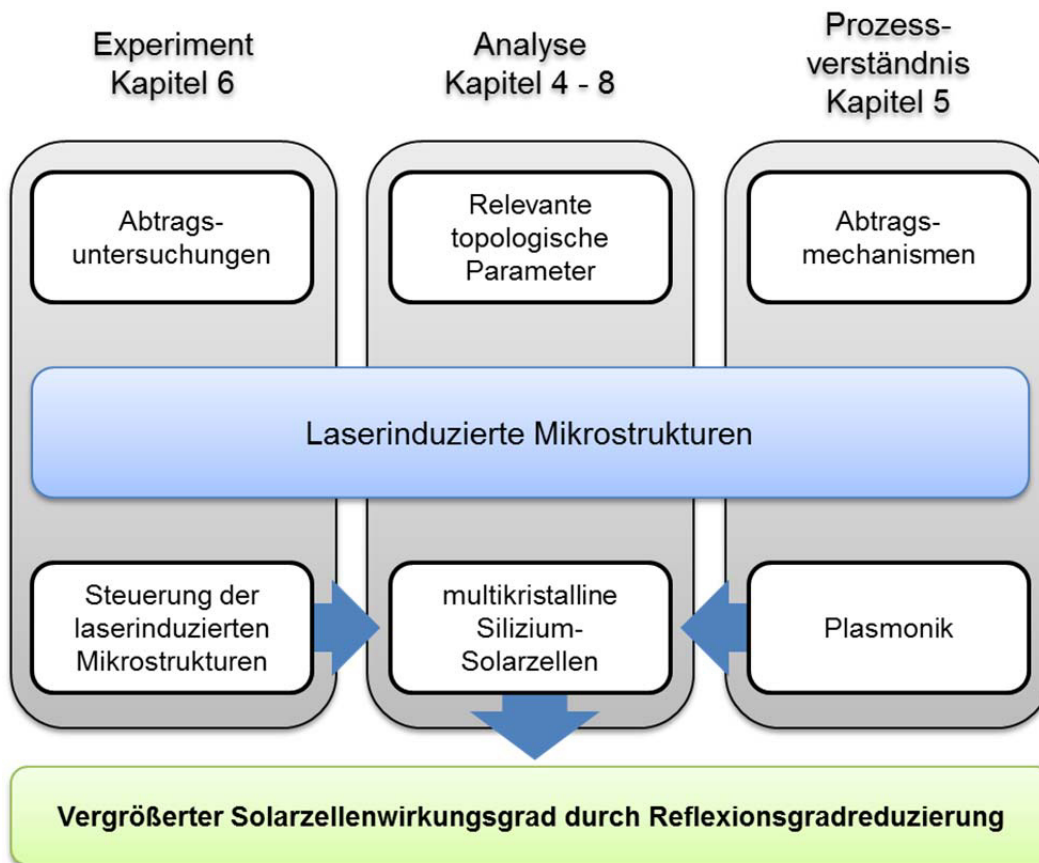


Bild 3.1: Untersuchungen zu laserinduzierten Mikrostrukturen zum Ziel der Reflexionsgradreduzierung; schematische Gliederung dieser Arbeit

Abschließend wird die Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick gegeben, der das weitere Potential der entwickelten Technologie für diverse Anwendungsgebiete, wie z.B. Tribologie, Medizin oder Batterietechnologie aufzeigt.

4 Versuchstechnik und Analyse

Die Erzeugung laserinduzierter Mikrostrukturen auf Oberflächen ist an physikalische Gesetzmäßigkeiten geknüpft, die zum Teil in Kapitel 2 zu dem Stand von Wissenschaft und Technik erläutert worden sind. Eine erweiterte vertiefende Prozessbeschreibung erfolgt in Kapitel 5. In Kapitel 4.1 werden die materialphysikalischen Kennwerte (optische, elektromagnetische und thermische Materialeigenschaften) aufgeführt und kategorisiert, um z.B. den mittleren Abstand kegelartiger Strukturen (siehe hierzu u.a. Kapitel 5) abschätzen zu können.

In Kapitel 4.2 wird die Anlagentechnik, bestehend aus Laserstrahlquelle sowie optischen und elektrischen Komponenten, vorgestellt. Hiermit können bei variablen Prozessparametern unterschiedliche Topologien erzeugt werden. Die Prozessparallelisierung bietet die Möglichkeit, die erzielbare Flächenstrukturierungsgeschwindigkeit v_a zu vergrößern. Die Auswerteverfahren für die topologischen Eigenschaften von laserinduzierten Mikrostrukturen werden in Kapitel 4.3 beschrieben.

Anschließend werden Analyseverfahren zur Qualifizierung der produzierten laserstrukturierten Solarzellen aufgezeigt.

4.1 Materialeigenschaften

Die betrachteten Halbleiter Silizium (Si), Germanium (Ge), Zinkoxid (ZnO) und Galliumarsenid (GaAs) können durch die optischen (Tabelle 4.1), elektrischen (Tabelle 4.2) und thermischen (Tabelle 4.3) Eigenschaften klassifiziert werden.

Die optischen und elektrischen Materialparameter sind eng miteinander verknüpft, z.B. der komplexe Brechungsindex n und die komplexe Permittivität ε und in Folge der Reflexionsgrad R . Die Materialparameter sind eine Funktion verschiedener Einflussgrößen, z.B. der Temperatur T und der elektromagnetischen Feldstärke E_0 , sodass in den Tabellen die Materialparameter bei gleichen Randbedingungen angegeben werden. Diese sind bei einer Raumtemperatur $T = 300$ K, bei der Wellenlänge $\lambda = 515$ nm und ohne extern anliegende elektromagnetische Felder angegeben. Im Falle einiger Materialparameter ist der spezielle Kennwert als Funktion der Temperatur T , der externen elektrischen Feldstärke E_0 oder auch der Wellenlänge λ zu betrachten. Die Kennwerte sind an entsprechenden Stellen in der Arbeit angegeben.

Die optischen Parameter des Halbleiters ZnO sind für eine 800 nm dicke Schicht auf einem Glassubstrat experimentell bestimmt worden.

Mithilfe der in Tabelle 4.1 aufgeführten optischen Eigenschaften wird die Absorption von Laserstrahlung für unterschiedliche Halbleiter abgeschätzt.

Tabelle 4.1: Optische Eigenschaften; Si [39, 70], Ge [70], ZnO spektroskopisch an einer ungeätzten 800 nm dicken Schicht vermessen, GaAs [70]

Material Parameter	Si	Ge	ZnO	GaAs
Brechungsindex n (dimensionslos)	4.22 + i 0.05	4.61 + i 2.46	1.78 + i 0.04	4.33 + i 0.44
opt. Eindringtiefe d_{opt} in nm	820	17	3828	90
Reflexionsgrad R in %	38	50.8	7.9	39.5

Die Auslenkung von Elektronen im Festkörper mit den gegebenen Materialkennwerten, die der Tabelle 4.2 zu entnehmen sind, ist eine Funktion des elektromagnetischen Feldes und bestimmt somit die Topologieparameter, z.B. den mittleren Abstand laserinduzierter periodischer und quasiperiodischer Mikrostrukturen.

Tabelle 4.2: Elektrische Eigenschaften; Si [19, 39, 70, 121], Ge [70, 121], ZnO spektroskopisch an einer ungeätzten 800 nm dicken Schicht vermessen und Elektronenbeweglichkeit μ_{e^-} [101], GaAs [69, 70, 121]

Material Parameter	Si	Ge	ZnO	GaAs
Bandlückenenergie E_g in eV	1.12 indirekt 3.4 direkt	0.66 indirekt	3.3 direkt	1.42 direkt
Permittivität ϵ_r	17.8 + i·0.4	15.2 + i·22.6	3.18 + i·0.04	18.6 + i·3.8
Permeabilität μ_r	$< 4.1 \cdot 10^{-6}$	$< 7.1 \cdot 10^{-5}$	-	Diamagnetisch
Elektronenbeweglichkeit μ_{e^-} in $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0.145	0.39	0.045	0.92

Die in Tabelle 4.3 angegebenen thermischen Eigenschaften determinieren das Ablationsverhalten von Materie bei Bestrahlung mit Laserstrahlung und somit u.a. die Abtragstiefe bei Laserbestrahlung.

Tabelle 4.3: Thermische Eigenschaften; Si [13, 61, 70, 123, 137], Ge [70], ZnO [51], GaAs [70, 100, 121]; *Dissoziationsenthalpie für GaAs, wobei Ga flüssig bleibt und As gasförmig wird.

Material Parameter	Si	Ge	ZnO	GaAs
Wärmeleitfähigkeit λ_T in $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	156	58	23	56
Wärmekapazität c_p in $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	713	320	490	350
Dichte ρ in $kg \cdot m^{-3}$	2329	5323	5680	5317
mol Masse u in $g \cdot mol^{-1}$	28.09	72.63	81.39	144.63
Schmelzenthalpie H_{sch} in $kJ \cdot mol^{-1}$	50.66 @ $T = 1687$ K	36.94 @ $T = 1211$ K	79.11 @ $T = 2248$ K	87.64 @ $T = 1513$ K
Verdampfungsenthalpie H_{ver} in $kJ \cdot mol^{-1}$	384.53 @ $T = 3538$ K	334.00 @ $T = 3106$ K	623.12 @ $T = 2310$ K	164.85*
Ionisationsenthalpie $H_{i,1}$ in $kJ \cdot mol^{-1}$	786.52	762.20	-	-

Im Weiteren sind im Falle von Silizium für die Laserprozessierung mittels zusätzlicher externer elektrischer Felder sowie verändertem optischen Anregen unterschiedliche kristallographische Orientierungen sowie deren Topologien (siehe Tabelle 4.4) bei der Bearbeitung betrachtet worden. Die Ausgangstopologien sind eine polierte Oberfläche (Typ I), eine Oberfläche mit Sägeschäden (Typ III) und eine isotexturierte Oberfläche (Typ II). Diese Topologien weisen unterschiedliche Defektkonzentrationen auf der Oberfläche auf. Bei einer polierten Oberfläche besteht die kleinste und bei einer Sägeschaden-Oberfläche die größte Defektkonzentration. Die Oberflächen-defekte haben einen direkten Einfluss auf die Bildung periodischer Mikrostrukturen [8]. Deren Einfluss auf quasiperiodische Mikrostrukturen ist bis dato nicht geklärt.

Tabelle 4.4: Materialeigenschaften der untersuchten Si-Proben

Material	Typ	Kristallorientierung	Oberfläche	Dotierung
Si	I	mono (<111>)	poliert	P/B
	II	multi	isotexturiert	N/P
	III	multi	Sägeschaden	keine

4.2 Anlagentechnik

Die verwendete Anlagentechnik zum Strukturieren von Oberflächen besteht aus den Teilkomponenten Laserstrahlquelle (Kapitel 4.2.1) sowie optischen und elektrischen Komponenten (Kapitel 4.2.2). Durch Variation der einzelnen Teilkomponenten werden verschiedene Versuchsaufbauten realisiert. In Kapitel 4.2.3 wird die Prozessparallelisierung mithilfe von diffraktiven optischen Elementen zur Prozesszeitreduktion beschrieben.

4.2.1 Laserstrahlquellen

Bei den experimentellen Untersuchungen sind drei Laserstrahlquellen zur Erzeugung von laserinduzierten Mikrostrukturen verwendet worden. Für die Hauptuntersuchungen ist ein Trumpf TruMicro5050 (TruMicro) verwendet worden. Für die Laserstrukturierung mit kleineren Pulszeitabständen t sind zusätzlich zwei weitere ultra-kurzgepulste Laserstrahlquellen, und zwar Lumera Rapid (Rapid) und ein Trumpf MHz-Oszillator (Vorserienprodukt) (TruVor) verwendet worden. In Tabelle 4.5 sind die Laserstrahlquellen in Bezug auf zentrale Parameter vergleichend aufgeführt.

Tabelle 4.5: Laserparameter der verwendeten Laserstrahlquellen

Laserstrahlquelle Parameter	TruMicro [152]	Rapid [145]	TruVor
Wellenlänge λ in nm	1030 / 515 / 343	532	515
Pulsdauer t_p in ps	7	12	0.9
mittl. Leistung $P_{m,max}$ in W	50	~ 3.4	~ 23
max. Pulsenergie $E_{p,max}$ in μ J	125	28	6.5
Repetitionsrate f_{rep} in kHz	≤ 400	50 / 100 mit ≥ 40 ns Burst	3500

Vergleichende Untersuchungen zur Strukturierung von Halbleiteroberflächen sind mit den drei Laserstrahlquellen bei der Laserwellenlänge $\lambda = 515 / 532 \text{ nm}$ und Fluenzen $\Phi < 1 \text{ J/cm}^2$ zur Erzeugung quasiperiodischer Mikrostrukturen durchgeführt worden. Die Laserstrahlquellen unterscheiden sich im Wesentlichen durch die zeitliche Abfolge der Laserpulse (f_{rep} und t_B) bei ansonsten vergleichbaren Laserpulsdauern t_p und somit durch die mögliche Abkühlzeit des Laser-Material-Wechselwirkungsvolumens zwischen den einzelnen Laserpulsen. Bei repetitiver Laserbearbeitung akkumuliert die Wärme zwischen den einzelnen Laserpulsen, was das Abtragsergebnis verändern kann. Das Maß der Wärmeakkumulation wird u.a. durch die Zeit zwischen den Laserpulsen gesteuert. Darüber hinaus klingen die laserinduzierten SPP als Funktion der Zeit ab. Deshalb soll das Abtragsverhalten mit unterschiedlichen Pulszeitabständen untersucht werden.

Bild 4.1 ist zu entnehmen, dass mit den unterschiedlichen Laserstrahlquellen eine große Spannweite zwischen den Laserpulsen $20 \text{ ns} \leq t \leq 1 \text{ ms}$ erzielbar ist.

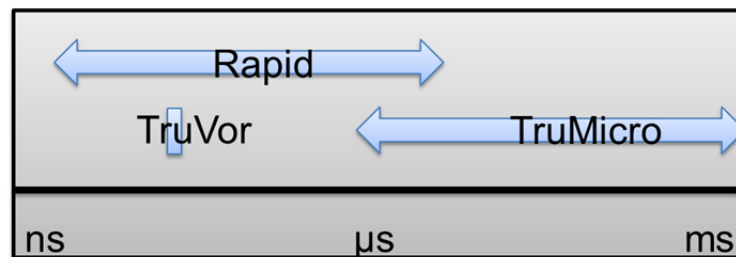


Bild 4.1: Erreichbare zeitliche Spannweite zwischen zwei Laserpulsen ($1/f_{\text{rep}}$ oder t_B) mit den verwendeten Laserstrahlquellen

4.2.2 Versuchsaufbauten

Zur Untersuchung der Laserstrukturierung wurden unterschiedliche Versuchsaufbauten erstellt. Der grundsätzliche Versuchsaufbau besteht aus einer Laserstrahlquelle, der Strahlführung (Strahlablenkung durch dielektrische Spiegel) und einem galvanometrischen Scannersystem [150] mit Fokussieroptik [z.B. 143]. Je nach Untersuchungsziel kann der Versuchsaufbau durch weitere optische als auch elektrische Komponenten erweitert werden (siehe Bild 4.2). Das Prozessierungsergebnis wird durch unterschiedliche Bestrahlungsparameter und/oder andere elektrische Umgebungsparameter verändert. Der galvanometrische Scanner wird durch eine externe Ansteuerung kontrolliert.

Mithilfe der optischen Komponenten wird die Intensitätsverteilung im Strahlfokus verändert. Der Fokusbereich wird durch den Rohstrahldurchmesser (Variation durch Strahlaufweitung) [149] als auch die Fokussieroptik (unterschiedliche Brennweiten) festgelegt [z.B. 143, 148].

Die Intensitätsverteilung ist mittels eines Primes MicrospotMonitors™ vermessen worden. Im Falle einer gaußförmigen Intensitätsverteilung wird der Fokusbereich d_{fok} bei $1/e^2$ angegeben. Eine exemplarische Strahlkaustik für den verwendeten

Versuchsaufbau der Laserstrahlquelle TruMicro ist mit dem f-theta-Objektiv JENar™ 255-532-233 und einem Strahlaufler [149] in Bild 4.3 dargestellt.

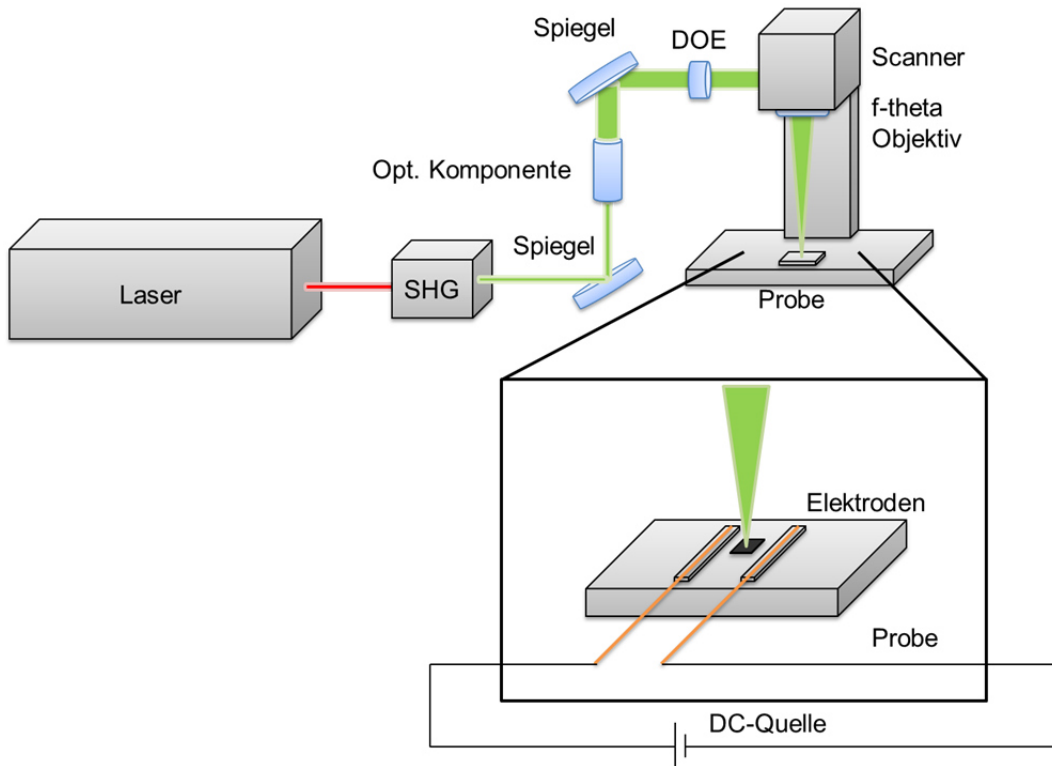


Bild 4.2: Versuchsaufbau mit optionalen optischen und elektrischen Teilkomponenten zur Abtragsmodifikation

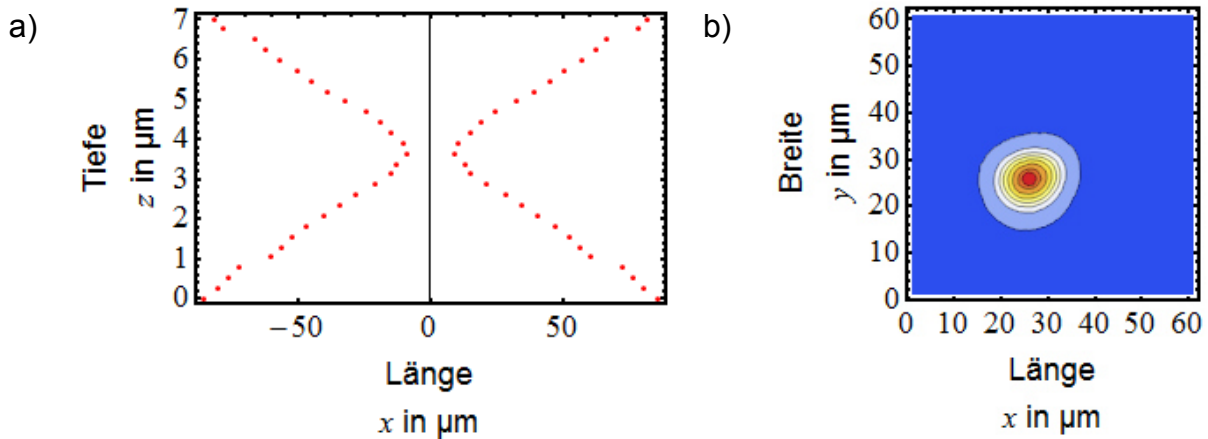


Bild 4.3: a) Strahlkaustik der Laserstrahlquelle TruMicro mit f-theta-Objektiv JENar™ 255-532-233 und einem Rohstrahldurchmesser von ca. 11 mm; b) Intensitätsverteilung in der Fokusposition $d_{\text{fok},1/e^2} = 20 \mu\text{m}$

Mithilfe elektrischer Komponenten wird durch Anlegen eines externen elektrischen Feldes das Laserstrukturierungsergebnis verändert. Hierfür wird, wie in Bild 4.4 zu sehen ist, eine Konstant-Strom-Spannungsquelle [142] über eine Anschlussleitung und Silberelektroden [147] mit der Werkstückoberfläche kontaktiert. Ein Kondensator bildet sich auf der Oberfläche des Halbleiters zwischen den Elektroden aus, da Halb-

leiter über eine kleinere elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu Metallen verfügen. Die Elektroden werden mit einem Abstand $d_{el} = 3 \text{ mm}$ durch ein manuelles Druckverfahren auf der Werkstückoberfläche aufgebracht. Bei der Laserprozessierung werden besonders die Extremfälle „Laserpolarisation senkrecht zu externer E-Feld-Richtung“ und „Laserpolarisation parallel zu externer E-Feld-Richtung“ unterschieden, was in Bild 4.4 dargestellt ist. Der Winkel zwischen Scanrichtung und externer elektrischer Feldrichtung wird im Weiteren als Feldwinkel ω bezeichnet.

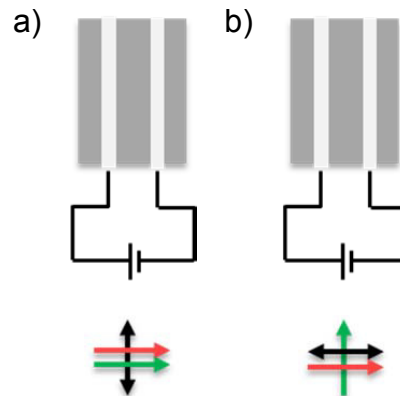


Bild 4.4: Mittels Silberelektroden kontaktierter Siliziumwafer; das elektrische Feld wird durch eine Konstant-Strom-Spannungsquelle induziert, siehe hierzu Bild 4.2; Pfeile deuten die Richtung einer Prozessgröße an, Laserpolarisation (schwarz), Richtung des externen E-Feldes (rot), Scanrichtung des Laserstrahls (grün); a) Laserpolarisation senkrecht zu ext. E-Feld-Richtung; b) Laserpolarisation parallel zu ext. E-Feld-Richtung

Zur Untersuchung der Strukturierung bei kleinen zeitlichen Abständen zwischen zwei Laserpulsen werden die Strahlquellen Rapid und TruVor verwendet. Sowohl der zeitliche Abstand als auch die Energieverteilung der Pulse im Burstmodus sind mittels einer Photodiode²¹ für den Rapid erfasst worden [151]. Das mithilfe eines Oszilloskops aufgezeichnete Messsignal für einen Burstzeitabstand $t_B = 20 \text{ ns}$ ist in Bild 4.5 dargestellt. Das Pulsenergieverhältnis zwischen dem ersten und dem zweiten Burstpuls beträgt ungefähr 10:7.

²¹ Das Messsignal ist anhand der Streustrahlung des Laserstrahls an einer matten weißen Oberfläche erfasst worden.

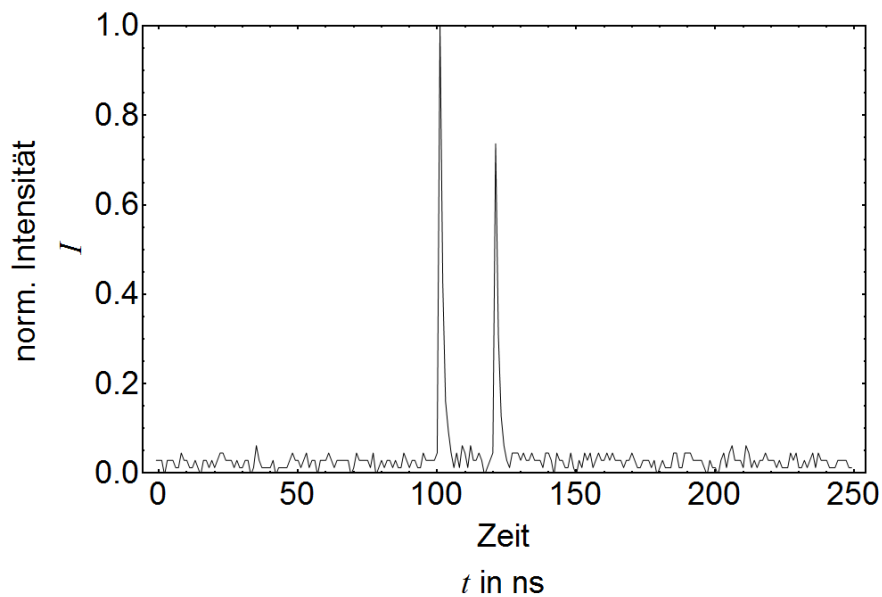


Bild 4.5: Normierte Intensität einer Photodiode bei einem Burstlaserpuls bestehend aus zwei Pulsen; Größenverhältnis ca. 10:7 bei $t_B = 20$ ns

4.2.3 Prozessparallelisierung

Für die Prozessierung von großformatigen Siliziumwafern (5-inch) werden diffraktive optische Elemente (DOE) zur Strahlteilung eingesetzt. Eine signifikante Reduktion der Laserprozessierungszeit t_{proc} wird durch die Bearbeitung mit mehreren parallelen Einzelstrahlen ermöglicht. Hierdurch wird ein größerer Prozentanteil der verfügbaren mittleren Leistung der Laserstrahlquelle TruMicro genutzt. Für die Prozessierung von Solarzellen ist standardmäßig ein 1x7 Strahlteilungs-DOE [144: MS-107-Q-x-A] verwendet worden. Der Abstand der einzelnen Teilspots beträgt $d_{\text{dist}} = 687 \mu\text{m}$ bei einer Gesamtbreite über die sieben Teilspots von $w_{\text{DOE}} = 4.81$ mm.

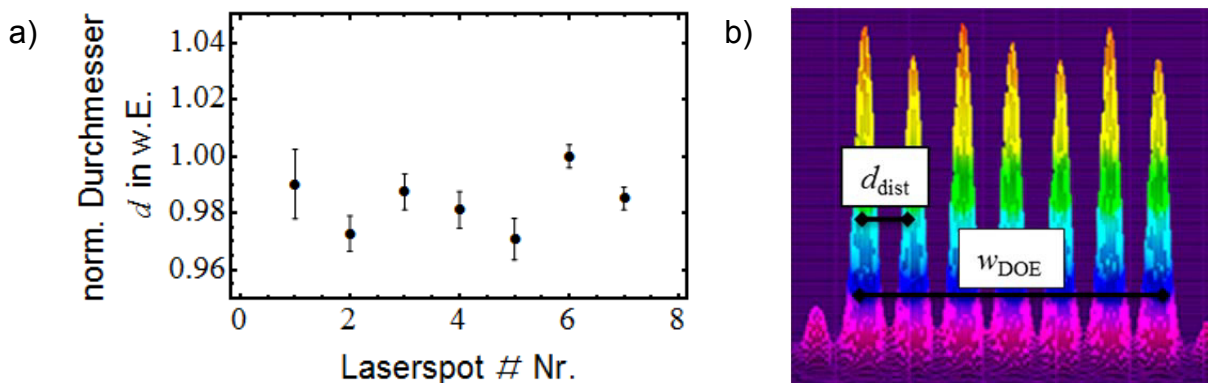


Bild 4.6: a) Normalisierter punktförmiger Abtragsdurchmesser von SiN_x auf einem Siliziumwafer [105] bei Strahlteilung mit einem 1x7 Strahlteilungs-DOE, optisch mittels Mikroskop vermessen; b) Intensitätsverteilung in der Fokusebene bei Strahlauflteilung mittels eines 1x7 DOE's (Spiricon LBA™)

Anhand von Dünnschichtpunktabträgen (SiN_x) [105] und Kaustikmessungen ist der Unterschied der DOE-Einzelspots zu $< 4\%$ bestimmt worden, was in Bild 4.6 veran-

schaulich ist. Die Gesamteffizienz dieses DOE's, d.h. die Pulsenergie in den sieben Teilspots im Verhältnis zur eingestrahlten Pulsenergie beträgt 75 % [144].

Die Anordnung der Einzelspots wird orthogonal zur Waferkante angeordnet. Mithilfe dieser Technik ist es möglich, die gesamte Prozessierungszeit t_{ges} signifikant zu reduzieren [108]. Hierbei ist die Reduktion der Laserprozessierungszeit proportional zu der Anzahl der verwendeten Teilspots N_{DOE} , wie in Anhang 10.5 skizziert, und der mittleren Laserleistung P_m . Die gesamte Prozessierungszeit t_{ges} kann unter Berücksichtigung der Laserprozessierungszeit geometrisch abgeschätzt werden

$$t_{\text{proc}} = \frac{N_{\text{ppp},v} \cdot N_{\text{ppp}} \cdot A_{\text{Wafer}}}{A_{\text{sp}} \cdot f_{\text{rep}} \cdot N_{\text{DOE}}} \quad (49)$$

und der Positionierzeit für einen quadratischen Wafer

$$t_{\text{down}} = \frac{\sqrt{A_{\text{Wafer}} \cdot y_d^2}}{v_j}, \quad (50)$$

wobei gilt $t_{\text{ges}} = t_{\text{proc}} + t_{\text{down}}$. Die notwendige Laserleistung skaliert linear mit

$$P_m = \Phi \cdot A_{\text{sp}} \cdot f_{\text{rep}} \cdot N_{\text{DOE}}. \quad (51)$$

4.3 Analyse

Die Analyse der hergestellten Topologien ist von entscheidender Bedeutung für die Qualifizierung und Quantifizierung quasiperiodischer Strukturen für potentielle Anwendungen. Die Reflexionsgradreduzierung von Oberflächen mittels laserinduzierter Mikrostrukturen ist eine Funktion der Mikrostrukturform sowie dem Abstand zwischen den Strukturen λ und der Strukturhöhe θ . In Kapitel 4.3.1 werden die verwendeten Analysetechniken zur Beschreibung der Topologie, d.h. der geometrischen Eigenschaften, detailliert erläutert. Im dem darauffolgenden Kapitel 4.3.2 werden die charakterisierten Parameter der Solarzellen vorgestellt. Diese bestimmen die elektrischen und optischen Eigenschaften der Solarzelle, z.B. Kurzschlussstromdichte J_{sc} und Reflexionsgrad R . Durch Bestimmung des wellenlängenabhängigen Reflexionsgrades von Halbleiteroberflächen werden die geometrischen mit den optischen Eigenschaften der Materialoberfläche korreliert.

4.3.1 Qualifizierung von strukturierten Oberflächen

Die strukturierten Oberflächen werden anhand der makro- und mikroskaligen Topologie qualifiziert und quantifiziert. In Kapitel 4.3.1.1 wird die Auswertung der mikroskaligen Qualifizierung der vorliegenden Mikrostruktur und deren Topologieparameter, z.B. der Strukturabstand λ , beschrieben. Die makroskalige Qualifizierung wird in Kapitel 4.3.1.2 erläutert. Hierbei wird die Auswertung zum gemittelten Grauwert und die des über einen größeren geometrischen Messfleck bestimmten wellenlängenabhängigen Reflexionsgrads R veranschaulicht.

4.3.1.1 Mikromaßstab

Die mikroskalige Topologie wird aufgrund der erzielbaren Strukturgrößen vom nm- bis μm -Bereich mittels der Rasterelektronenmikroskopie (REM) und der optischen Mikroskopie ausgewertet. Wegen der großen Tiefenschärfe geben REM-Bilder dem Betrachter einen plastischen Eindruck der erzielten Topologie. Daher kann mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie nur unter erhöhtem Aufwand die Bestimmung der Topologieparameter Strukturhöhe θ oder Strukturabstand λ erfolgen.

Die optische Mikroskopie verfügt demgegenüber über eine kleinere optische Tiefenschärfe, sodass nur bestimmte Bereiche der Abbildung scharf abgebildet sind. Die Vermessung der Topologie ist bei gegebener Wellenlänge und moderaten Aspektverhältnissen (θ/λ) im Vergleich zur Tiefenschärfe bis zu einer Genauigkeit von wenigen 100 nm möglich. Die Strukturhöhe θ wird durch wechselseitiges Scharfstellen der obersten Strukturspitzen und des Strukturgrundes bestimmt, da diese eine nahezu gleichmäßige Höhe aufweisen. In einer mikroskopischen Aufnahme ist eine große Menge quasiperiodischer Mikrostrukturen aufgrund des kleinen Abstandes zwischen den Strukturen erfasst. Die manuelle Bestimmung der einzelnen Abstände ist dadurch äußerst aufwendig. Somit erfolgt die Bestimmung des Strukturabstandes λ mittels bildverarbeitender Techniken. Im Falle großer Strukturunterschiede, z.B. bei Ripples und kegelartigen Strukturen, werden unterschiedliche Bildverarbeitungsparameter z.B. zur Datenfilterung und Analyse verwendet.

Die Analyse der Mikroskopiebilder gelingt mit einer in Tabelle 4.6 aufgeführten Prozedur aus Bildverarbeitung, -auswertung und -interpretation. Hierbei werden, wie in Tabelle 4.6-A1 zu sehen ist, die Strukturspitzen in den graustufenkonvertierten Bildern scharf und die tiefergelegenen Bereiche unscharf abgebildet. Die unscharfen Bereiche werden durch Fouriertransformation und einen Bandpass gefiltert. Die jeweiligen Teilschritte A2 und A3 sind der Tabelle 4.6 zu entnehmen. Mittels einer in A5 der Tabelle 4.6 veranschaulichten Kantendetektion der in Tabelle 4.6-A4 rücktransformierten Abbildung wird das Histogramm der Strukturabstände ermittelt. Dies ist in Teil B1 der Tabelle 4.6 zu sehen. Der Strukturabstand wird mittels des geometrischen Abstandes zweier benachbarter weißer Pixel (vgl. Tabelle 4.6-A5) bestimmt.

Durch eine Anpassung der Bandpasscharakteristika ist die Bestimmung des mittleren Strukturabstandes λ (in Tabelle 4.6-C1 grün markiert) der in Bild 4.7 dargestellten Topologien möglich. Die Bandpasscharakteristika werden zur Auswertung einer bestimmten Topologie, z.B. quasiperiodische Strukturen, nicht verändert. Die Streubreite²² (in Tabelle 4.6-C1 blau markiert) des ermittelten Strukturabstandes $\Delta\lambda$ wird bei $1-1/e^2$ (ca. 86.5 %) des lokalen Maximalwertes, d.h. Counts, bei dem mittleren Abstand λ bestimmt. Die Streubreite periodischer Strukturen (z.B. Ripples) ist klein. Demgegenüber ist die Streubreite $\Delta\lambda$ quasiperiodischer Mikrostrukturen wesentlich

²² Die Streubreite $\Delta\lambda$ ist ein Maß für die Streuung des mittleren Abstandes λ um den Mittelwert und beschreibt somit das Maß der Quasiperiodizität.

größer. Typische optische Mikroskopiebilder sowie vergleichbare Strukturen im REM sind in Bild 4.7 dargestellt.

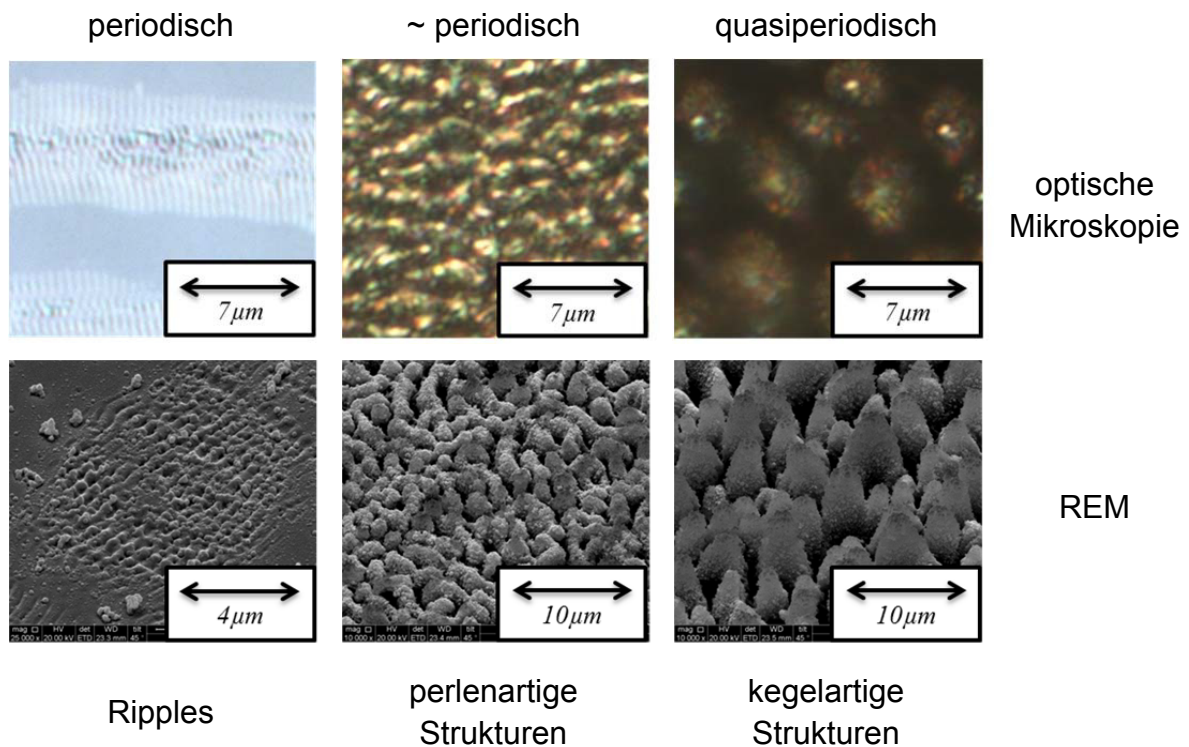


Bild 4.7: Mikroskopiebilder von Ripples, perlen- und kegelartigen Strukturen

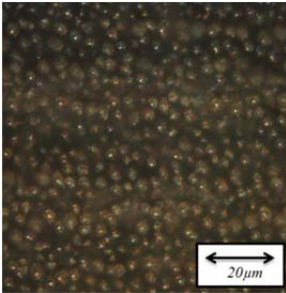
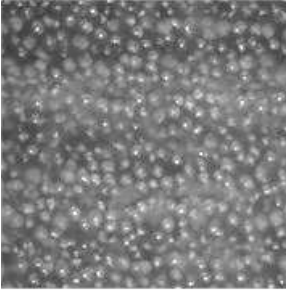
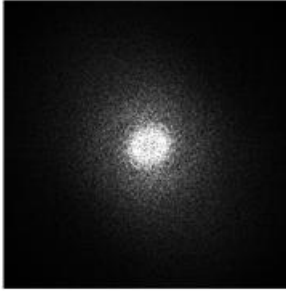
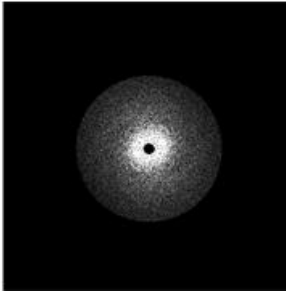
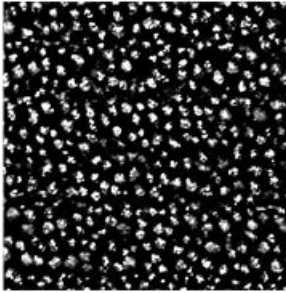
Das Histogramm als Funktion eines Prozessparameters, z.B. der Fluenz Φ , wird als Integral Ψ


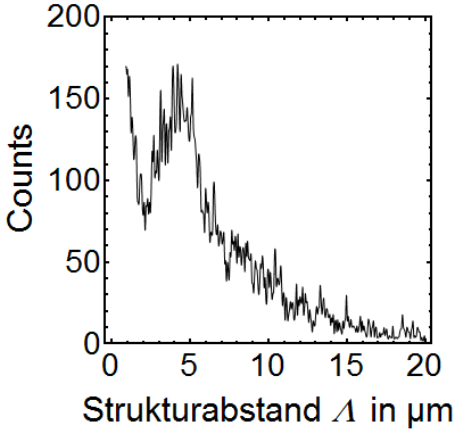
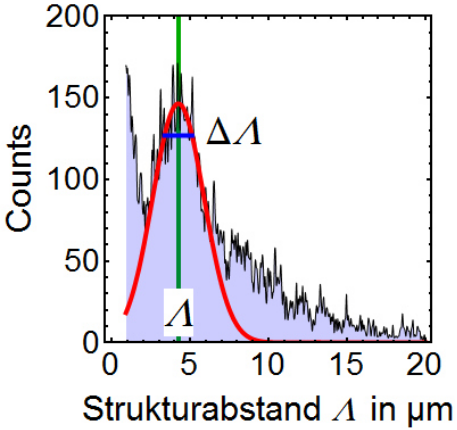
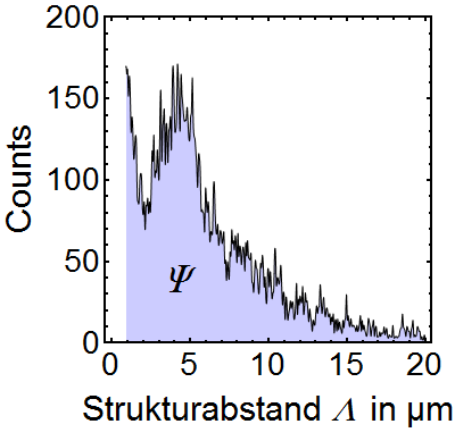
$$\Psi = \int \Lambda(\Phi) d\Lambda \tag{52}$$

dargestellt. Dieses in Tabelle 4.6-C2 dargestellte Integral Ψ , im Folgenden als Abstandsfunktional²³ bezeichnet, beschreibt die Änderung der Topologie als Funktion eines Prozessparameters und beantwortet somit auch die Frage, ob quasiperiodische Strukturen erzeugt und/oder modifiziert werden können. Große Abstandsfunktionale Ψ beschreiben eine Topologie mit einem kleinen Strukturabstand Λ und kleine Abstandsfunktionale Ψ eine Topologie mit einem großen Strukturabstand Λ . Somit ist das Abstandsfunktional Ψ ein Maß für die Strukturdichte laserinduzierter Mikrostrukturen. Im Folgenden werden die entwickelten Bildverarbeitungstechniken für die Bestimmung des Strukturabstandes Λ für Ripples, Perlen und Kegel anhand von optischen Mikroskopiebildern aufgezeigt. Generell muss zwischen Ripples und perlen- bzw. kegelartigen Strukturen aufgrund der unterschiedlichen periodischen bzw. quasiperiodischen Verteilung der Strukturen unterschieden werden.

²³ In der Mathematik beschreibt ein Funktional eine Abbildung von z.B. Funktionen auf eine skalare Größe; hier ist es die Fläche unter der Histogrammkurve.

Tabelle 4.6: Prozedur zur Bestimmung der Strukturabstände λ am Beispiel kegeler-tiger Strukturen

Prozedur	Teilschritte		Ergebnis
Rohbild	A0	Laden und Speichern	
Bild- verarbeitung	A1	Graustufen- konvertierung	
	A2	Fourier- transformation	
	A3	Bandpassfilter	
	A4	inverse Fourier- transformation	

	A5	Kantendetektion	
Bild- auswertung	B1	Verteilung der Abstände	
Bild- interpretation	C1	Bestimmung des Abstandes	
	C2	Abstand- funktional	

4.3.1.2 Makromaßstab

Die großflächige Bewertung der laserinduzierten Mikrostrukturen erfolgt durch die Spektrometrie [146]. Hiermit wird der spektrale Reflexionsgrades R bestimmt. Die Messdauer zur Bestimmung des spektralen Reflexionsgrades R ist abhängig vom untersuchten Wellenlängenbereich und dessen Messauflösung. Typische Messzeiten liegen im Bereich mehrerer Minuten pro Probe und Parameterpaarung, d.h. der Durchsatz der quantitativen Messung ist sehr klein. Aufgrund des Messinstruments [146] dürfen die Proben zudem eine Mindestgröße von $2 \times 2 \text{ cm}^2$ nicht unterschreiten. Dadurch wird die Laserprozessierungszeit unterschiedlicher Parameterkombinationen unnötig vergrößert.

Die qualitative Bewertung der mikrostrukturierten Oberflächen ist durch die Bestimmung des Grauwertes durch bildgebende Photometrie möglich. Das Messverfahren hat das Potential zur automatisierten Vermessung von Proben durch gleichzeitige Aufnahme ganzer Parameterfelder bei einem großen qualitativen Messdurchsatz. Die Messmethodencharakteristika sind in Tabelle 4.7 aufgeführt. Die Vorteile beider Messmethoden – quantitativer und großer Messdurchsatz – können in einem hybriden Messansatz kombiniert werden. Hierbei werden die qualitativen Messwerte der Photometrie mit dem quantitativen Messwert des spektralen Reflexionsgrades mittels einer Übertragungsfunktion referenziert. Die Gesamtmessdauer wird somit für alle Parameterfelder auf ein Minimum reduziert, da wenige Referenzproben quantitativ durch Spektrometrie und alle verbleibenden qualitativ durch Photometrie vermessen werden. Durch den hybriden Messansatz kann somit auf spektral gemittelte Reflexionsgrade R_g sowie spektral gemittelte Reflexionsgrade R_λ bei einer bestimmten Wellenlänge λ bei kleinen Messzeiten geschlossen werden.

Tabelle 4.7: Verwendete Messmethoden zur Bestimmung des Reflexionsgrades R

Messmethode	Güte	Messdurchsatz
Spektrometrie	quantitativ	klein
Photometrie	qualitativ	groß
hybrider Ansatz	pseudo-quantitativ	groß

In der Makroanalyse wird keine Bilderverarbeitung durchgeführt. Die Analyseprozedur ist in Tabelle 4.8 zusammengefasst.

Tabelle 4.8: Prozedur zur Bestimmung des Reflexionsgrades R von mikrostrukturierten Oberflächen

Prozedur	Teilschritte		Ergebnis
Bildauswertung	D1	Spektrometrie an Referenzproben	spektraler Reflexionsgrad der strukturierten Referenzproben
	D2	Photometrie	Grauwertbestimmung (GSV) der Versuchssamples und der Referenzproben
Bildinterpretation	E1	Normieren auf Referenzproben (hybrider Ansatz)	referenzierter spektral gemittelter Reflexionsgrad der Parameterfelder

Unterschiedliche Topologien sind auf Referenzproben zur Normierung der photometrisch erfassten Proben erzeugt worden. Der resultierende spektral gemittelte Reflexionsgrad R_g^{24} liegt, wie an der Primärmessung in Bild 4.8 dargestellt, im Bereich zwischen $6.88 \% \leq R_g \leq 38.75 \%$. Die Grauwerte (GSV) sind durch bildgebende Photometrie mittels einer CCD-Kamera ermittelt worden, wobei $GSV = 1$ weiß und $GSV = 0$ schwarz ist.

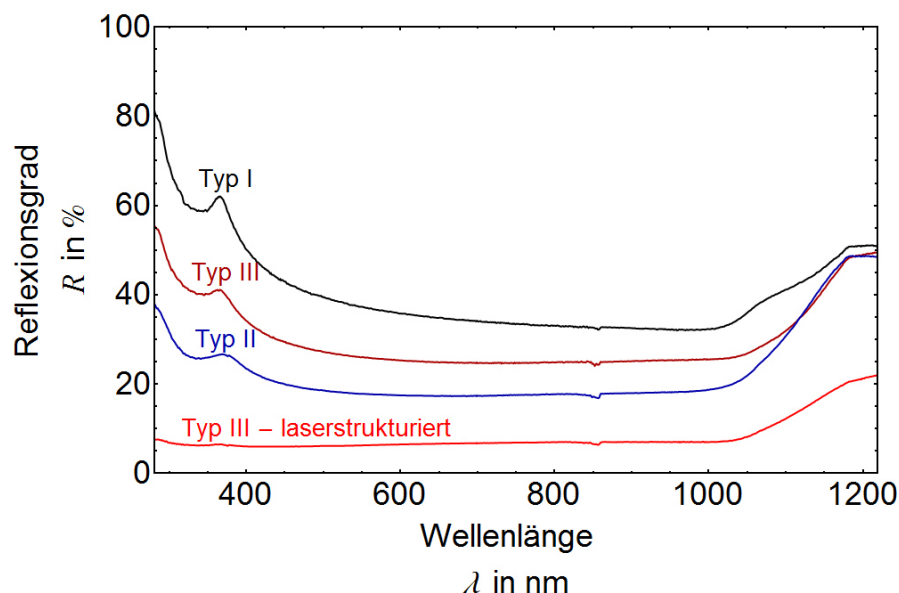


Bild 4.8: Reflexionsgrad R von Silizium mit unterschiedlichen Topologien; spektral gemittelter Reflexionsgrad²³: Typ I $R_g = 38.75 \%$; Typ II $R_g = 19.82 \%$; Typ III $R_g = 27.98 \%$; Typ III laserstrukturiert $R_g = 6.88 \%$, siehe Kapitel 7.2

²⁴ Der spektral gemittelte Reflexionsgrad R_g ist im Wellenlängenbereich $\lambda = 300 - 1100 \text{ nm}$ bestimmt worden.

4.3.2 Charakterisierung von Solarzellen

Der Wirkungsgrad η laserstrukturierter Silizium-Solarzellen ist mithilfe eines Standard-Sonnensimulators nach Norm IEC 60904-3 [15] ermittelt worden. Weiter wurden Solarzellenkennwerte, wie z.B. die Kurzschlussstromdichte J_{sc} , die Leerlaufspannung U_{oc} und der Füllfaktor FF , bestimmt. Der gemittelte Reflexionsgrad R_g , d.h. die absorbierte Strahlungsintensität und der daraus resultierende Photostrom I_{ph} , ist ein Maß für die Kurzschlussstromdichte J_{sc} , wie in Gleichung 38 aufgezeigt.

Zusätzlich ist die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger τ_{eff} ein Maß des laserinduzierten Kristallgitterschadens. Der laserinduzierte Schaden wird durch eine isotrope Ätzung von der Oberfläche entfernt. Für eine effiziente Solarzelle sind große Lebensdauern, d.h. mehrere 100 μs , anzustreben. Die Minoritätslebensdauern τ_{eff} sind mit einem μ -PCD bestimmt worden. Hierbei wird der Abfall der Photoleitfähigkeit der untersuchten Stelle mittels Mikrowellenstrahlung detektiert und auf die Minoritätslebensdauer gefolgert. Die Solarzellenparameter sind beim Projektpartner [Schott Solar AG] ermittelt worden.

5 Modellhafte Beschreibung laserinduzierter Mikrostrukturen

Wie in Kapitel 2.1.5 ausgeführt, sind in unterschiedlichen experimentellen Studien zum Laserabtragen nahezu periodische und quasiperiodische Mikrostrukturen auf diversen Materialien bereits beobachtet worden. In einigen Vorarbeiten konnte die Bildung von laserinduzierten Ripples mithilfe eines plasmonischen Modells mit hinreichender Sicherheit erklärt werden [z.B. 8, 25, 117]. Bei größeren Laserfluenzen werden sowohl perlen- als auch kegelartige Strukturen beobachtet [z.B. 14, 18, 87]. Für deren Beschreibung sind in der Literatur u.a. Modelle vorgeschlagen worden, die in der Schmelzbaddynamik die Ursache für die Ausbildung der Strukturen sehen [z.B. 17, 21]. Eine einheitliche physikalische Erklärung für die Bildung der drei laserinduzierten Strukturformen - Ripples, perlen- und kegelartige Strukturen - ist allerdings nicht bekannt.

Ein möglicher, über das plasmonische Modell hinausgehender Beschreibungsansatz hinsichtlich der Entstehung laserinduzierter Mikrostrukturen wird in Kapitel 5.1 vorgestellt und in 5.2 präzisiert. Anschließend wird in Kapitel 5.3 ein Resümee dieser theoretischen Betrachtungen im Hinblick auf die Laser-Mikrostrukturierung von periodischen und quasiperiodischen Strukturen gezogen.

5.1 Modellansatz

Zur Beschreibung der Entstehung von laserinduzierten Mikrostrukturen wird eine veränderte Intensitätsverteilung während und nach dem absorbierten Laserpuls in einer dünnen Oberflächenschicht bei einer eingestrahnten, z.B. Gauß'schen Intensitätsverteilung angenommen. Aufgrund dieser veränderten Intensitätsverteilung in der dünnen Oberflächenschicht kann ein veränderter laserinduzierter Abtrag erfolgen. Die veränderte Intensitätsverteilung ist als Folge eines veränderten elektromagnetischen Feldes aufgrund von elektrodynamischen Prozessen, z.B. elektrische Momente und plasmonische Effekte, in der Oberflächenschicht zu sehen, wie es im Grundlagenteil in Kapitel 2.1.5.2 andiskutiert worden ist. Das bedeutet, dass die absorbierte Laserintensitätsverteilung, bzw. das elektromagnetische Feld durch das Material der dünnen Oberflächenschicht - hier ist das Material der Modulator - verändert wird. Dabei können die Amplitude, die räumliche und zeitliche Frequenz und die Phase des elektromagnetischen Feldes in der dünnen Oberflächenschicht im Vergleich zur Laserstrahlung und je nach Laserparametern moduliert sein. In der Literatur [8, 36] wird damit vergleichbar durch die Plasmonik die Ausbildung der Ripples beschrieben. Eine Übertragung dieser Beschreibungsweise auf quasiperiodische perlen- und kegelartige Mikrostrukturen fehlt literaturseitig.

In diesem Modell gilt somit die Grundannahme, dass die eingestrahlte Laserintensitätsverteilung I_{Laser} unter Berücksichtigung der Energieerhaltung nicht der Intensitätsverteilung der absorbierten Strahlung an der Oberfläche $z = 0$ des Materials I_{Mat} entspricht. Folglich gilt

$$I_{Mat} \neq (1 - R) \cdot I_{Laser} . \quad (53)$$

Dabei ist aufgrund der Energieerhaltung die Pulsspitzenleistung $P_s = \int I \cdot dA$ der Laserstrahlung und des im Material absorbierten und modulierten elektromagnetischen Feldes bzw. dessen Pulsspitzenleistung für gleiche Wechselwirkungszeiten bis auf den reflektierten Anteil gleich und ergibt

$$\int I_{Mat} dA = \frac{1}{1 - R} \cdot \int I_{Laser} dA . \quad (54)$$

Dieser Beschreibungsansatz eines Laserabtrages, der nicht nur durch die Laserintensitätsverteilung bestimmt wird, kann ein Abtragsmodell bieten, das eine zweite, durch das Material als Modulator veränderte Intensitätsverteilung berücksichtigt. Eine Modulation der Intensitätsverteilung im Material kann durch induzierte elektrische Momente bei großen freien Elektronendichten hervorgerufen werden. Diese werden durch Laserstrahlung an Defektstellen an der Materialoberfläche ähnlich zur Dipolcharakteristik, wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, angeregt. Weiter können Oberflächenplasmonen (SPP) an einer Grenzfläche die absorbierte Intensitätsverteilung verändern, worauf in Kapitel 2.1.3 bereits eingegangen worden ist. Die Beschreibung von periodisch oszillierenden elektrischen Momenten (u.a. Dipolmomente) und deren Emission elektromagnetischer Strahlung ist Stand der Technik und kann Lehrbüchern zum Elektromagnetismus entnommen werden. Die Plasmonentheorie wird in [94, 98] dargelegt.

In der Plasmonik wird die Ausbreitung elektromagnetischer Strahlung als Quasiteilchen an der Grenzfläche zweier Materialien, z.B. Luft als Dielektrikum und Aluminium als Metall, beschrieben. Aufgrund der unterschiedlich stark besetzten Leitungsbänder hat das Dielektrikum eine kleine und das Metall eine große freie Elektronendichte. Im Plasmonenmodell wird die große freie Elektronendichte eines Materials im Vergleich zu einer kleinen freien Elektronendichte eines Dielektrikums als Plasma angesehen [98]. Ein dichtes Elektronenplasma im Leitungsband ist in Metallen immer vorhanden und kann in einem Halbleiter oder Dielektrikum durch Laserbestrahlung im Zuge der Multiphotonenabsorption oder auch Avalanche-Ionisation [54, 71, 130] durch Übergang von Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband induziert werden. Die Laserbestrahlung des Materials vergrößert je nach freier Elektronendichte im Leitungsband die Temperatur im Laser-Material-Wechselwirkungsbereich und führt bei Überschreitung der Verdampfungstemperatur zur thermischen Ablation des Materials. Da die thermische Ablation vom Material infolge eines Laserpulses erst nach wenigen Nanosekunden einsetzt [11] und die Laserstrahlung die im Laser-Material-Wechselwirkungsvolumen vorhanden Atome ionisiert, liegt auch das Plasma aus freien Elektronen in diesem Zeitbereich in einer großen Dichte vor. Dieses dichte, laserinduzierte Plasma aus freien Elektronen in der dünnen Oberflächenschicht wird durch das elektromagnetische Feld der Laserstrahlung während der Bestrahlung zum Schwingen angeregt, d.h. eine elektromagnetische Welle, resp. ein Surface-Plasmon-Polariton (SPP) breitet sich an der Materialoberfläche räumlich über eine

gewisse Zeitspanne aus. Anschließend klingt das SPP zeitlich verzögert zum Laserpuls in Abhängigkeit der Materialparameter ab, worauf bereits in Kapitel 2.1.3 hingewiesen wurde. Durch die Änderung der absorbierten Intensitätsverteilung durch das SPP an der Materialoberfläche wird der Lasermaterialabtrag dahingehend verändert, dass schlussendlich der Materialabtrag nicht der Intensitätsverteilung der Laserstrahlung entspricht. Dieser Sachverhalt wird in Bild 2.10 illustriert. Wie in Kapitel 2.1.4 ausgeführt, klingt anschließend die Temperatur im Wechselwirkungsbereich durch Wärmediffusion ab. Weitere materialspezifische Prozesse, wie die Oxidation, können in Abhängigkeit der Laserparameter induziert werden.

Auf Grundlage dieses oben ausgeführten Modellansatzes werden im nächsten Kapitel die für die Bildung von Mikrostrukturen relevanten Prozessgrößen, wie z.B. die Laserfluenz, identifiziert bzw. präzisiert.

5.2 Plasmonisch-thermische Laser-Material-Wechselwirkung

In dem folgenden Unterkapitel wird auf die Entstehung laserinduzierter Mikrostrukturen mit einer Strukturgröße, die kleiner als der Laser-Material-Wechselwirkungsbereich ist, eingegangen. Die Strukturentstehung wird dabei in drei Schritten beschrieben. In Kapitel 5.2.1 wird die Entstehung von ersten einzelnen Ripplezügen und der Übergang zu vielen parallel ausgerichteten Ripples, die mithilfe der in Kapitel 2.1.3 behandelten Plasmonik beschrieben werden können, erläutert. Die Abtragsabschätzung auf Basis einer thermodynamischen Energiebilanz wird in Kapitel 5.2.2 beschrieben. Die hieraus resultierende Abschätzung zum mittleren Abstand laserinduzierter quasiperiodischer Strukturen in Kapitel 5.2.3 schließt die Beschreibung ab.

Aufgrund der unterschiedlichen Materialparameter können bei identischen Laserparametern nicht auf allen Materialien dieselben Mikrostrukturen beobachtet werden. In Tabelle 5.1 werden die in dieser Arbeit beobachteten laserinduzierten Mikrostrukturen auf Halbleiteroberflächen zur Klassifizierung der modellhaften Beschreibung zusammenfassend aufgeführt.

Tabelle 5.1: Laserinduzierte Mikrostrukturen bei unterschiedlichen Halbleitern; nach der jeweiligen Größe von links nach rechts geordnet; X = beobachtet, O = nicht beobachtet, (X) = treten nicht immer auf

Material	H-Ripples	Ripples	Perlen	Kegel
ZnO	X	X	O	O
Si	O	X	X	X
Ge	O	X	X	X
GaAs	O	X	X	(X)

5.2.1 Plasmonische Keimphase

Ein reales Kristallgitter beinhaltet Kristalldefekte jedweder Art. Diese weisen eine im Vergleich zur Umgebung lokal vergrößerte Ladungsträgerdichte – in der Regel eine Elektronendichte – auf. Bei Einwirkung eines elektromagnetischen Feldes auf Ladungsträger, z.B. durch Laserstrahlung, wirkt die mit Gleichung 11 beschriebene Lorentzkraft und lenkt somit N Elektronen

$$N \cdot (m_{e^-} \cdot \frac{d^2 \vec{x}(t)}{dt^2} + m_{e^-} \cdot \beta \cdot \frac{d\vec{x}(t)}{dt} + m_{e^-} \cdot \omega_0^2 \cdot \vec{x}(t)) = -N \cdot e \cdot (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (55)$$

aus. Bei Laserintensitäten unterhalb der Abtragsschwelle erfolgt die Schwingung der N Elektronen um die Atomrümpfe harmonisch und oberhalb der Abtragsschwelle anharmonisch. Im Falle des Materialabtrages geht die Auslenkung gegen unendlich. Die korrespondierenden positiven und negativen Ladungsschwerpunkte sind aufgrund der Schwingung zueinander verschoben. Hierdurch kann ein oszillierendes elektrisches Moment, wie z.B. das mit Gleichung 12 beschriebene Dipolmoment, induziert werden und somit zu einer in Gleichung 14 ausgedrückten abgestrahlten Leistungsdichte des Dipols führen. Aufgrund der abgestrahlten Leistungsdichte des elektrischen Moments oszilliert die Elektronendichteverteilung an der Materialoberfläche. Dies kann zur Bildung einer stehenden elektromagnetischen Welle, resp. einer periodischen Intensitätsverteilung an der Materialoberfläche führen. Für die Überlagerung der zwei Intensitätsverteilungen (zeitlich gemittelte Intensitätsverteilung der elektrischen Momente $\langle \vec{S}_D \rangle$ und die Intensitätsverteilung der Laserstrahlung $\langle \vec{S}_L \rangle$) an der Materialoberfläche gilt

$$\int I_{\text{Mat}} dA = \langle \vec{S}_L \rangle \cdot \langle \vec{S}_D \rangle \quad (56)$$

und

$$\int I_{\text{Laser}} dA = \frac{\Phi}{t_p} \quad (57)$$

Die jeweilige Überlagerung der zwei Intensitätsverteilungen zur Beschreibung der Abtragstopologie ist eine Funktion der induzierten elektrischen Momente \vec{p}_{ind} und somit der lokalen Laser- und Materialparameter in der Laser-Material-Wechselwirkungszone.

Eine berechnete normierte Intensitätsverteilung für $\langle \vec{S}_L \rangle$ und $\langle \vec{S}_D \rangle$ ist für unterschiedliche Defektpositionen bei gaußförmiger Laserintensitätsverteilung und einer beispielhaften dipolartigen Intensitätsverteilung mit dem Betrag des Wellenzahlvektors $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ in Bild 5.1 rechts dargestellt. In Bild 5.1 a) befindet sich der Defekt nahezu in der Mitte der Laser-Material-Wechselwirkungszone und in Bild 5.1 b) am Rand. Die Laser-Material-Wechselwirkungszone d_{lmi} wird als eine Funktion des Fokusbereichs

$$\Phi = \Phi_{\text{thr}} \cdot \text{Exp}[4 \cdot d_{\text{Imi}}^2 / d_{\text{fok}}^2] \quad (58)$$

beschrieben. Entsprechend der Überlagerung der zwei Intensitätsverteilungen erfolgt der Materialabtrag und es werden, wie in den REM-Aufnahmen in Bild 5.1 dargestellt, erste Ripples erzeugt. Diese Art der Ripples wird im Folgenden als Keimripples bezeichnet.

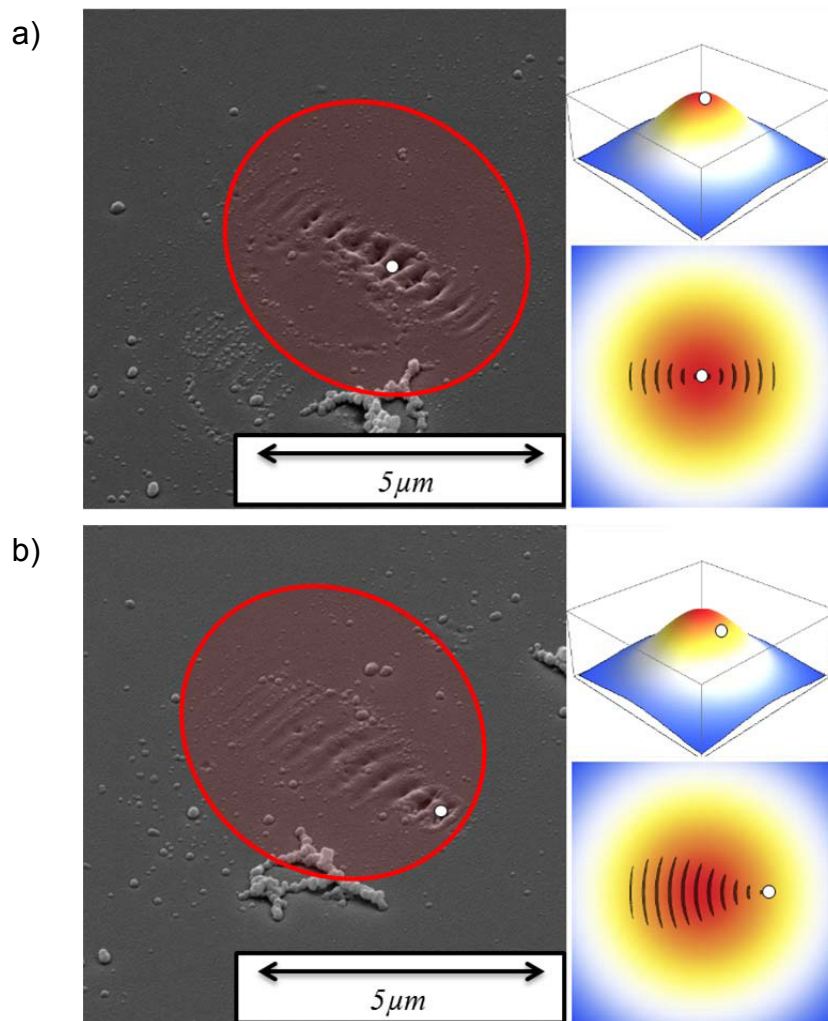


Bild 5.1: Ausprägung von Keimripples an einer Defektstelle (weißer Punkt); a) Defekt in der Mitte des Wechselwirkungsbereichs; b) Defekt am Rand des Wechselwirkungsbereichs; links) REM-Aufnahmen mit rotem Marker des Laser-Material-Wechselwirkungsbereichs d_{Imi} , rechts) normierte Intensitätsverteilungen für $\langle \bar{s}_L \rangle$ und $\langle \bar{s}_D \rangle$; Abtragsbilder für Silizium, $d_{\text{fok}} = 20 \mu\text{m}$, Fluenzabtragsschwelle $\Phi_{\text{thr}} = 0.07 \text{ J/cm}^2$

Die Defektkonzentration des lasergeschädigten Kristallgitters im Bereich der Keimripples wird durch die laserinduzierte Abtragstopologie bestimmt. Im Bereich des größten Abtrages - dem Abtragsboden der Keimripples - ist die Defektkonzentration größer als im nicht abgetragenen Bereich. Im Bereich mit großer Defektkonzentration, d.h. im Abtragsboden der Keimripples, werden bei darauffolgenden Laserpulsen bevorzugt neue elektrische Momente erzeugt. Durch kohärente Überlagerung vieler,

durch einzelne Laserpulse erzeugter Keimripples und deren Wirkung auf die Elektronendichteverteilung, werden stehende Wellen kohärent zu den Keimripples induziert. Hierdurch bildet sich schließlich die charakteristische Abtragstopologie mit Ripplemuster aus, wie sie in Bild 5.2 zu sehen ist. Diese Überlagerung beschreibt theoretisch den Übergang der Keim- in die Kohärenzphase der Ripple-Entstehung, die durch ebene elektromagnetische Wellen beschrieben werden können, worauf in den Grundlagen der Plasmonik in Kapitel 2.1.3 bereits eingegangen worden ist.

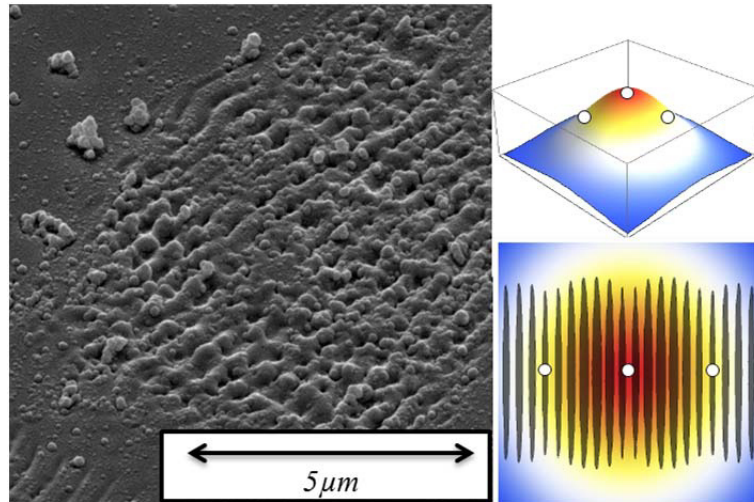


Bild 5.2: Kohärente laserinduzierte Ripples bei mehreren Defektstellen (weißer Punkt); links) REM-Aufnahme, rechts) normierte Intensitätsverteilungen für $\langle \vec{S}_L \rangle$ und $\langle \vec{S}_D \rangle$

5.2.2 Thermodynamische Abschätzung der Laserabtragtiefe

Der Prozess des Laserabtrags kann mittels thermischer Modelle quantitativ angenähert beschrieben werden. Die etablierten Temperaturmodelle zur Beschreibung des Laserabtrags bei unterschiedlichen Zeitskalen geben den Abtrag größtenteils richtig wieder. Das Simulationsergebnis ist entscheidend von den Rand- und Nebenbedingungen abhängig. Mithilfe diverser Vereinfachungen durch Rand- und Nebenbedingungen ist es möglich, den Abtrag mit geringem rechnerischem Aufwand enthalpiebasiert abzuschätzen.

Der laserinduzierte Abtragsprozess stellt einen irreversiblen Prozess eines offenen thermodynamischen Systems dar. Die Zustandsgleichung zur Beschreibung dieses Abtragsprozesses wird durch die Enthalpie H , die innere Energie U und die Volumenarbeit $p \cdot V$ wie folgt wiedergegeben:

$$H = U + p \cdot V . \quad (59)$$

Die Gleichungen 59 - 62 sind grundlegender Natur in der Thermodynamik, können aber auch [70] entnommen werden. Das totale Differential dieser Zustandsgleichung zur Beschreibung der differentiellen Änderung des Systems ist durch

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp \quad (60)$$

mit der Änderung der inneren Energie

$$dU = \delta Q + \delta j \cdot \delta t + \delta W + \delta W_{\text{rest}} \quad (61)$$

gegeben. Die Terme $\delta j \cdot \delta t$, δW und δW_{rest} stellen Energiewerte für Verlustwärme unterschiedlicher Quellen, z.B. den Wärmestrom und endo-, exotherme Kristallumwandlungen, in der Energiebilanz dar. Die Enthalpie H , die innere Energie U und die Volumenarbeit $p \cdot V$ in Gleichung 59 und 60 sind Zustandsgrößen, d.h. deren energetischer Wert ist nur eine Funktion des Anfangs- und Endzustandes. Im Gegensatz dazu sind die definierenden Größen der differentiellen inneren Energie in Gleichung 61 Prozessgrößen, d.h. der energetische Wert ist eine Funktion des Prozesspfades. Zur Herleitung der Abtragsgleichung in dieser Arbeit werden sowohl die Volumenarbeit als auch die weiteren Arbeitsformen vernachlässigt und es gilt

$$dH = \delta Q + \delta j \cdot \delta t. \quad (62)$$

Unter Vernachlässigung der Zeitabhängigkeit der Ablation kann ein Abtrag mit thermodynamischen Zustandsgrößen mit folgenden abgeleiteten Gleichungen abgeschätzt werden. Die folgenden Teilergebnisse (Gleichungen 63 – 66 und Bild 5.3) sind vorab in [110] veröffentlicht worden. Die vereinfachte Zustandsgleichung folgt für ein bestimmtes Volumenelement mit

$$\frac{dH}{dV} = \frac{\delta Q}{\delta V}. \quad (63)$$

Im Ausgangszustand ist dem System keine Energie zugeführt worden, d.h. $\frac{\delta Q}{\delta V} = 0$.

Im Endzustand ist die innere Energie durch die eingebrachte volumetrische Energiedichte der absorbierten Laserstrahlung größer, d.h. $\frac{\delta Q}{\delta V} > 0$. Die Änderung der volumetrischen Enthalpiedichte ist gleich der absorbierten Energiedichte der Laserstrahlung und wird wie folgt ausgedrückt:

$$\frac{dH}{dV} = \frac{\Phi}{a_p + d}. \quad (64)$$

Die Energieeindringtiefe $a_p + d$ charakterisiert mit a_p die Ablationstiefe pro Laserpuls und mit d eine zusammenfassende und vereinfachende Größe zur Beschreibung unterschiedlichster Prozessgrößen, wie z.B. die der Wärmeeindringtiefe d_{th} .

Die in Gleichung 61 beschriebene Änderung der inneren Energie dU/dV entspricht sowohl der Zunahme der Wärmekapazität als auch der Summe der Phasenübergangsenthalpien $\sum H_{\text{ph}}^V$:

$$\frac{\delta Q}{\delta V} = \rho \cdot \int c_p(T) dT + \sum H_{\text{ph}}^V \equiv H_{\Delta}^V. \quad (65)$$

Die Werte für die Wärmekapazität c_p können z.B. für Silizium dem Bild 10.1 und für die Phasenübergangsenthalpien der Tabelle 4.3 entnommen werden. Die korrespon-

dierende Abtragstiefe a_p als Funktion der Laser- und Materialparameter ist aus den Gleichungen 63 – 65 zu Gleichung 66 zusammengefasst und wird in Bild 5.3 grafisch veranschaulicht.

$$a_p = \frac{\Phi}{H_{\Delta}^V} - d \quad (66)$$

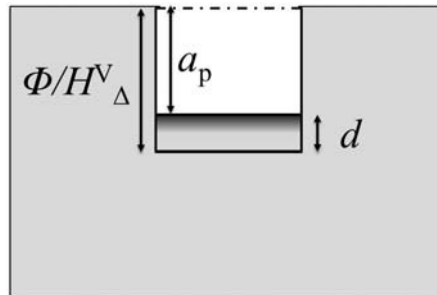


Bild 5.3: Abtragstiefe pro Puls a_p als Funktion des Verhältnisses Φ/H_{Δ}^V als maximale Abtragstiefe pro Puls und d (alle Enthalpieverluste zusammenfassend); Bild entnommen aus [110]

Für die untersuchten Halbleiter sind mit den Materialkennwerten aus Tabelle 4.3 unterschiedliche theoretische Abtragstiefen als Funktion der Laserfluenz in Bild 5.4 bestimmt worden. Für GaAs ist die Kurve dargestellt, bei der As gasförmig wird und Ga flüssig bleibt.

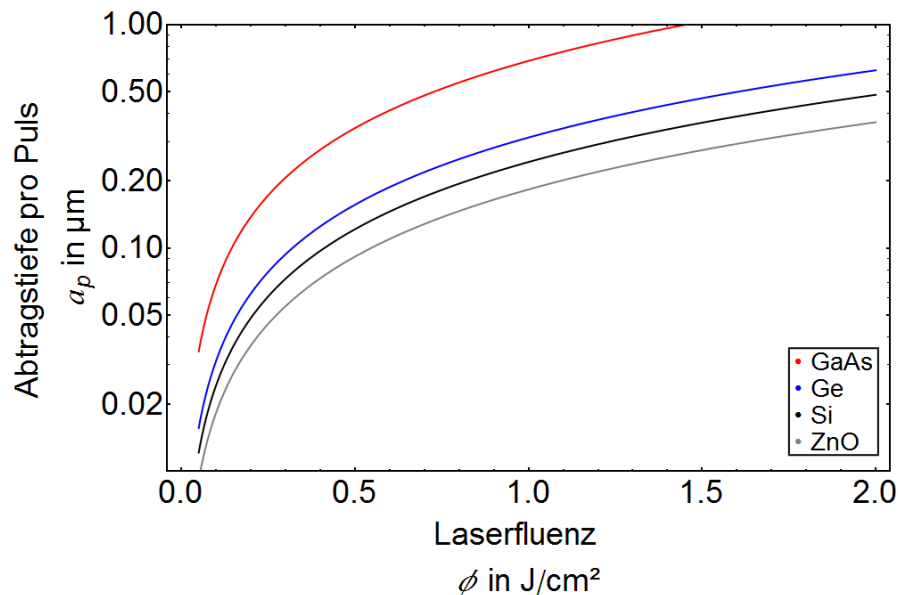


Bild 5.4: Berechnete Abtragskurven für unterschiedliche Halbleiter nach den Gleichungen 65 und 66 bei $d = 0$ und den Materialparametern aus Tabelle 4.3

5.2.3 Plasmonische Abschätzung des mittleren Strukturabstandes

Bei unterschiedlichen Bestrahlungsverhältnissen werden sowohl periodische als auch quasiperiodische Strukturen beobachtet. Periodische Strukturen, d.h. Ripples, sind bei der Abtragsschwelle bzw. der Schwellfluenz Φ_{thr} zu beobachten. Bei der

Laserbearbeitung mit einem Mehrfachen der Schwellfluenz Φ_{thr} bilden sich – wie in Kapitel 2.1.5 dargelegt – zuerst perlen- und anschließend kegelartige Strukturen aus. Diese verschiedenen Strukturen können als Überlagerung unterschiedlicher stehender elektromagnetischer Wellen mit unterschiedlichen Wellenzahlvektoren \vec{k} interpretiert werden. Im Falle der Ripples stehen die Wellenzahlvektoren \vec{k} nahezu parallel zueinander. Die Beispiele in Bild 5.5 unten zeigen, dass im Falle der perlen- und kegelartigen Strukturen mindestens zwei Wellenzahlvektoren \vec{k}_1 und \vec{k}_2 der SPP in einem festen großen Winkel zueinander stehen.

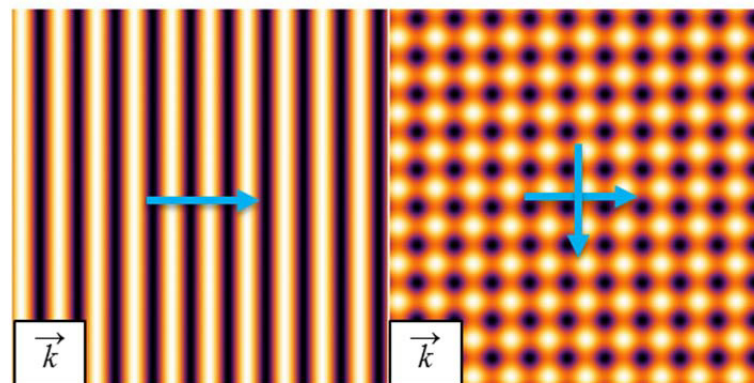


Bild 5.5: Auf Basis der Gleichungen 15 und 17 berechnete Darstellung der elektrischen Feldstärke E_0 bei unterschiedlichen Wellenzahlvektoren \vec{k} (blaue Pfeile)

Die genaue Ausrichtung der Ausbreitungsvektoren ist dabei eine Funktion unterschiedlicher Material- und Laserparameter. Im Idealfall bilden mindestens zwei ebene Wellen eine streng periodische gekreuzte Feldverteilung. Für reale Materialien mit technischen Oberflächen sind die Störstellen, an denen die ebenen elektromagnetischen Wellen ausgelöst werden, stochastisch verteilt, was auch zu einer stochastischen Ausrichtung der Wellenzahlvektoren führt. Als Folge dessen werden quasiperiodische Feldverteilungen und somit quasiperiodische Mikrostrukturen durch Ablation induziert.

Daraus folgt, dass quasiperiodische kegelartige Strukturen aus nahezu periodischen Strukturen (Ripples) bei größeren Laser-Material-Wechselwirkungsbereichen und somit bei größeren Laserfluenszen Φ hervorgehen. Ausführlich beschrieben wird dieser Zusammenhang in nachfolgendem Kapitel 5.2.3.1. Eine Evaluierung anhand quasiperiodischer kegelartiger Strukturen ist auch am Beispiel der Laserprozessierung mit unterschiedlichen Fokusdurchmessern d_{fok} möglich, worauf in Kapitel 6.3.1 im Detail eingegangen wird. In Kapitel 5.2.3.2 wird ein möglicher zusätzlicher Einfluss externer elektromagnetischer Felder während der Laserprozessierung aufgezeigt.

5.2.3.1 Laterale Propagationslänge als Funktion der Laserfluenz

Der komplexe Wellenzahlvektor \vec{k}_x bestimmt die laterale Propagationslänge L_i der Plasmonen mithilfe der Gleichungen 19 und 25. Die laterale Propagationslänge L_i ist ein Maß für den mittleren Abstand λ der entstehenden Strukturen. Der Imaginäranteil der dielektrischen Konstante ε_p'' in Gleichung 19 ist durch

$$\varepsilon_p'' = 2n' \cdot n'' \quad [19] \quad (67)$$

mit dem Real- und Imaginärteil (Extinktion) des Brechungsindex n gegeben. Die Extinktion n'' ist ein Maß für die Absorption elektromagnetischer Strahlung und kann mit

$$n'' = \frac{c_0}{\omega} \frac{\alpha}{2} \quad (68)$$

ausgedrückt werden, wobei α den Absorptionskoeffizienten beschreibt. Der Abfall der Intensität auf $1/e$ des Oberflächenwertes wird als optische Eindringtiefe d_{opt} beschrieben. Das folgende Teilergebnis (Gleichung 69) ist vorab sinngemäß in [92] veröffentlicht worden. Bei der Ablation von Materie wird ein wesentlicher Teil der eingebrachten Energie im Absorptionsvolumen bei einer Ablationstiefe a_p eingebracht, sodass die optische Eindringtiefe $d_{\text{opt}} = 1/\alpha$ durch die Ablationstiefe $a_p(\Phi)$ in Gleichung 68 ersetzt werden kann. Der imaginäre Wellenzahlvektor in x-Richtung k_x'' aus Gleichung 19 folgt im Falle der Ablation mit den Permittivitäten des Dielektrikums ε_d und des Plasmas ε_p zu

$$k_x'' = \frac{n'}{a_p(\Phi)} \left(\frac{\varepsilon_p' \cdot \varepsilon_d'}{\varepsilon_p' + \varepsilon_d'} \right)^{3/2} \frac{1}{2(\varepsilon_p')^2} \quad (69)$$

Mithilfe der Gleichung 25 und 69 kann die Größenordnung des mittleren Abstandes der Mikrostrukturen λ abgeschätzt werden. In Bild 5.6 ist die laterale Propagationslänge $L_{i,x}$ bei $1/e$ im Vergleich zum Fokaldurchmesser d_{fok} (grüne durchgezogene Linie) für die untersuchten Halbleiter abgebildet. Für die Funktion der Abtragskurve der Halbleiter sind die berechneten Abtragstiefen (siehe Gleichung 66) aus Bild 5.4 gewählt worden. Die Bildung der quasiperiodischen Mikrostrukturen ist im Laser-Material-Wechselwirkungsbereich begrenzt und wird in erster Näherung durch den Fokaldurchmesser der Laserstrahlung bei $1/e^2$ bestimmt. Aufgrund der in Tabelle 4.3 aufgeführten unterschiedlichen Verdampfungsenthalpien weist GaAs (schwarz) die größte laterale Propagationslänge L_i und ZnO (grau) die kleinste auf. Si (rot) und Ge (blau) weisen dazu im Vergleich ähnliche laterale Propagationslängen L_i auf.

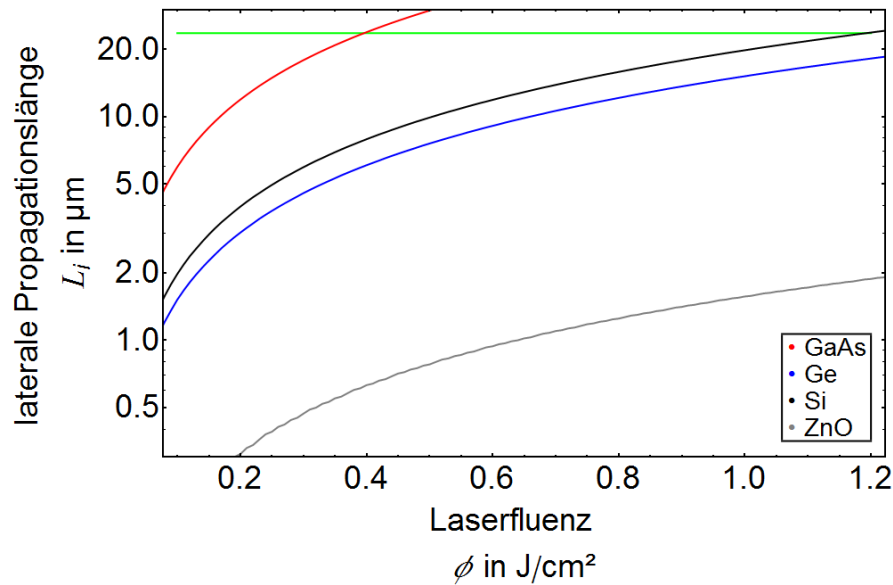


Bild 5.6: Laterale Ausbreitung der SPP L_i als Funktion der Laserfluenz Φ , bestimmt nach den berechneten Abtragskurven für die untersuchten Halbleiter aus Bild 5.4; der Fokusbereich (grün) entspricht $d_{\text{fok}} = 23.6 \mu\text{m}$

5.2.3.2 Zeitliche Abhängigkeiten der SPP und externe elektrische Felder

Der mittlere Abstand der Mikrostrukturen λ als Messgröße für die laterale Propagationslänge L_i wird durch die Gruppendifftgeschwindigkeit v_D der Elektronen e^- limitiert, die eine Funktion der elektrischen Feldstärke E_0 ist, wie in Bild 5.7 und Gleichung 28 veranschaulicht. Im Falle großer Feldstärken nähert sich die Driftgeschwindigkeit asymptotisch einem Grenzwert an, bei Si ca. $v_D \approx 10^5 \text{ m/s}$.

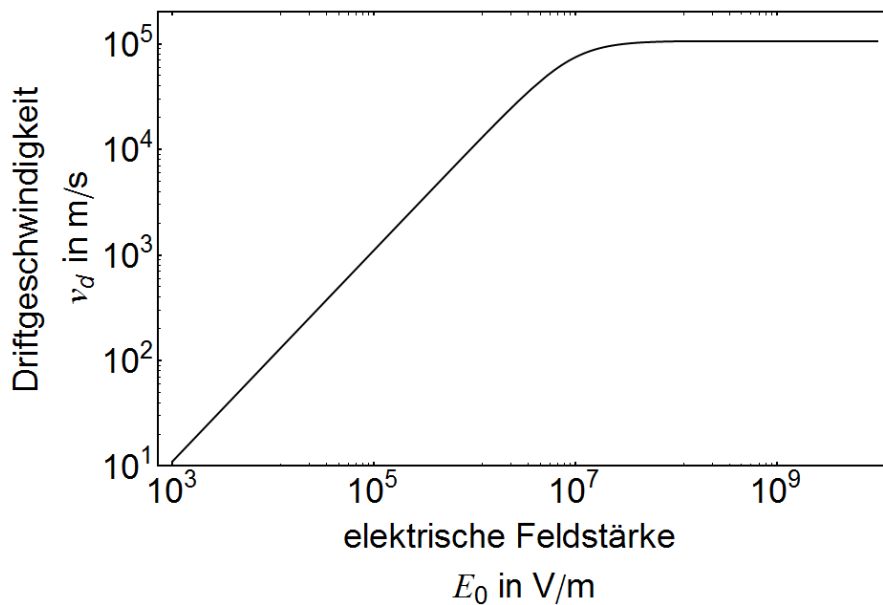


Bild 5.7: e^- -Driftgeschwindigkeit v_D als Funktion der elektrischen Feldstärke E_0 ; Si [59]

Die Abklingdauer τ_i eines SPP resultiert für Silizium nach Gleichung 27 in der Größenordnung weniger hundert Femtosekunden und ist somit kleiner als die Pulsdauer t_p der drei verwendeten Laserstrahlquellen (siehe Tabelle 4.5). Bei diesen größeren Pulsdauern t_p bzw. der jeweiligen Laser-Material-Wechselwirkungsdauern²⁵ t_{eff} werden kontinuierlich SPP angeregt. Für einen gaußförmigen zeitlichen Pulsverlauf folgt die Laser-Material-Wechselwirkungsdauer t_{eff} (Herleitung im Anhang; Kapitel 10.6) zu

$$t_{\text{eff}} = t_p \sqrt{\ln[\Phi_0 / \Phi_{\text{thr}}] \cdot \ln[2]^{-1}} . \quad (70)$$

Bei der Laserbearbeitung wird eine effektive Abklingdauer der SPP $\tau_{i,\text{eff}}$ definiert. Diese ist ein Maß für die zeitliche Strukturentstehung der periodischen und quasiperiodischen Mikrostrukturen. Die effektive Abklingdauer $\tau_{i,\text{eff}}$ wird durch Gleichsetzen der äquivalenten Ausdrücke in den Gleichungen 25 und 26 zu

$$\tau_{i,\text{eff}} = (2 \cdot k_x \cdot v_D)^{-1} \quad (71)$$

bestimmt und ist in Bild 5.8 für Silizium mithilfe der Gleichungen 69 und 71 mit den Materialdaten aus [59] (Herleitung im Anhang; Kapitel 10.6) ermittelt worden. Hierbei ist die effektive Abklingdauer $\tau_{i,\text{eff}}$ über einen weiten Laserparameterbereich wesentlich kleiner als die Zeitdauer, ab der signifikante Massenanteile von der Oberfläche durch Ablation entfernt werden. Diese Zeitdauer beträgt einige bis wenige zehn Nanosekunden [11, 12, 76]. Die Erzeugung von Ripples mit Laserstrahlung der Pulsdauer $t_p = 12$ ps und der Wellenlänge $\lambda = 527$ nm ist mithilfe von Pump-Probe-Messungen im Zeitbereich von einigen bis mehreren zehn Pikosekunden bestimmt worden [118] und ist somit in guter Übereinstimmung mit der berechneten effektiven Abklingdauer $\tau_{i,\text{eff}}$ der SPP ($9 \leq \tau_{i,\text{eff}} \leq 17$ ps), die in Bild 5.8 dargestellt ist.

²⁵ Die Laser-Material-Wechselwirkungsdauer t_{eff} beschreibt die Wechselwirkungszeit von Laserstrahlung mit dem Material und ist im Gegensatz zur Laserpulsdauer t_p eine Funktion der Laser- und Materialparameter, z.B. Fluenz Φ und Permittivität ϵ .

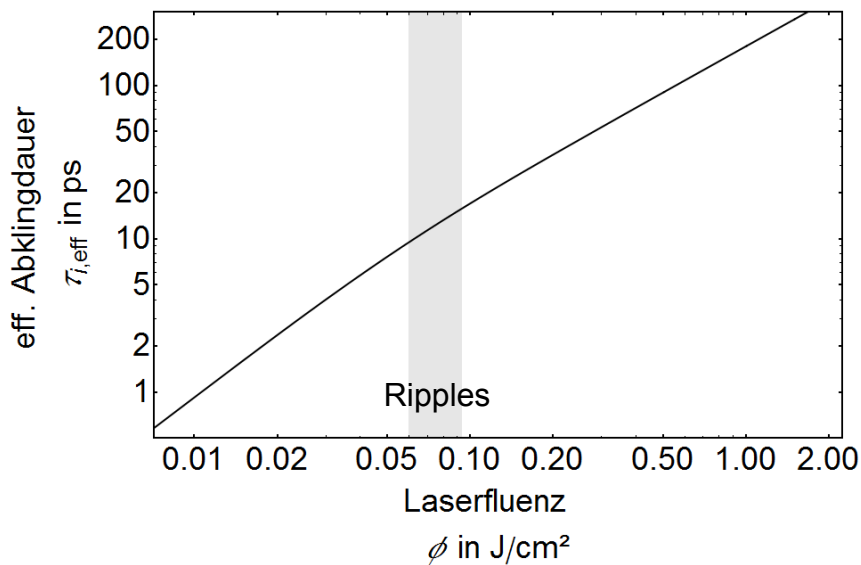


Bild 5.8: Effektive Abklingdauer der SPP $\tau_{i,\text{eff}}$ als Funktion der Laserfluenz Φ (siehe Gleichung 71 mit Herleitung im Anhang; Kapitel 10.4) bestimmt nach den berechneten Abtragskurven mit Gleichung 69 und der Gruppendriftgeschwindigkeit v_D der Elektronen als Funktion der elektrischen Feldstärke E_0 für Silizium [59] bei einer nominellen Laserpulsdauer von $t_p = 7$ ps; Ermittlung der elektrischen Feldstärke der Laserstrahlung nach Gleichung 5; Angabe des Fluenzbereiches der Rippleentstehung durch den grauen Balken

Die resultierende Elektronenbeweglichkeit μ_e wird mit größer werdender Laserfluenz Φ (bestimmt aus den Gleichungen 5 und 6) bei konstanter Driftgeschwindigkeit v_D und kleinerem Wellenzahlvektor k_x kleiner, was in Bild 5.9 nach Gleichung 28 veranschaulicht ist. Dies bedeutet, dass die SPP bei großen Fluenzen in der Laser-Materialwechselwirkungszone lokalisiert sind und somit im resultierenden Abtrag eher Strukturen mit einem größeren mittleren Abstand λ und einer Höhe θ entstehen können. Hierbei wird die gemessene Strukturhöhe θ in Gleichung 66 und der mittlere Abstand λ – bestimmbar mit Gleichung 69 – als Funktion der Laser- und Materialparameter genähert.

Weiterhin wird die laterale Propagationslänge L_i (siehe hierzu Gleichungen 26 und 70 bei gegebener Elektronendriftgeschwindigkeit v_D , angegeben in Gleichung 28) durch die elektrische Feldstärke E_0 und die Wechselwirkungsdauer t_{eff} bestimmt. Kleine elektrische Feldstärken E_0 , wie sie bei kontinuierlichen externen elektrischen Feldern vorkommen, können die laterale Propagationslänge L_i bei ausreichend großen Wechselwirkungsdauern t_{eff} vergrößern. Bei hinreichend großen Wechselwirkungsdauern t_{eff} werden vergleichbare laterale Propagationslängen $L_{i,t}$ zu $L_{i,x}$ (Gleichung 25 und 26) erreicht, wie in Bild 5.10 im Vergleich zu Bild 5.6 anhand der lateralen Propagationslänge $L_{i,t}$ im einstelligen μm -Bereich erkennbar ist. Bei der Laserbearbeitung mit einem zusätzlichen elektrischen Feld ist die elektrische Feldstärke E_0 der Laserstrahlung wesentlich größer als die des zusätzlichen kontinuierlicher elektro-

magnetischen Feldes E . In den hier durchgeführten Experimenten wird das Verhältnis der Feldstärken minimal 10^5 betragen. D.h. bei der Laserbearbeitung mit einem zusätzlichen elektrischen Feld und hinreichend großen Wechselwirkungsdauern t_{eff} und elektrischen Feldstärken E_0 wird der mittlere Abstand λ im Vergleich zu einer Bearbeitung ohne zusätzliches externes elektrisches Feld größer.

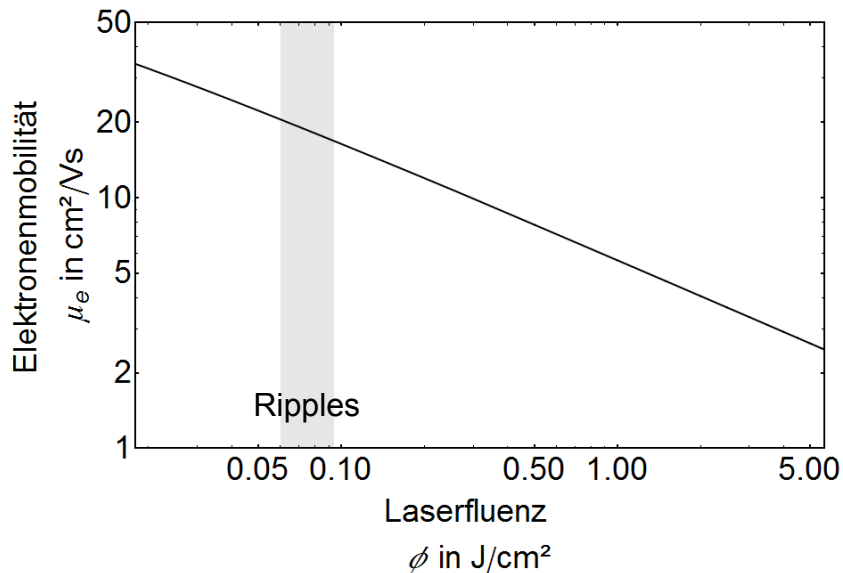


Bild 5.9: Elektronenmobilität μ_e als Funktion der Laserfluenz Φ für Silizium (siehe Gleichung 28); Angabe des Fluenzbereiches der Rippleentstehung durch den grauen Balken

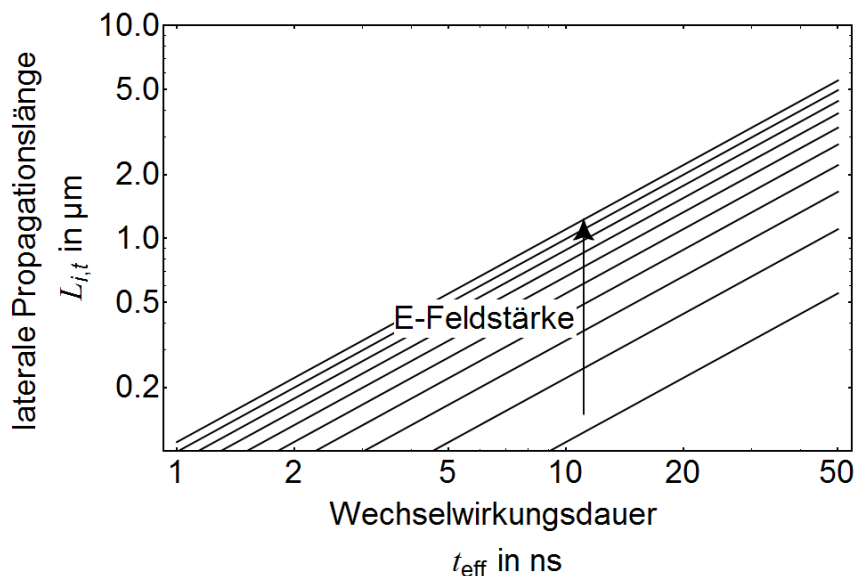


Bild 5.10: Laterale Propagationslänge der SPP $L_{i,t}$ als Funktion der Wechselwirkungsdauer t_{eff} für Silizium nach Gleichung 26; $E_{0,\text{max}} = 10 \text{ kV}/\text{m}$, $\Delta E_0 = 1 \text{ kV}/\text{m}$

Nachfolgend werden die hier präzisierten Modellvorstellungen resümiert und das Potential für die Modifikation des Materialabtrages aufgezeigt.

5.3 Resümee

Der Prozessablauf des Laserabtrages mit Ultrakurzen-Laserpulsen wird durch die hier vorgestellten plasmonisch-thermodynamischen Betrachtungen dahingehend präzisiert, dass periodische und quasiperiodische Mikrostrukturen beim Laserabtragen theoretisch begründbar sind.

Das Prozessschaubild in Bild 2.8 wird in den Teilpunkten b) und c) durch diese Betrachtung (Erzeugung von SPP beim Laserprozessieren) in Kapitel 2.1.3 und 5.2 in Bild 5.11 präzisiert. Hierbei gilt, dass die Thermalisierung des Elektronen- und Phononensystems im Nahfeld der Defektstelle gegeben ist, aber im Fernfeld der Defektstelle Unterschiede des Elektronen- und Phononensystems durch das SPP entstehen. Diese Unterschiede bleiben aufgrund der im Vergleich dazu langsamen und endlichen Wärmeleitung bis zum Einsetzen der Ablation erhalten, was beispielhaft in Bild 2.7 zu sehen ist. Bei der Materialbearbeitung mit größeren Laserpulsdauern werden die erzeugten Strukturen u.a. durch thermische Effekte zerstört [118].

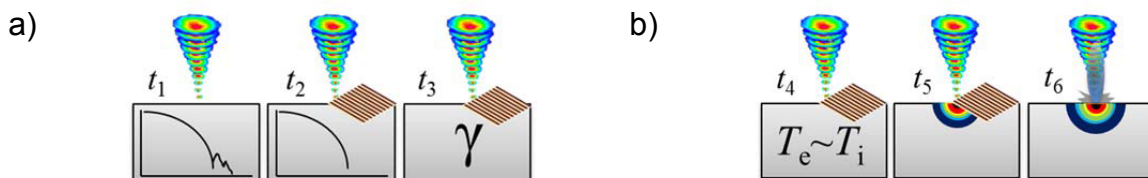


Bild 5.11: Stilisierte Einzelprozesse bei der Laserbearbeitung eines Materials; zusammenfassende Darstellung der Einzelprozesse mit zusätzlichen SPP, a) Thermalisierung von Elektronen und Phononen, b) Wärmeausbreitung und Materialentfernung; Zerstörung der durch SPP induzierte Mikrostrukturen bei einer langen Laser-Material-Wechselwirkungsdauer

Den experimentellen Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden, liegen vor dem Hintergrund der obigen theoretischen Ausführungen mehrere Annahmen zugrunde. Es wird erwartet, dass die topologischen Parameter der laserinduzierten Strukturen (mittlerer Abstand λ und Strukturhöhe θ) eine Funktion der jeweiligen Materialparameter, z.B. der Verdampfungsenthalpie H_{vap}^V und der lateralen Propagationslänge L_i als auch der verwendeten Laserparameter, z.B. Fluenz Φ und Anzahl der Pulse pro Punkt N_{ppp} sind. Die Strukturhöhe θ wird durch die thermischen und optischen Materialparameter und der Strukturabstand λ durch die elektrischen Materialparameter determiniert werden. Des Weiteren wird es für möglich gehalten, dass die topologischen Parameter laserinduzierter Strukturen durch externe elektrische Felder, wie in Kapitel 5 beschrieben, verändert werden. Es wird dabei davon ausgegangen, dass die Laserprozessierung mit externen elektrischen Feldern zusätzliche Freiheitsgrade bei der Prozessauslegung im Vergleich zur reinen Laserbearbeitung bietet und die notwendige Laserleistung zur Erzeugung gleicher Topologien reduziert. In dem folgenden Kapitel 6 werden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen dargestellt und dabei insbesondere im Hinblick auf die theoretischen Annahmen überprüft.

6 Experimentelle Untersuchungen

In diesem Kapitel werden die grundlegenden experimentellen Untersuchungen zum Laserabtragen dargestellt. Anhand der beschriebenen theoretischen Grundlagen sind diverse Einflussgrößen für die Strukturierung von Halbleitern identifiziert worden. Diese umfassen die Laserparameter wie Fluenz Φ und Laserwellenlänge λ , die Materialparameter wie Elektronenbeweglichkeit μ_e , und elektrische Prozessparameter wie die elektrische Feldstärke E_0 .

In den Abtragsuntersuchungen in Kapitel 6.1 werden die Parameterregime zur Erzeugung der lasererzeugten und -induzierten Strukturen für Silizium ermittelt und anhand der theoretischen Betrachtungen aus Kapitel 5.2.2 klassifiziert. Die weiteren untersuchten Halbleiter (Ge, GaAs, ZnO:Al) dienen der Verifikation der in Kapitel 5 vorgestellten Modellvorstellungen zu laserinduzierten Strukturen. Mithilfe des Halbleiters ZnO:Al wird der Einfluss der Materialkennwerte auf die Ausbildung der periodischen laserinduzierten Strukturen (H-Ripples und Ripples) im Vergleich zu Si untersucht. Mit den Halbleitern Ge und GaAs wird die Ausbildung der laserinduzierten Strukturen (perlen- und kegelartige Strukturen) als Funktion der Materialkennwerte im Vergleich zu Si in Kapitel 6.2 untersucht. Die Topologie (\mathcal{A} und θ) der laserinduzierten Strukturen hängt generell von der Fluenz Φ und der Anzahl der Pulse pro Punkt N_{ppp} ab. Kapitel 6.3 behandelt die unterschiedlichen Prozessierungsparameter, mit denen es möglich ist, die erzielbare Topologie zu modifizieren. Bei der Laserprozessierung sind die optischen und elektrischen Parameter verändert worden. Im Falle der Topologievariation durch optisches Anregen ist die Zeitdauer zwischen zwei Laserpulsen t_B und der Fokusbereich d_{fok} variiert worden. Im Falle der Topologievariation durch externes elektromagnetisches Anregen ist ein statisches elektrisches Feld bei unterschiedlichen Feldwinkeln und -stärken E_0 während der Laserbestrahlung appliziert worden.

Auf Basis dieser Untersuchungen werden die technologisch interessanten Prozessierungsparameter für die Strukturierung von Silizium-Solarwafern zur Prozessierung von Solarzellen ermittelt.

6.1 Abtragsuntersuchungen

Ziel dieser Untersuchungen ist es, die Laserparameter zur Erzeugung diverser Topologien und schließlich der laserinduzierten Strukturen zu bestimmen, da $\mathcal{A} \sim L_i \sim a_p(\Phi)$ gilt (siehe Gleichungen 25, 66 und 69). Ein großer Laserparameter- und Abtragsbereich für Silizium ist mithilfe von [47, 63] abgedeckt, wie aus Tabelle 6.1²⁶ hervorgeht. Die gemessene Abtragstiefe pro Puls $a_p(\Phi)$ (Abtragsrate) kann mithilfe des linearen Zusammenhangs aus Gleichung 66 in Kapitel 5.2.2 beschrieben werden. Theoretische Eindringtiefen lassen sich für unterschiedliche Phasenübergänge, z.B. bei der Verdampfung mithilfe von Gleichung 65 und 66, berechnen.

²⁶ Verwendete Laserstrahlquellen und Parameter, siehe Anhang Tabelle 10.4.

Tabelle 6.1: Untersuchte Laserparameterbereiche für die Ablation von Silizium; zusätzlich [47, 63]

Parameter	Minimalwert	Maximalwert
Fluenz Φ in J/cm ²	0.026	1552
Pulsdauer t_p in s	$3.2 \cdot 10^{-13}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$
Repetitionsrate f_{rep} in kHz	0.1	3500
Wellenlänge λ in nm	193	1064
Anzahl der Pulse pro Punkt N_{ppp}	1.11	8000

Die experimentell bestimmte Abtragstiefe a_p und die theoretischen Eindringtiefen als Funktion der Fluenz Φ sind in Bild 6.1 dargestellt. Diese Abbildung fasst alle untersuchten Abtragskurven bei unterschiedlichen Laserpulsdauern zusammen. Bei größeren Fluenzen sind bevorzugt größere Laserpulsdauern verwendet worden und umgekehrt, was Tabelle 10.4 zu entnehmen ist. Die Verdampfungsenthalpie (rote Gerade in Bild 6.1) begrenzt im Allgemeinen die erzielbare Abtragsrate $a_p(\Phi)$ bis auf wenige Datenpunkte bei kleinen Fokusdurchmessern d_{fok} . Diese werden leicht bei Laserwellenlängen im UV- und VIS-Bereich erreicht. Laserinduzierte Strukturen sind bei Silizium bis $\Phi < 2$ J/cm² beobachtet worden. Bei größeren Fluenzen werden lasererzeugte Strukturen, d.h. grabenförmige Strukturen, beobachtet.

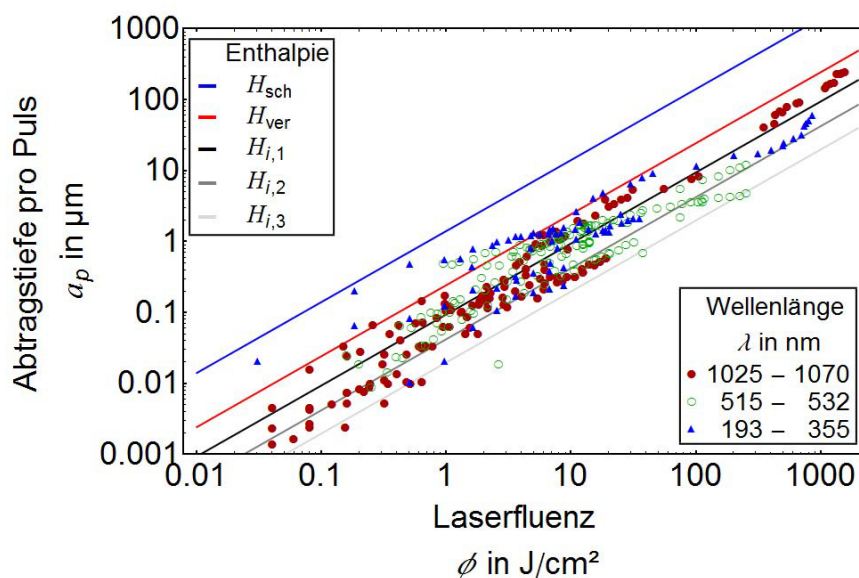


Bild 6.1: Vergleich der theoretischen Eindringtiefe pro Puls a_p und der ermittelten Abtragsrate für unterschiedliche Laserparameter als Funktion der Laserfluenz Φ ; Laserparameter siehe Tabelle 6.1, Materialparameter siehe Tabelle 4.3; zusätzlich Abtragskurven [47] und [63]

Bei unterschiedlichen Fokusburchmessern und für große Fluenzbereiche sind Abtragsuntersuchungen mit dem TruMicro oder Nr. 18 (Anhang Tabelle 10.4) durchgeführt worden, siehe hierzu Bild 6.2. Der Abtrag ist eine Funktion der geometrischen Verhältnisse. Bei großen Aspektverhältnissen, d.h. Abtragstiefe zu Abtragsbreite, ist die Abtragstiefe pro Puls – aufgrund des größeren Dampfdruckes in der Wechselwirkungszone im Vergleich zu kleineren Aspektverhältnissen mit kleineren Dampfdrücken – größer. Somit ist die Abtragsrate neben der Fluenz Φ auch eine Funktion des Fokusburchmessers d_{fok} .

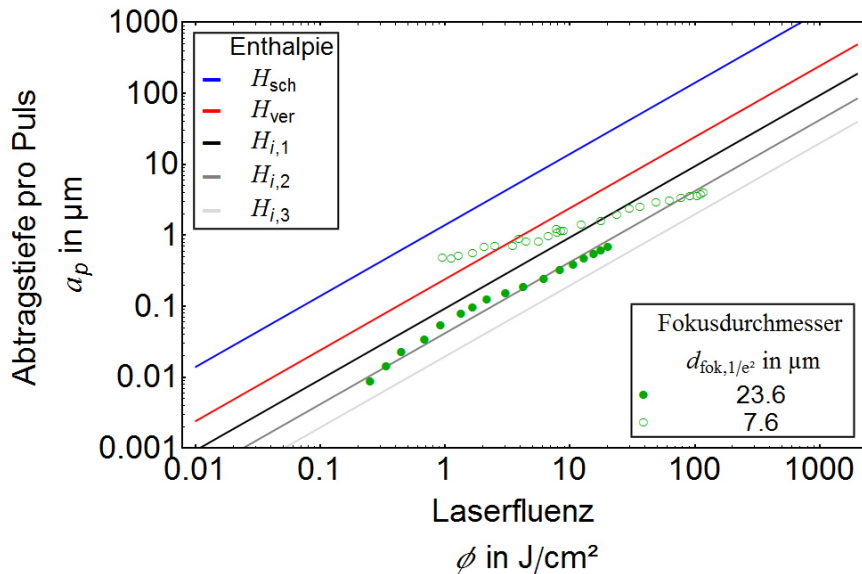


Bild 6.2: Vergleich der theoretischen Eindringtiefe pro Puls a_p und der ermittelten Abtragsrate für Si für die Laserstrahlquelle TruMicro ($\lambda = 515$ nm) bei unterschiedlichen Fokusburchmessern

Die optischen Eindringtiefen d_{opt} für Si unterscheiden sich bei den drei Laserwellenlängen $\lambda = 1030 / 515 / 343$ nm (siehe hierzu Bild 10.2) bei Raumtemperatur T_R signifikant. Bei größeren Temperaturen und somit großen Laserintensitäten bei Bestrahlung wird die Bandlücke von Halbleitern kleiner, sodass die Laserstrahlung für alle untersuchten Laserwellenlängen bei großen Intensitäten oberflächennah absorbiert wird. Im Falle von $\lambda = 515$ nm und $\lambda = 1030$ nm unterscheiden sich die Abtragsraten bei großen Fokusburchmessern d_{fok} nur unwesentlich, wie in Bild 6.3 mit dem roten Oval veranschaulicht, und der Abtrag kann als ein Verdampfungsprozess beschrieben werden. Die Abtragsrate für die Wellenlängen $\lambda = 343 / 515$ nm bei kleinen Fokusburchmessern ist demgegenüber entscheidend größer, was in Bild 6.3 an dem schwarzen Oval zu erkennen ist. Dies wird auf einen verstärkten Dampfdruck im Laser-Material-Wechselwirkungsbereich zurückgeführt. Durch größeren Druck wird die Schmelze effektiv aus dem Wechselwirkungsbereich entfernt (siehe hierzu Kapitel 2.1.4 und Bild 2.8), sodass dieser Abtragsprozess eine Kombination aus Verdampfung und dampfdruckinduzierten Schmelzeaustrieb darstellt. Für die spätere Evaluierung weiterer Halbleiter ist die Abtragsrate zusätzlich für Ge und GaAs bei der Laserwellenlänge $\lambda = 515$ nm bestimmt worden und die korrespondierenden Abtrags-

kurven sind in Bild 6.4 dargestellt. Aufgrund der optischen und thermophysikalischen Eigenschaften der drei Halbleiter differieren die Abtragskurven. Der Halbleiter ZnO:Al ist auf einem Glassubstrat aufgebracht worden. Aufgrund der kleinen Schichtdicke von 800 nm konnte keine Abtragskurve a_p ermittelt werden.

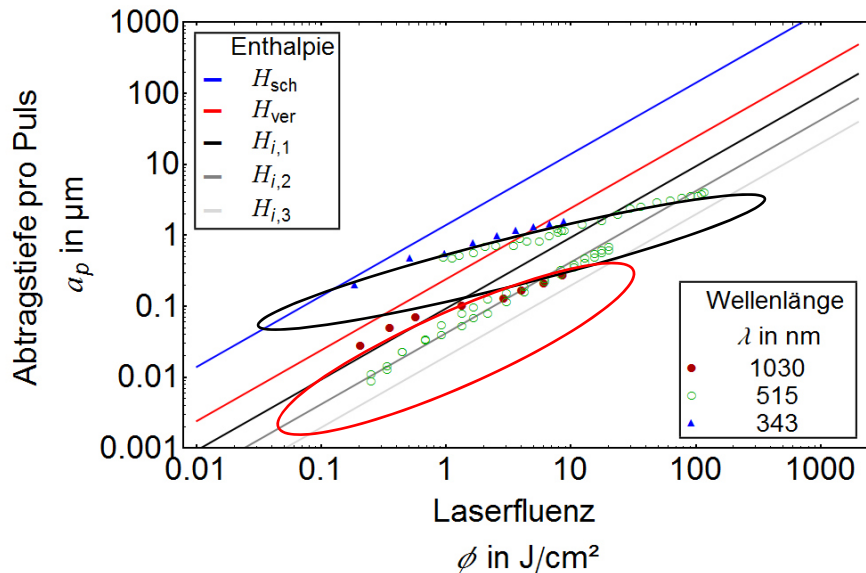


Bild 6.3: Abtragstiefe pro Puls a_p als Funktion der Fluenz Φ und der Laserwellenlängen λ ; schwarzes Oval kleine Fokusbereiche $d_{\text{fok}} \leq 17 \mu\text{m}$; rotes Oval große Fokusbereiche $d_{\text{fok}} \geq 24 \mu\text{m}$; farbige Linien: theoretische Eindringtiefe pro Puls bei einem Phasenwechsel

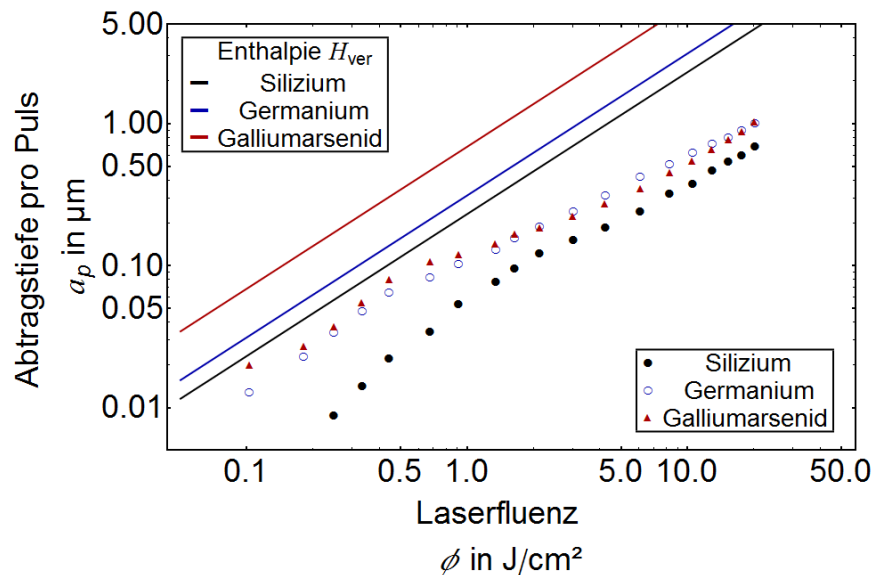


Bild 6.4: Abtragstiefe pro Puls a_p als Funktion der Fluenz Φ bei einem Fokusbereich $d_{\text{fok}} = 23 \mu\text{m}$ für Si, Ge und GaAs; Materialparameter siehe Tabelle 4.3, Laserwellenlänge $\lambda = 515 \text{ nm}$; farbige Linien: theoretische Eindringtiefe pro Puls bei Verdampfen

Der nahezu lineare Abtragskurvenverlauf $a_p(\Phi)$ wird durch das Enthalpiemodell aus Kapitel 5.2.2 erfolgreich abgeschätzt. Der Unterschied zwischen theoretischer und

gemessener Abtragstiefe wird auf unterschiedliche Verlustmechanismen, die im Modell nicht berücksichtigt sind, während des Abtragens zurückgeführt. Diese sind u.a. Wärmeleitung, Ionisation und Reflexion. Im Falle von GaAs wird die Abtragsrate zu hoch im Vergleich zu Si und Ge geschätzt, da bei diesem Enthalpiewert (siehe Tabelle 4.3) Ga flüssig bleibt und nur As in die gasförmige Phase übergeht.

Zudem ist die erzielbare Topologie eine Funktion der Anzahl der Pulse pro Punkt N_{ppp} als auch der Umgebungsbedingungen. Die jeweiligen beobachteten Strukturen als Funktion der Prozessierungsparameter entsprechen der Einteilung in Kapitel 2.1.5. Bei großen Fluenzen oberhalb mehrerer J/cm^2 werden lasererzeugte Strukturen und unterhalb weniger J/cm^2 werden laserinduzierte Strukturen, wie in Bild 2.8 und Bild 2.9 dargestellt, beobachtet. Im folgenden Kapitel werden die laserinduzierten Strukturen näher betrachtet.

6.2 Laserinduzierte Mikrostrukturen

Ziel dieser Untersuchungen ist es, die geeigneten Laserparameterregime zur Erzeugung laserinduzierter Mikrostrukturen in Abhängigkeit unterschiedlicher Laserparameter zu bestimmen. Mithilfe der theoretischen Arbeiten in Kapitel 5 werden diese zum besseren Verständnis der Ausbildung kegelartiger Strukturen für die photovoltaische Anwendung charakterisiert. Der untersuchte Laserparameterbereich ist in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Tabelle 6.2: Untersuchte Laserparameterbereiche zur Erzeugung laserinduzierter quasiperiodischer Mikrostrukturen auf Si, Ge, GaAs und ZnO

Parameter	Minimalwert	Maximalwert
Fluenz Φ in J/cm^2	0.04	2.5
Pulsdauer t_p in ps	0.9	12
Repetitionsrate f_{rep} in kHz	1	3500
Wellenlänge λ in nm	343	1030
Anzahl der Pulse pro Punkt N_{ppp}	1	1000
Fokusbereich d_{fok} in μm	7.6	90

Bei unterschiedlichen Laser- und Materialparametern werden verschiedene laserinduzierte Strukturen auf der Oberfläche beobachtet. Diese werden nach Kapitel 5 in Ripples sowie perlen- und kegelartige Strukturen unterteilt. Diese Strukturen können anhand ihrer Streubreite $\Delta\lambda$ des mittleren Abstandes λ klassifiziert werden. Hierbei bilden die H-Ripples und die Ripples die Gruppe der nahezu periodischen, in Kapi-

tel 6.2.1 beschriebenen, Strukturen und die perlen- und kegelartigen Strukturen die Gruppe der quasiperiodischen Strukturen, aufgeführt in Kapitel 6.2.2. Im darauffolgenden Kapitel 6.2.3 wird der mittlere Abstand Λ laserinduzierter quasiperiodischer kegelartiger Strukturen auf unterschiedlichen Halbleitern und somit unterschiedlichen opto-elektrischen Materialparametern aufgezeigt.

6.2.1 Periodische Strukturen

H-Ripples sind als nahezu periodische Oberflächenstrukturen mit einem mittleren Abstand kleiner als die Laserwellenlänge $\Lambda < \lambda$ charakterisiert. Der Richtungsvektor der H-Ripples-Topologie kann sowohl orthogonal als auch parallel zur Laserpolarisation ausgerichtet sein. Demgegenüber weisen Ripples nur einen Richtungsvektor orthogonal zur Laserpolarisation auf. Der mittlere Abstand Λ liegt im Bereich der Laserwellenlänge $\Lambda \approx \lambda$ (siehe Bild 6.5) und wird für periodische Strukturen anhand einer Fouriertransformation bestimmt. Orthogonal und parallel zur Laserpolarisation ausgerichtete H-Ripples sind nur für den transparenten²⁷ Halbleiter ZnO beobachtet worden, wie in Teil b) und d) von Bild 6.5 zu erkennen ist. Im Gegensatz dazu wird in [24] erwähnt, dass H-Ripples mit nur einer Orientierung bei etwas abweichenden Laserparametern²⁸ vorhanden sind. Die übrigen Halbleiter sind aufgrund der jeweiligen Materialdicken (mehrere 100 μm) und des größeren Absorptionskoeffizienten, der in Tabelle 4.1 aufgeführt ist, nicht transparent, sodass in Übereinstimmung mit [9] keine H-Ripples beobachtet worden sind.

Durch Laserstrahlung induzierte H-Ripples bei der Laserwellenlänge $\lambda = 515 \text{ nm}$ können durch die optische Vermessungs- und Auswertungsmethode, aufgrund des kleinen Strukturabstandes (siehe hierzu Tabelle 4.6) nicht aufgelöst werden. Zum Strukturieren ist deswegen die Laserwellenlänge $\lambda = 1030 \text{ nm}$ verwendet worden, um H-Ripples mit ca. der halben Laserwellenlänge zu erzeugen und somit die periodischen Strukturen bei ZnO mittels optischer Mikroskopie auflösen zu können. In Bild 6.5 d) werden die Periodizitätsbereiche der H-Ripples durch blaue Ellipsen und die Ripples durch rote Ellipsen im Fourierraum kenntlich gemacht. Die genannten periodischen Strukturen können im Gegensatz zu [9] auf einer Oberfläche gleichzeitig beobachtet werden, da zur Fourieranalyse eine größere strukturierte Fläche mit mehr Strukturelementen betrachtet wird. Das fouriertransformierte Messsignal von u.a. H-Ripples parallel zur Laserpolarisation ist hierdurch wesentlich größer im Vergleich zu einem Messsignal an einem Einzelspot mit wenigen Strukturelementen.

²⁷ Laserwellenlänge $\lambda = 1030 \text{ nm}$ und eine Pulsdauer von $t_p = 7 \text{ ps}$

²⁸ Laserwellenlänge $\lambda = 800 \text{ nm}$ und eine Pulsdauer von $t_p = 200 \text{ fs}$

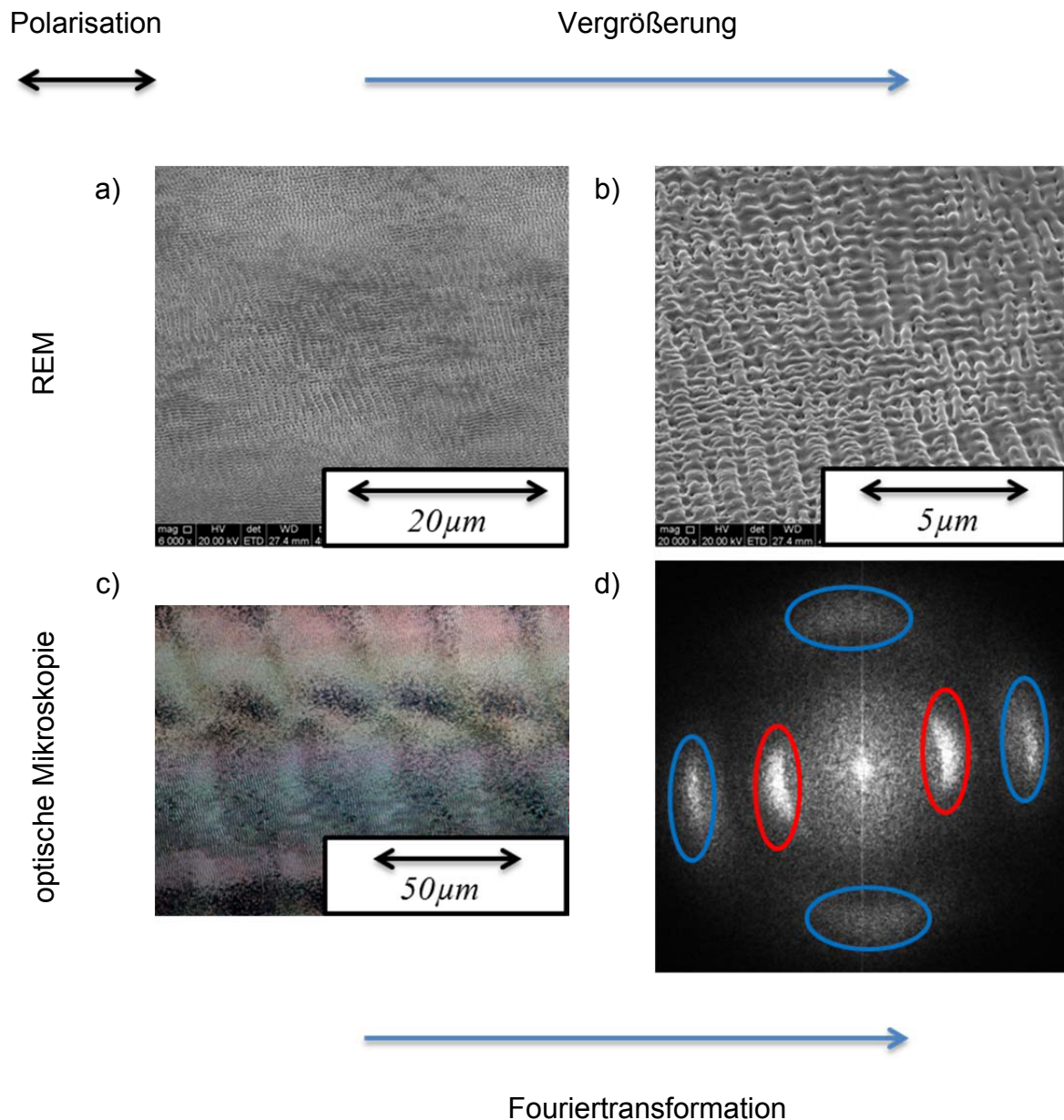


Bild 6.5: H-Ripples (Inlet d blau) und Ripples (Inlet d rot) auf ZnO; a) und b) REM, c) optische Mikroskopie, d) Fouriertransformation von c; TruMicro; $\lambda = 1030 \text{ nm}$, $N_{\text{ppp}} = 3$, $d_{\text{fok}} = 90 \text{ } \mu\text{m}$, $\Phi = 1.32 \text{ J/cm}^2$, 16 % Absorption der Laserstrahlung

Die mittleren Abstände λ betragen nach dem Auswerteschema (Kapitel 4.3.1.1) in Bild 6.5 für die Ripples $\lambda = 973 \pm 49 \text{ nm}$ und für die H-Ripples orthogonal zur Laserpolarisation $\lambda = 506 \pm 37 \text{ nm}$ und parallel zur Polarisation $\lambda = 530 \pm 46 \text{ nm}$. Der mittlere Abstand λ von H-Ripples ist somit innerhalb der Streubreite $\Delta\lambda$ gleich.

Laserinduzierte Ripples sind bei der Wellenlänge $\lambda = 515 \text{ nm}$ und den Halbleitern Si, Ge, GaAs untersucht worden (siehe dazu Bild 5.1 und Bild 5.2). Der mittlere Abstand λ der Ripples liegt, wie in Tabelle 6.3 dargestellt, für die untersuchten Halbleiter im Bereich der Laserwellenlänge. Ripples sind im Fluenzbereich

$48 \text{ mJ/cm}^2 \leq \Phi \leq 144 \text{ mJ/cm}^2$ bei $N_{\text{ppp}} = 10$ und 15 beobachtet worden. In Bezug zur Streubreite ΔA des mittleren Abstandes A als Funktion der Repetitionsrate f_{rep} konnte keine signifikante Veränderung ermittelt werden, sodass über einen großen Repetitionsratenbereich sowohl der mittlere Abstand A als auch die Streubreite ΔA in Tabelle 6.3 gemittelt worden ist.

Tabelle 6.3: Mittlerer Abstand A und Streubreite ΔA von Ripples der untersuchten Halbleiter Si, Ge, GaAs; gemittelt über die Repetitionsraten $f_{\text{rep}} = 20/50/100/200/400 \text{ kHz}$, $\lambda = 515 \text{ nm}$, $d_{\text{fok}} = 23 \text{ }\mu\text{m}$, $N_{\text{ppp}} = 10/15$, $48 \text{ mJ/cm}^2 \leq \Phi \leq 144 \text{ mJ/cm}^2$; TruMicro

Material	Mittlerer Abstand A in nm	Streubreite bei $1-1/e^2$ von A ΔA in nm
Si <111>	506	44
Si <100>	522	45
Ge <100>	545	51
GaAs <100>	496	38

Die H-Ripples und die Ripples entstehen in einem eng begrenzten Laserparameterbereich. Der mittlere Abstand A ist in diesem Falle eine Funktion der Materialparameter, z.B. Permittivität ε und der Laserwellenlänge λ . Weitere Laserparameter haben keinen messbaren Einfluss auf die Geometrieparameter, z.B. den mittleren Abstand A . H-Ripples und Ripples weisen ähnliche Streubreiten ΔA auf und werden in der Gruppe der periodischen Strukturen zusammengefasst.

6.2.2 Quasiperiodische Strukturen

Bei einer Laserstrukturierung wird das makroskopische Erscheinungsbild im prozessierten Bereich verändert. Je nach Farbe können hell strukturierte (grau), oxidierte (gelb) (siehe dazu Kapitel 7.2) und dunkel strukturierte Bereiche (schwarz) ermittelt werden. Eine typische Laserparametermatrix zur Untersuchung quasiperiodischer Strukturen ist am Beispiel der Laserwellenlänge $\lambda = 1030 \text{ nm}$ in Bild 6.6 dargestellt.

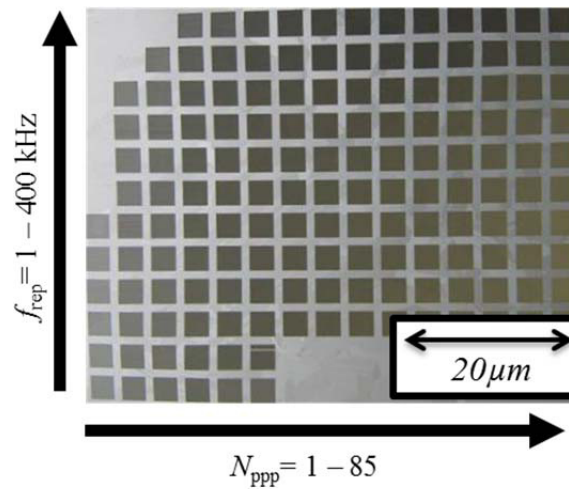


Bild 6.6: Laserparametermatrix laserinduzierter Mikrostrukturen am Beispiel unterschiedlicher Repetitionsraten f_{rep} und Anzahl der Pulse pro Punkt N_{ppp} ; Si; TruMicro; $\lambda = 1030\ \text{nm}$, $\Phi = 0.36\ \text{J}/\text{cm}^2$

Bei größeren Fluenzen Φ und mehr Pulsen pro Position N_{ppp} oder kleinerem Spurabstand, im Folgenden Hatchabstand, sind die quasiperiodischen Strukturen, Perlen und Kegel im Gegensatz zu den H-Ripples und Ripples von den jeweiligen Prozessierungsparametern abhängig. Mit steigender Einstrahlungsdosis, d.h. größerer Fluenz Φ und/oder mehr Pulsen pro Position N_{ppp} , wird die Strukturhöhe θ der laserinduzierten perlen- und kegelartigen Strukturen größer. Deren in Bild 6.7 skizzierter mittlerer Abstand λ wird auch aufgrund der größeren Laser-Material-Wechselwirkungszone und somit der nach Kapitel 5 theoretisch bestimmten lateralen Propagationslänge L_i (rote Linie in Bild 6.7) größer. Die Standardabweichung σ_λ des mittleren Abstandes λ ist anhand von 15 Proben (mono-Si und mc-Si) bei konstanten Laserparametern ($\Phi = 0.5\ \text{J}/\text{cm}^2$, $d_{\text{fok}} = 20\ \mu\text{m}$, $N_{\text{ppp}} = 100$) zu $\sigma_\lambda = 0.48\ \mu\text{m}$ bestimmt worden, wie in Bild 6.7 anhand des Fehlerbalkens bei einer Fluenz von $\Phi = 0.5\ \text{J}/\text{cm}^2$ zu erkennen ist. Die theoretisch bestimmte laterale Propagationslänge L_i ist für den experimentell bestimmten mittleren Abstand λ ein Richtwert bis zu welchem Strukturabstand quasiperiodische Strukturen zu erwarten sind (siehe Kapitel 5.2.3.1).

Die Streubreite des mittleren Abstandes $\Delta\lambda$ ist im Vergleich zu den nahezu periodischen Strukturen wesentlich größer, wodurch die Gruppe der quasiperiodischen Strukturen definiert wird. Weiter steigt die Streubreite stufenförmig für die beobachteten Ripples, sowie perlen- und kegelartigen Strukturen an, wie Tabelle 6.4 zu entnehmen ist, und grenzt diese Gruppen voneinander ab. Im Gegensatz zu den nahezu periodischen Strukturen, den H-Ripples und Ripples, weisen die quasiperiodischen Strukturen, die perlen- und kegelartige Strukturen, unterschiedliche Streubreiten $\Delta\lambda$ als Funktion der Laserfluenz Φ auf. Mit weiter steigender Einstrahlungsdosis gehen die kegelartigen in die lasererzeugten Strukturen über, d.h. es entstehen grabenförmige Strukturen.

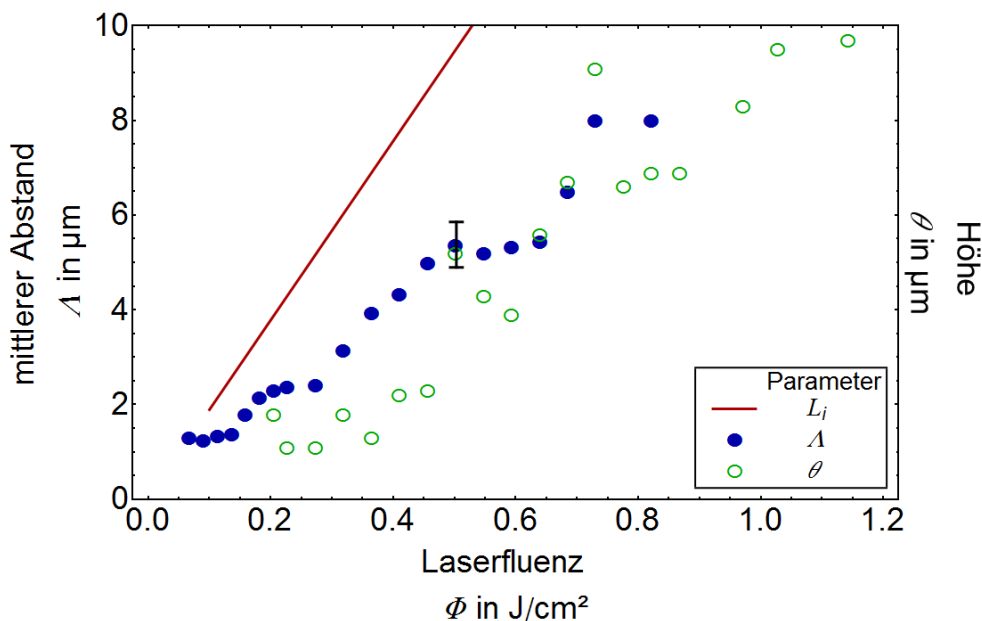


Bild 6.7: Höhe und mittlerer Abstand perlen- und kegelartiger Strukturen als Funktion der Fluenz Φ für Si <111> Typ I; laterale Propagationslänge der SPP (rote Linie); TruMicro; $f_{\text{rep}} = 400$ kHz, $\lambda = 515$ nm, $d_{\text{fok}} = 23.6$ μm , $N_{\text{ppp}} = 100$

Tabelle 6.4: Streubreitenbereiche $\Delta\lambda$ des mittleren Abstandes λ zur quantitativen Beschreibung der periodischen (Ripples) und quasiperiodischen Strukturen (perlen- und kegelartige Strukturen) am Beispiel von Si; $\lambda = 515$ nm, $d_{\text{fok}} = 23.6$ μm , $0.05 \text{ J/cm}^2 \leq \Phi \leq 0.8 \text{ J/cm}^2$; unterschiedliche Anzahl der Pulse pro Punkt N_{ppp} ; TruMicro

Klassifikation	Struktur	Laserfluenz Φ in mJ/cm ²	Streubreite bei $1-1/e^2$ $\Delta\lambda$ in nm
periodisch	Ripple	48 – 144	44 - 45
quasiperiodisch	perlenartig	70 – 320	460 - 1040
	kegelartig	320 - 700	2740 - 3400

Weiter können quasiperiodische Strukturen als Funktion der Laserfluenz Φ anhand des Abstandsfunktionals Ψ ²⁹ klassifiziert werden (siehe Kapitel 4.3.1.1). Große Ψ (Hochplateau) beschreiben in Bild 6.8 eine hochfrequente Topologie, die somit Strukturen mit einem kleinen mittleren Abstand λ entspricht. Kleine und konstante Ψ (Tiefplateau) bei größeren Fluenzen Φ beschreiben eine Struktur mit einem großen mittleren Abstand λ bzw. eine zerstörte kegelartige Struktur und somit lasererzeugte Strukturen. Der Übergangsbereich des Abstandsfunktionals Ψ als Funktion der Laserfluenz

²⁹ Ψ ist ein Maß für die Strukturichte; Ψ ist das Integral des Histogramms als Funktion eines Prozessparameters. Der Inset in Bild 6.8 zeigt die Histogrammverläufe sowie das resultierende Abstandsfunktional Ψ als eingeschlossene Fläche zwischen Kurve und x-Achse.

Φ , was als abfallende Flanke in Bild 6.8 veranschaulicht ist, beschreibt in der doppeltlogarithmischen Darstellung kegelartige Strukturen. Eine einheitliche Darstellung der unterschiedlichen Topologien ist somit in einem quantitativen Bild mithilfe des Abstandsfunktional Ψ möglich. Im Folgenden wird diese Darstellungsweise bevorzugt bei großen Parameterbereichen zur Veranschaulichung der unterschiedlichen erzeugbaren Strukturen verwendet.

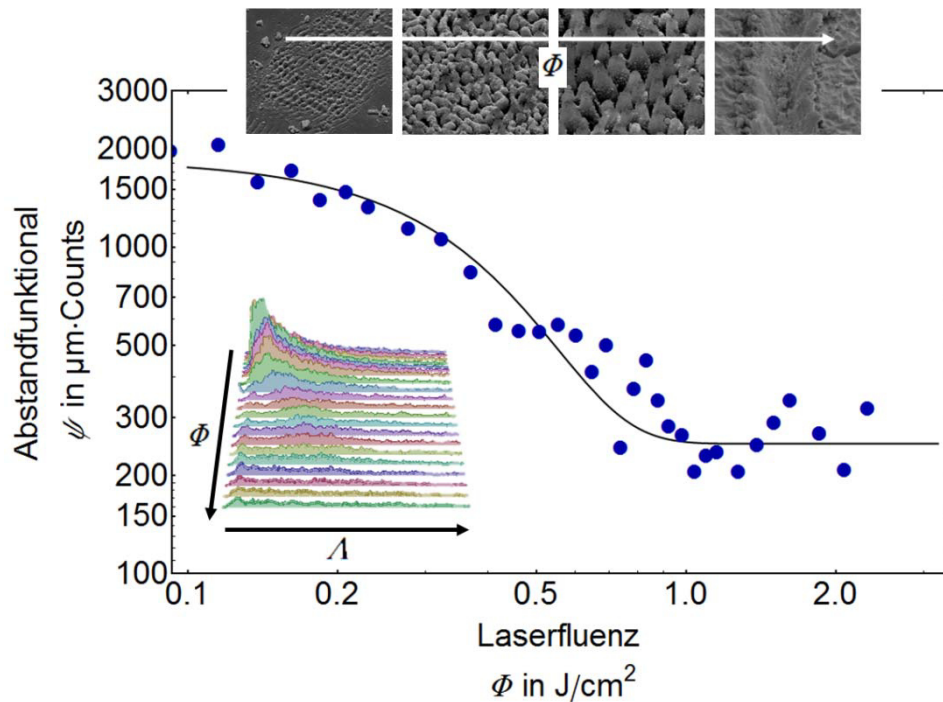


Bild 6.8: Abstandsfunktional Ψ der einzelnen Histogrammkurven (blaue Punkte), Inlet) Abstandshistogramm, siehe Kapitel 4.3.1.1: Abstand λ und Topologie (REM) als Funktion der Fluenz Φ ; $f_{\text{rep}} = 400$ kHz, $\lambda = 515$ nm, $d_{\text{fok}} = 23.6$ μm , $N_{\text{ppp}} = 100$; TruMicro; schwarze Kurve dient der optischen Führung der Messwerte

Generell können mit Laserstrahlung der Wellenlängen $\lambda = 1030 / 515 / 343$ nm kegelartige Strukturen, wie sie in Bild 6.9 zu sehen sind, bei unterschiedlichen Laserparametern erzeugt werden. Aufgrund der unterschiedlichen Abtragsraten, die in Bild 6.3 als Abtragskurven für die jeweiligen Laserwellenlängen aufgetragen sind, folgt, dass die dargestellten mittleren Abstände λ bei gleichen Fluenzen Φ in Bild 6.10 für die erzeugten Strukturen mit Laserstrahlung der Wellenlängen $\lambda = 1030$ nm und $\lambda = 515$ nm im Gegensatz zu der Wellenlänge $\lambda = 343$ nm vergleichbar sind. Für einen vergleichbaren mittleren Abstand λ bei $\lambda = 343$ nm sind größere Fluenzen bei der Laserprozessierung notwendig. Bei allen Wellenlängen ist der mittlere Abstand λ kegelartiger Strukturen kleiner als die laterale Propagationslänge L_i . Die laterale Propagationslänge L_i stellt somit einen oberen Erwartungswert für den mittleren Abstand λ quasi-periodischer kegelartiger Strukturen bei Erzeugung mit den Laserwellenlängen $\lambda = 1030 / 515 / 343$ nm dar.

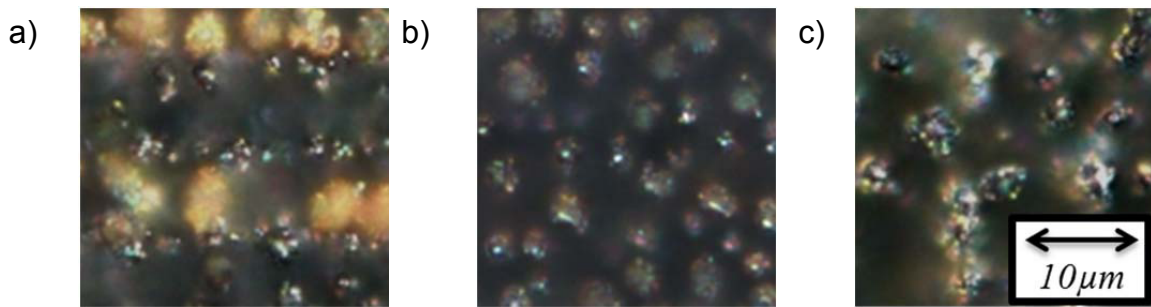


Bild 6.9: Kegelartige Strukturen bei unterschiedlichen Laserwellenlängen; TruMicro; $f_{\text{rep}} = 400$ kHz, $N_{\text{ppp}} = 100$; a) $\lambda = 343$ nm, $d_{\text{fok}} = 17.7$ μm , $\Phi = 1.6$ J/cm²; b) $\lambda = 515$ nm, $d_{\text{fok}} = 23.6$ μm , $\Phi = 0.5$ J/cm²; c) $\lambda = 1030$ nm, $d_{\text{fok}} = 40$ μm , $\Phi = 0.36$ J/cm²

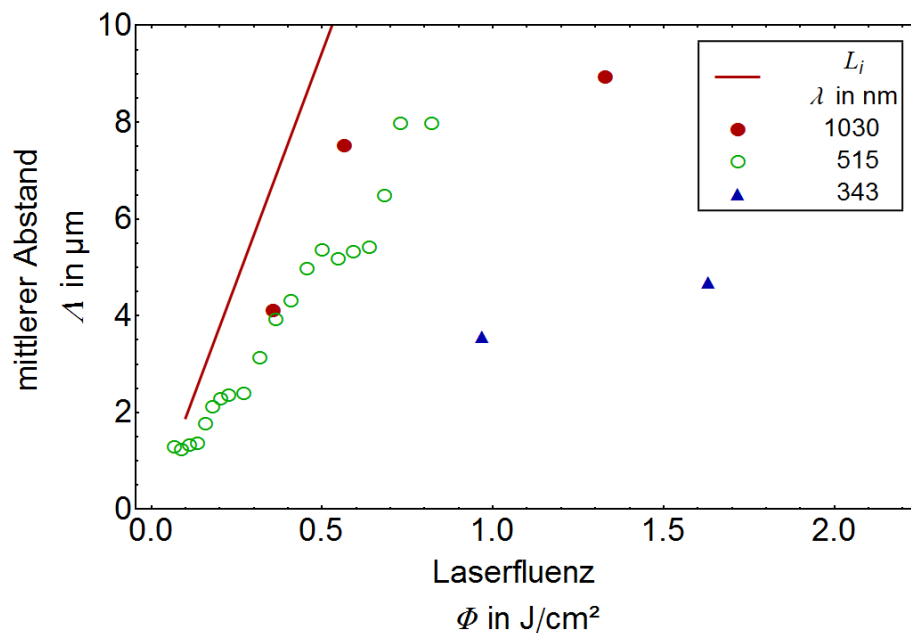


Bild 6.10: Mittlerer Abstand λ als Funktion der Fluenz Φ ; laterale Propagationslänge der SPP L_i (rote Linie); TruMicro; $f_{\text{rep}} = 400$ kHz, $N_{\text{ppp}} = 100$

6.2.3 Unterschiedliche Halbleiter

Im Weiteren werden kegelartige Strukturen mit der Laserwellenlänge $\lambda = 515$ nm untersucht. Die mittleren Abstände λ kegelartiger Strukturen sind eine Funktion der Laser- und Materialparameter (vergleiche hierzu Gleichung 69). In Bild 6.11 sind die experimentell bestimmten mittleren Abstände λ (Symbole) und die theoretisch vorhergesagten lateralen Propagationslängen L_i (Linien) der betrachteten Halbleiter mit den Materialkennwerten aus Tabelle 4.1 bis Tabelle 4.4 aufgetragen. Die wesentlichen Parameter zur Abschätzung des mittleren Abstandes λ mittels der lateralen Propagationslänge L_i (siehe hierzu Kapitel 5.2.3.1) sind die charakteristische Abtragsrate $a_p(\Phi)$ als Funktion der Verdampfungsenthalpie H_{ver} sowie die optischen und elektrischen Materialparameter, z.B. Brechungsindex n und imaginärer Wellenzahl-

vektor eines SPP k_x . Aufgrund der kleinen lateralen Propagationslänge L_i bei ZnO konnten nur bei den Halbleitern Si, Ge und GaAs kegelartige Strukturen auf der Oberfläche induziert werden. Bei ZnO sind zum Vergleich mit und im Gegensatz zu den übrigen Halbleitern die mittleren Abstände λ von Ripples bei der Laserwellenlänge $\lambda = 1030$ nm angegeben. Für die untersuchten Halbleiter stellt die laterale Propagationslänge L_i bei $1/e$ wie hergeleitet in Kapitel 5 (Linien in Bild 6.11) genauso wie für unterschiedliche Laserwellenlängen einen oberen Erwartungswert für den mittleren Abstand λ quasiperiodischer kegelartiger Strukturen (Symbole in Bild 6.11) dar.

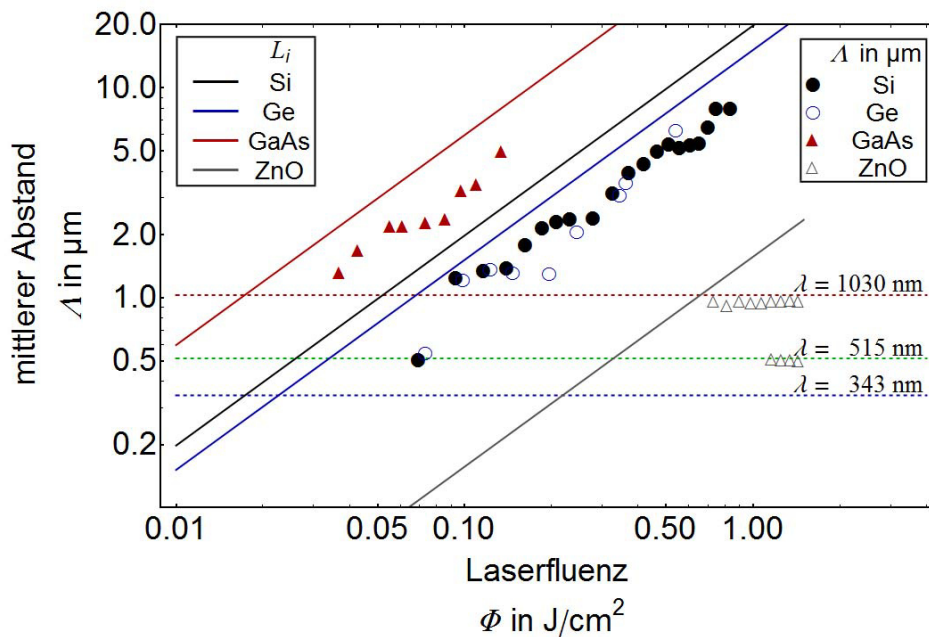


Bild 6.11: Mittlerer Abstand λ als Funktion der Fluenz Φ für die Halbleiter Si, Ge, GaAs und ZnO; TruMicro; allgemeine Laserparameter $f_{\text{rep}} = 400$ kHz, $N_{\text{ppp}} = 100$; Si $\langle 111 \rangle$ $\lambda = 515$ nm, $d_{\text{fok}} = 23.6$ μm , Ge $\langle 100 \rangle$ $\lambda = 515$ nm, $d_{\text{fok}} = 23$ μm , GaAs $\langle 100 \rangle$ $\lambda = 515$ nm, $d_{\text{fok}} = 116$ μm , ZnO $\lambda = 1030$ nm, $d_{\text{fok}} = 90$ μm

6.3 Modifikation laserinduzierter Mikrostrukturen

Die Modifikation laserinduzierter Mikrostrukturen wird anhand unterschiedlicher Prozessierungsparameter für die später beschriebene Anwendung der Reflexionsgradreduzierung bei Silizium-Solarzellen untersucht. Diese sind in optische und elektrische Eigenschaften unterteilt. In Kapitel 6.3.1 „Optische Modifikation“ wird die Abhängigkeit kegelartiger Strukturen von Zeit- (Repetitionsrate f_{rep} und Burstpulsabstand t_B) und Ortsparametern (Anzahl der Pulse pro Punkt N_{ppp} und der Fokusbereich d_{fok}) bei der Laserstrukturierung eingehend untersucht. In Kapitel 6.3.2 „Externe elektrische Modifikation“ werden die kegelartigen Strukturen bei unterschiedlichen elektrischen Feldstärken E , relativen elektrischen Feldwinkeln ω und unterschiedlichen Ausgangsmaterialien bzw. deren Oberflächenstrukturen und Kristallorientierungen der verwendeten Siliziumwafer betrachtet.

6.3.1 Optische Modifikation

Für die Untersuchungen zur Entstehung kegelartiger Strukturen bei unterschiedlichen „optischen“ Laserparametern, z.B. Fokusbereich d_{fok} , sind die in Tabelle 4.5 genannten Laserstrahlquellen verwendet worden. Die Minimal- und Maximalwerte der Laserparameter sind in Tabelle 6.5 aufgeführt.

Tabelle 6.5: Laserparameterbereiche bei der „optischen Modifikation“ von quasiperiodischen Strukturen; die verwendeten Laserstrahlquellen sind Tabelle 4.5 zu entnehmen

Parameter	Minimalwert	Maximalwert
Anzahl der Pulse pro Punkt N_{ppp}	10	100
Fokusbereich d_{fok} in μm	7.6	60
Burstpulsabstand t_{B} in ns	20	2800
Repetitionsrate f_{rep} in kHz	20	3500

Anhand des Abstandsfunktionals Ψ werden die Parameterfenster zur Erzeugung laserinduzierter und -erzeugter Strukturen, wie in Bild 6.12 ersichtlich, bestimmt. Mit kleinerer Pulsanzahl N_{ppp} wird das Prozessfenster zur Erzeugung kegelartiger Strukturen kleiner und verschiebt sich zu größeren Fluenzen Φ . Lasererzeugte Strukturen, d.h. grabenförmige Strukturen, werden oberhalb einer kritischen Fluenz Φ_{krit} und unterhalb einer kritischen Pulsanzahl $N_{\text{ppp,krit}}$ beobachtet. Der Übergangsbereich zwischen laserinduzierten kegelartigen Strukturen und lasererzeugten grabenförmigen Strukturen ist fließend.

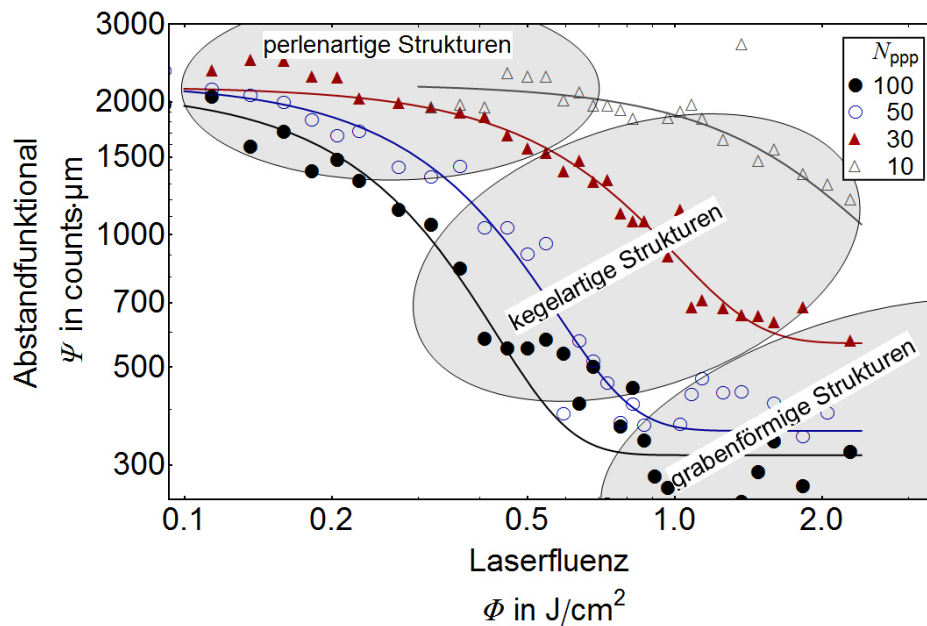


Bild 6.12: Abstandsfunktional Ψ als Funktion der Fluenz Φ ; Si <111>; TruMicro; $f_{\text{rep}} = 400$ kHz, $\lambda = 515$ nm, $d_{\text{fok}} = 23.6$ μm ; die Linien dienen der optischen Führung der jeweiligen Messwerte

Sowohl der mittlere Abstand λ als auch die Höhe θ kegelartiger Strukturen ist bei konstanter Laserfluenz Φ eine Funktion der Anzahl der Pulse pro Punkt N_{ppp} . Der generelle Trend des mittleren Abstandes λ und der Höhe θ geht dahin, dass mit größerer Pulsanzahl N_{ppp} diese Kennwerte, wie in Bild 6.13 und Bild 6.15 ersichtlich wird, größer werden.

In Bild 6.13 wird zudem aufgezeigt, dass der mittlere Abstand λ als Funktion der Fluenz Φ bei Pulsanzahlen $N_{\text{ppp}} > 30$ ausgeprägte Plateaus, d.h. Fluenzbereiche ohne signifikanten Anstieg des mittleren Abstandes λ , aufweist. Im Fluenzbereich $0.5 \text{ J/cm}^2 < \Phi < 0.65 \text{ J/cm}^2$ ist diese am ausgeprägtesten zu erkennen. Wenig ausgeprägte bzw. keine kegelartigen Strukturen werden für Pulsanzahlen $N_{\text{ppp}} < 30$ beobachtet, sodass die Messwerte die Abstände perlenartiger Strukturen angeben. Bei großen Pulsanzahlen N_{ppp} limitiert die laterale Propagationslänge der SPP L_i bei $1/e$ den mittleren Abstand λ und ist somit ein Maß zur größenmäßigen Abschätzung des mittleren Abstandes λ .

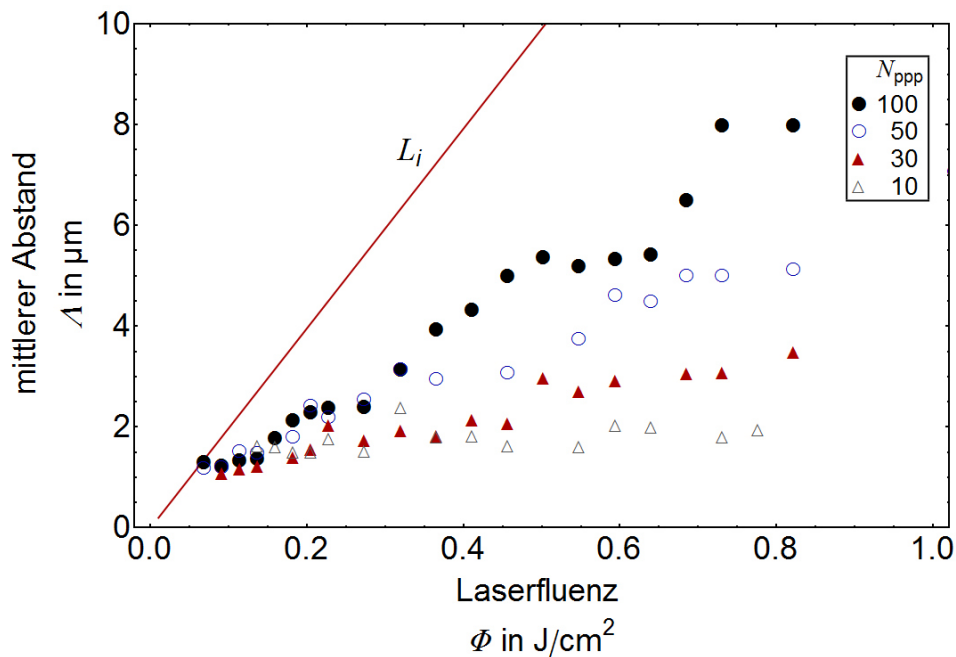


Bild 6.13: Mittlerer Abstand λ als Funktion der Fluenz Φ und der Pulsanzahl N_{ppp} ; Si <111>; $f_{\text{rep}} = 400$ kHz, $\lambda = 515$ nm, $d_{\text{fok}} = 23.6$ μm ; rote Linie stellt die theoretische laterale Propagationslänge L_i der SPP dar

Die Höhe θ kegelartiger Strukturen ist, wie in Kapitel 4.3.1.1 beschrieben, manuell bestimmt worden. Bei konstanten Laserparametern und variablem Hatchabstand $N_{\text{ppp},v}$ können unterschiedliche Strukturgrößen quasiperiodischer Strukturen auf der Oberfläche induziert werden, was Bild 6.14 verdeutlicht. Für den gewählten Hatchabstand³⁰ ist der Laser-Material-Wechselwirkungsbereich d_{limi} (siehe Gleichung 92) in diesem Fall zu klein, sodass kegelartige Strukturen nicht homogen auf der Oberfläche verteilt induziert werden.

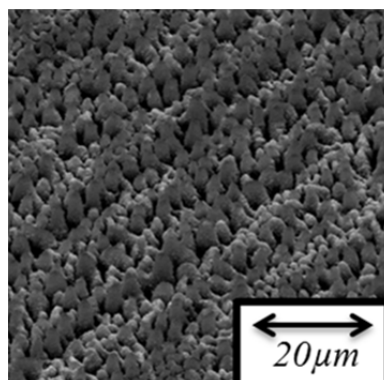


Bild 6.14: Quasiperiodische Strukturen mit unterschiedlichen Höhen θ bei konstanten Laserparametern; Si <111>; $\lambda = 515$ nm, $f_{\text{rep}} = 400$ kHz, $\Phi = 0.36$ J/cm^2 , $d_{\text{fok}} = 20$ μm , $N_{\text{ppp}} = 100$

³⁰ Standardmäßig ist ein Hatchabstand von $d_{\text{fok}}/2$, d.h. $N_{\text{ppp},v} = 2$, für die Untersuchungen verwendet worden (siehe zur Erläuterung Anhang 10.5 und 10.9).

Eine exakte und eindeutige manuelle Bestimmung der Strukturhöhe ist somit nur eingeschränkt möglich und hat eine große Streuung der Messwerte zur Folge, z.B. bei $N_{\text{ppp}} = 100$ (schwarze Punkte) in Bild 6.15 zu sehen.

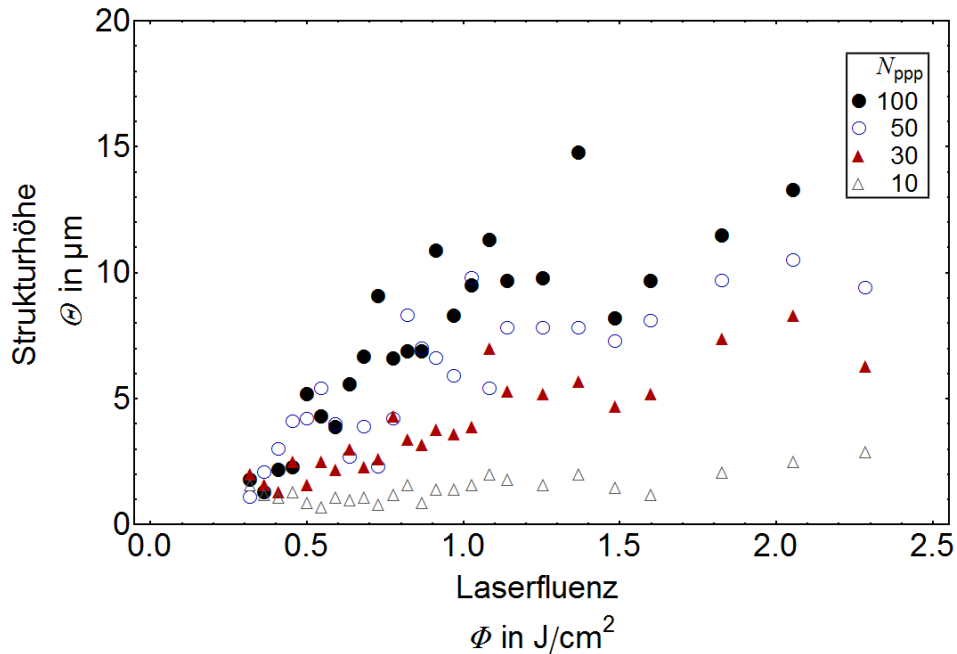


Bild 6.15: Höhe Θ als Funktion der Fluenz Φ und der Pulsanzahl N_{ppp} ; Si <111>;
 $f_{\text{rep}} = 400$ kHz, $\lambda = 515$ nm, $d_{\text{fok}} = 23.6$ μm

Der mittlere Abstand Λ wird zudem bei ansonsten konstanten Laserparametern durch den Fokusbereich d_{fok} beeinflusst. Der mittlere Abstand Λ kegelartiger Strukturen wird mit größerem Fokusbereich d_{fok} , wie in Bild 6.16 aufgeführt, bei konstanter Fluenz Φ größer. Unterhalb einer Schwellgrenze der Parameter Fokusbereich d_{fok} und Fluenz Φ , z.B. $d_{\text{fok}} = 7.6$ μm und $\Phi = 0.5$ J/cm², werden keine kegelartigen Strukturen beobachtet, d.h. das Abstandsfunktional Ψ weist einen großen Wert bei einer Topologie mit kleinem Strukturabstand Λ auf. Oberhalb einer Fluenschwellgrenze bei großen Φ geht die Topologie von laserinduzierten zu -erzeugten Strukturen über.

d_{fok} in μm	7.6	19.2	23.6	60
Φ in J/cm^2				
1.2	$\Lambda=4.1\mu\text{m}$ 	$\Lambda=5.1\mu\text{m}$ 	$\Lambda=6.5\mu\text{m}$ 	$\Lambda=9.9\mu\text{m}$
0.5	$\Lambda=1.5\mu\text{m}$ 	$\Lambda=2.8\mu\text{m}$ 	$\Lambda=3.8\mu\text{m}$ 	$\Lambda=7.0\mu\text{m}$
0.3	$\Lambda=---\mu\text{m}$ 	$\Lambda=1.7\mu\text{m}$ 	$\Lambda=2.2\mu\text{m}$ 	$\Lambda=3.3\mu\text{m}$

Bild 6.16: Topologie und mittlerer Abstand Λ kegelartiger Strukturen als Funktion des Fokussdurchmessers d_{fok} und der Laserfluens Φ ; optische Mikroskopieaufnahmen; mc-Si; TruMicro; $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $\lambda = 515 \text{ nm}$, $N_{\text{ppp}} = 50$

Zusätzlich kann mithilfe einer Zeitdifferenz zwischen einzelnen Laserpulsen t (Burstpulsen mit Zeitdifferenz t_B oder auch repetierenden Laserpulsen mit der Zeitdifferenz $1/f_{\text{rep}}$) gewählt werden, ob und wie kegelartige Strukturen erzeugt werden. Burstpulse werden mit der Laserstrahlquelle Rapid erzeugt. Sehr große Repetitionsraten $f_{\text{rep}} = 3.5 \text{ MHz}$ werden durch die Laserstrahlquelle TruVor bereitgestellt und Repetitionsraten bis $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$ mit der Laserstrahlquelle TruMicro realisiert. Die betrachteten Repetitionsraten $20 \text{ kHz} < f_{\text{rep}} \leq 400 \text{ kHz}$ entsprechen den Zeitdifferenzen $50 \mu\text{s} < t \leq 2.5 \mu\text{s}$ und folgen somit direkt auf die Zeitdifferenzen bei den Burstpulsexperimenten mit $40 \text{ ns} < t_B \leq 2800 \text{ ns}$ und bei der Repetitionsrate $f_{\text{rep}} = 3.5 \text{ MHz}$ mit $t = 286 \text{ ns}$.

Bei kleinen Zeitdifferenzen t ist der Laser-Material-Wechselwirkungsbereich beim darauffolgenden Laserpuls erwärmt, sodass vorhandene laserinduzierte Mikrostrukturen aufgeschmolzen sind oder zerstört werden, was in Bild 6.17 bei $t = 40 \text{ ns}$ zu sehen ist. Die thermische Beeinflussung der laserinduzierten Strukturen wird mit größerer Zeitdifferenz t kleiner und geht für kleine Repetitionsraten f_{rep} , d.h. große Pulszeitdifferenzen t , gegen null. Zusammenfassend werden unterschiedliche Topologien je nach Laserfluens Φ und Zeitdifferenz t bei Bestrahlung auf Silizium beobachtet. Unterhalb eines minimalen zeitlichen Abstandes t_{min} werden keine kegelartigen Strukturen beobachtet. Oberhalb dieses Schwellwertes werden die kegelartigen

Strukturen je nach Laserfluenz Φ und Anzahl der Pulse pro Punkt N_{ppp} stärker ausgebildet und verändern sich ab einer größeren Zeitdifferenz nicht mehr, was in Bild 6.17 anhand der Zeitdifferenzen $t = 400$ ns und $t = 2400$ ns verdeutlicht ist. Bei sehr großen Zeitdifferenzen t , d.h. bei kleinen Repetitionsraten f_{rep} , oxidieren nach der Schmelzerstarrung, d.h. in der festen Phase, die kegelartigen Strukturen oberflächlich. Dies wird anhand der gelblichen Färbung der prozessierten Flächen in Bild 6.6 ersichtlich.

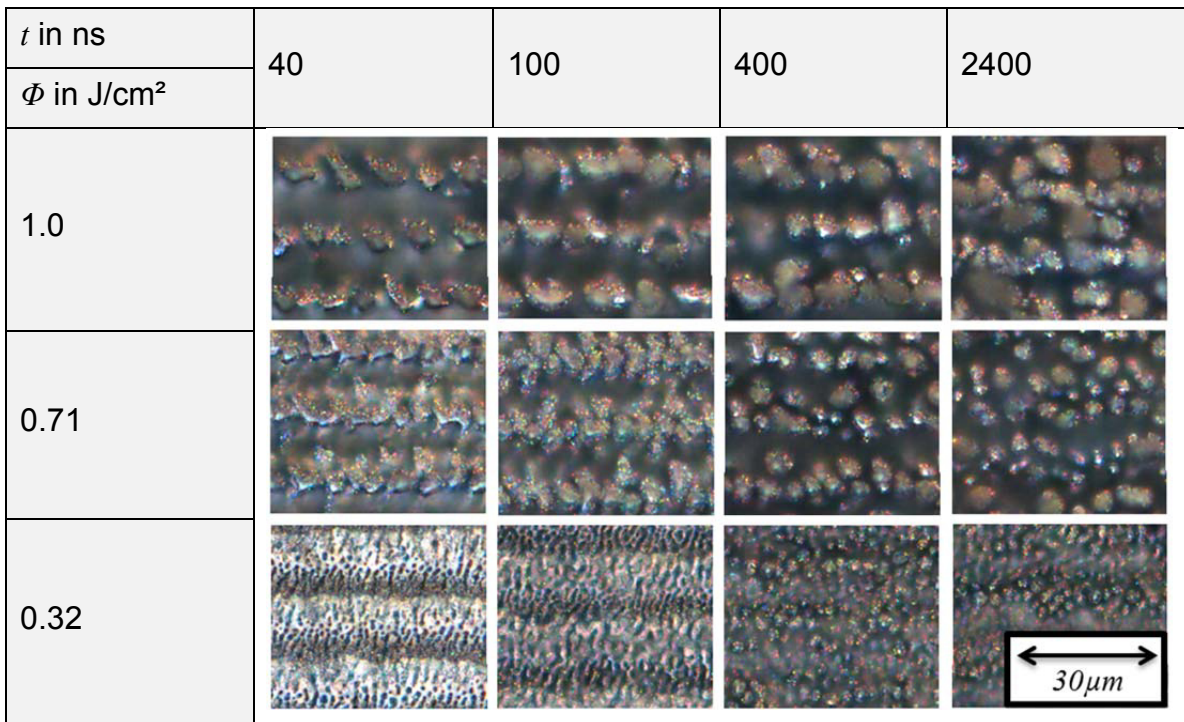


Bild 6.17: Topologie kegelartiger Strukturen als Funktion der Zeitdifferenz t und der Laserfluenz Φ ; optische Mikroskopieaufnahmen; Si<111>; Rapid; $f_{\text{rep}} = 50$ kHz, $\lambda = 532$ nm, $d_{\text{fok}} = 30$ μm , $N_{\text{ppp}} = 50$

Der Übergang von thermisch beeinflusster zu laserinduzierter Topologie wird anhand des Verlaufs des Abstandsfunktional Ψ , skizziert in Bild 6.18, deutlich. Bei kleinen Fluenzen Φ ist die thermisch beeinflusste Topologie durch Strukturen mit kleinen Abständen λ und somit einem großen Abstandsfunktional Ψ gekennzeichnet. Laserinduzierte kegelartige Strukturen weisen dazu kleinere Abstandsfunktionale Ψ auf. Für die Laserfluenz $\Phi = 1.0$ J/cm² kann kein typischer Übergangsbereich bestimmt werden, da bei jeder untersuchten Zeitdifferenz t ansatzweise kegelartige Strukturen beobachtet werden. Im Gegensatz zu Si<111> mit ca. $t_{\text{min}} = 200$ ns wird der Übergang der thermisch beeinflussten Topologie zu laserinduzierten kegelartigen Strukturen bei Si<100> aufgrund der verschiedenen kristallografischen Ausrichtung des Einheitskristalls der Atome bei ca. $t_{\text{min}} = 600$ ns beobachtet (siehe hierzu Bild 6.18). Somit können auf Si<111> kegelartige Strukturen im Vergleich zu Si<100> leichter erzeugt werden.

Im Falle größerer Repetitionsraten, z.B. $f_{\text{rep}} = 3.5$ MHz, und somit Zeitdifferenzen zwischen Laserpulsen mit $t = 286$ ns wird das Material stärker als bei Burstpulsen

thermisch belastet. Dadurch schmelzen die erzeugten Strukturen während der wiederholten Bestrahlung mehr auf, wie in Bild 6.19 zu erkennen ist, und oxidieren verstärkt aufgrund des großen Diffusionskoeffizientes von Sauerstoff in geschmolzenem heißem Si. Dieser ist um Größenordnungen größer als im festen und kalten Si [60].

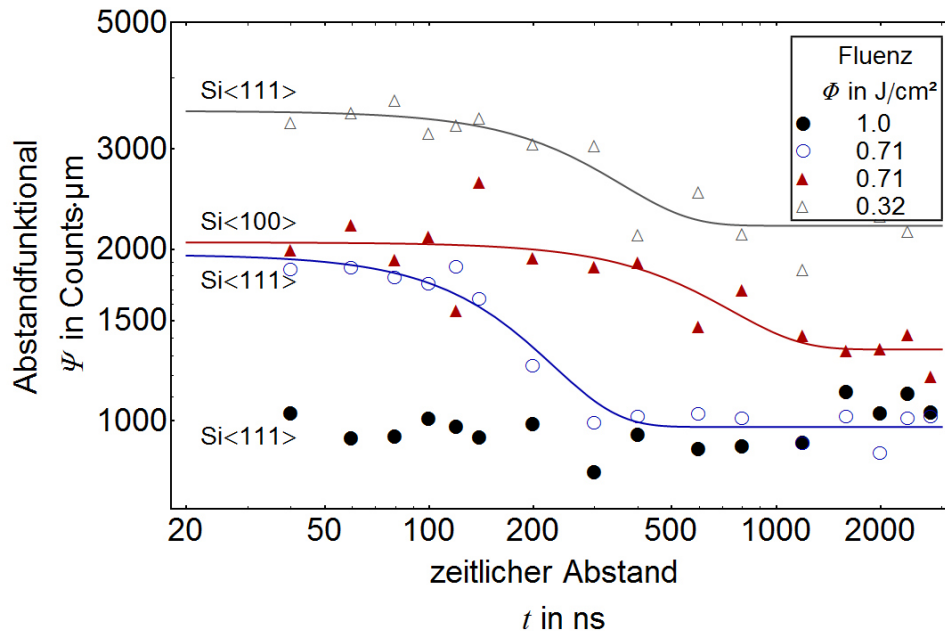


Bild 6.18: Abstandsfunktional Ψ kegelartiger Strukturen als Funktion der Zeitdifferenz t und Fluenz Φ für unterschiedliche kristallographische Orientierungen; Rapid; $f_{\text{rep}} = 50$ kHz, $\lambda = 532$ nm, $d_{\text{fok}} = 30$ μ m, $N_{\text{ppp}} = 50$; Linien dienen der optischen Führung

Bei der Repetitionsrate $f_{\text{rep}} = 3.5$ MHz akkumuliert die Wärmemenge im Laser-Materialbereich zwischen den einzelnen Pulsen (siehe beispielhaft Bild 2.7), sodass die Spitzen der kegelartigen Strukturen stark aufgeschmolzen, zerflossen und verformt sind. Dennoch können auch hier in Bild 6.19 die kristallografischen Ausrichtungen von multikristallem Si in Übereinstimmung mit Bild 6.18 am Laserprozessierungsergebnis unterschieden werden.

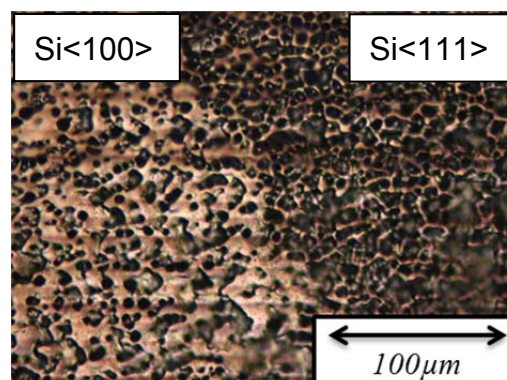


Bild 6.19: Mc-Si nach der Laserprozessierung mit einer Repetitionsrate $f_{\text{rep}} = 3.5$ MHz

Zusammenfassend sind bei großen Repetitionsraten f_{rep} keine zufriedenstellenden kegelartigen Strukturen herstellbar, sodass eine maximale Repetitionsrate f_{rep} für die Prozessierung von kegelartigen Strukturen definiert werden kann. Diese beträgt für Si bei den betrachteten Laserparametern und Laserstrahlquellen zwischen $400 \text{ kHz} < f_{\text{rep}} < 3500 \text{ kHz}$. Der mittlere Abstand λ als Funktion der Fluenz Φ weist bei Repetitionsraten $f_{\text{rep}} \leq 400 \text{ kHz}$, d.h. $t = 2.5 \mu\text{s}$, wie in Bild 6.20 dargestellt ist, keine signifikante Abhängigkeit von der Zeitdifferenz t auf. Somit ist die Akkumulation der Wärmemenge in Übereinstimmung zu Bild 6.18 bei der Laserprozessierung mit großen Zeitdifferenzen t vernachlässigbar.

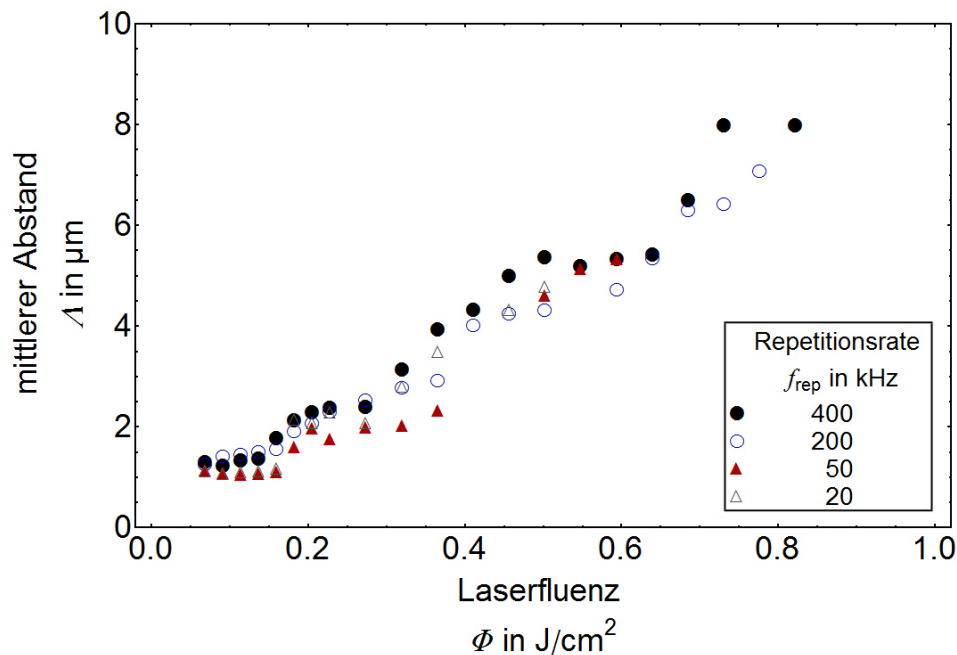


Bild 6.20: Mittlerer Abstand λ als Funktion der Fluenz Φ bei unterschiedlichen Repetitionsraten f_{rep} ; Si<111>; TruMicro; $\lambda = 515 \text{ nm}$, $d_{\text{fok}} = 23.6 \mu\text{m}$, $N_{\text{ppp}} = 100$

6.3.2 Externe elektrische Modifikation

In den Kapiteln 5 bis 6.3.1 sind die theoretisch bestimmten und experimentell validierten funktionalen Zusammenhänge zwischen der lateralen Propagationslänge L_i , dem mittleren Abstand λ und der Fluenz Φ dargelegt worden. In der theoretischen Beschreibung zur lateralen Propagationslänge von SPP L_i , wird aufgezeigt, dass externe elektrische Felder mit einer elektrischen Feldstärke E_0 die laterale Propagationslänge L_i , vergrößern können (siehe Kapitel 5.2.3.2). Dies soll hier näher betrachtet werden.

Für die Untersuchungen zur Entstehung kegelartiger Strukturen bei unterschiedlichen „externen elektrischen“ Prozessierungsparametern, z.B. der elektrischen Feldstärke E_0 , ist die Laserstrahlquelle TruMicro verwendet worden. Bei der Laserbearbeitung werden zusätzlich die externen elektrischen Parameter elektrische Feldstärke E_0 und Feldwinkel ω variiert. Die Prozessparameter sind in Tabelle 6.6 und eine beispielhafte Versuchsanordnung bei der Laserprozessierung mit zusätzlichem E-Feld ist in Bild

6.21 zu finden. Zusätzlich werden die Laserparameter Fluenz Φ und die Pulsanzahl N_{ppp} bei konstantem elektrischem Feld verändert.

Tabelle 6.6: Parameterbereiche zur Untersuchung der „externen elektrischen“ Modifikation, Laserstrahlquelle TruMicro

Parameter	Minimalwert	Maximalwert
el. Feldstärke E_0 in V/m	0	8300
Feldwinkel ω in $^\circ$	0	270
Anzahl der Pulse pro Punkt N_{ppp}	20	180
Repetitionsrate f_{rep} in kHz	50	400

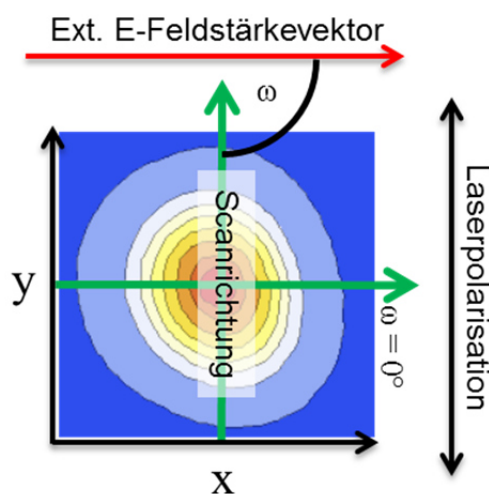


Bild 6.21: Laserintensitätsverteilung in Bezug zu dem externen elektrischen Feldstärkevektor \vec{E} , zu der Laserpolarisation \vec{P} und zu möglichen Scanrichtungen angegeben als Feldwinkel ω ; TruMicro

Laserinduzierte kegelartige Strukturen werden auf unterschiedlichen Si-Oberflächentopologien (siehe Tabelle 4.4) bei zusätzlichem elektrischem Feld untersucht. Der mittlere Abstand λ und die Streubreite $\Delta\lambda$ laserinduzierter kegelartiger Mikrostrukturen ist eine Funktion der verschiedenen Defektkonzentrationen der Oberflächen, wie mit Bild 5.1 und Bild 5.2 angedeutet worden ist, und zwar mit Typ I der kleinsten und Typ III der größten Defektkonzentration.

Die Laserprozessierung mit einem externen elektrischen Feld auf einer Oberfläche des Typ III – mit einer Versuchsanordnung nach Bild 6.21 – bewirkt die größte Änderung kegelartiger Strukturen im Vergleich zur Prozessierung ohne externe elektrische Felder. Demgegenüber weist die Topologie Typ I bei Laserbearbeitung mit zusätzlichem elektrischem Feld nahezu keine Änderung auf (siehe hierzu die Messgröße des mittleren Abstands λ in Bild 6.22). Auf den Oberflächen vom Typ I und Typ III ist die Standardabweichung σ_λ bei der Prozessierung mit denselben Laserparametern ohne zusätzliches elektrisches Feld ($\Phi = 0.5 \text{ J/cm}^2$, $d_{\text{fok}} = 20 \text{ }\mu\text{m}$, $N_{\text{ppp}} = 100$) zu $\sigma_\lambda = 0.48 \text{ }\mu\text{m}$ bestimmt worden. Ein signifikanter Anstieg des mittleren Abstandes λ ist für elektrische Feldstärken oberhalb $E_0 > 5 - 6 \text{ kV/m}$ zu beobachten.

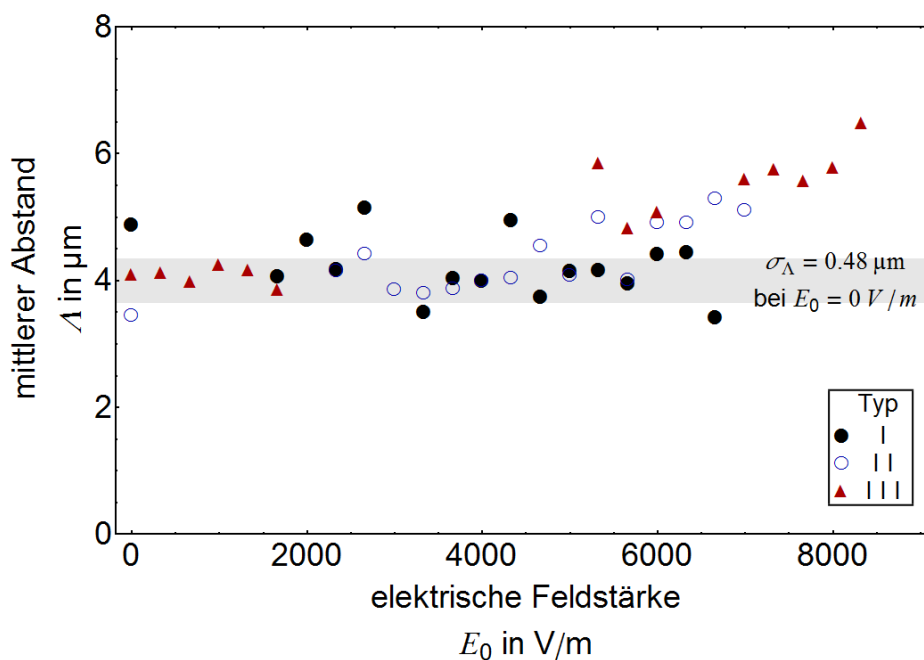


Bild 6.22: Mittlerer Abstand λ als Funktion der elektrischen Feldstärke E_0 ; der Feldwinkel beträgt $\omega = 0^\circ$ bei orthogonaler Laserpolarisation; TruMicro; $\Phi = 0.5 \text{ J/cm}^2$; $d_{\text{fok}} = 20 \text{ }\mu\text{m}$, $N_{\text{ppp}} = 100$

Das Abstandsfunktional Ψ verdeutlicht, wie in Bild 6.22 mithilfe des mittleren Abstands λ gezeigt, in Bild 6.23 den Einfluss eines externen elektrischen Feldes ab ca. $E_0 > 5 - 6 \text{ kV/m}$ und den der Defektkonzentration bzw. des Oberflächentyps auf die Topologie laserinduzierter quasiperiodischer kegelartiger Mikrostrukturen. Im Falle der Oberflächen Typ II und III ist ein ähnlicher funktionaler Zusammenhang des Abstandsfunktionals Ψ , wie in Bild 6.12 und Bild 6.18 gezeigt, zu beobachten (blaue und rote Kurve in Bild 6.23). Da keine größeren Feldstärken erzielt werden konnten³¹, ist kein unteres Plateauniveau für die Zerstörung der kegelartigen Strukturen bestimmt worden. Im

³¹ Die Wärmeentwicklung durch das externe elektrische Feld hat zuerst zum Verdampfen der Elektroden aus Silberleitpaste und anschließend zum thermomechanischen Versagen der Si-Probe geführt. Bei Experimenten mit unterschiedlichen Probengrößen konnte das mechanische Versagen der Probe mit dem geometrieabhängigen elektrischen Widerstand (Joulesche Erwärmung der Probe) erklärt werden.

Fälle der Oberfläche Typ I ist ein zu dem in Bild 6.12 und Bild 6.18 gezeigter, entgegengesetzter funktionaler Zusammenhang bei der Laserprozessierung mit zusätzlichem elektrischem Feld zu beobachten (schwarze Kurve in Bild 6.23). Der Anstieg des Abstandsfunktional Ψ für die Typ I-Oberfläche in Bild 6.24 deutet auf eine größere Strukturdichte bei kleinerem mittleren Abstand λ hin.

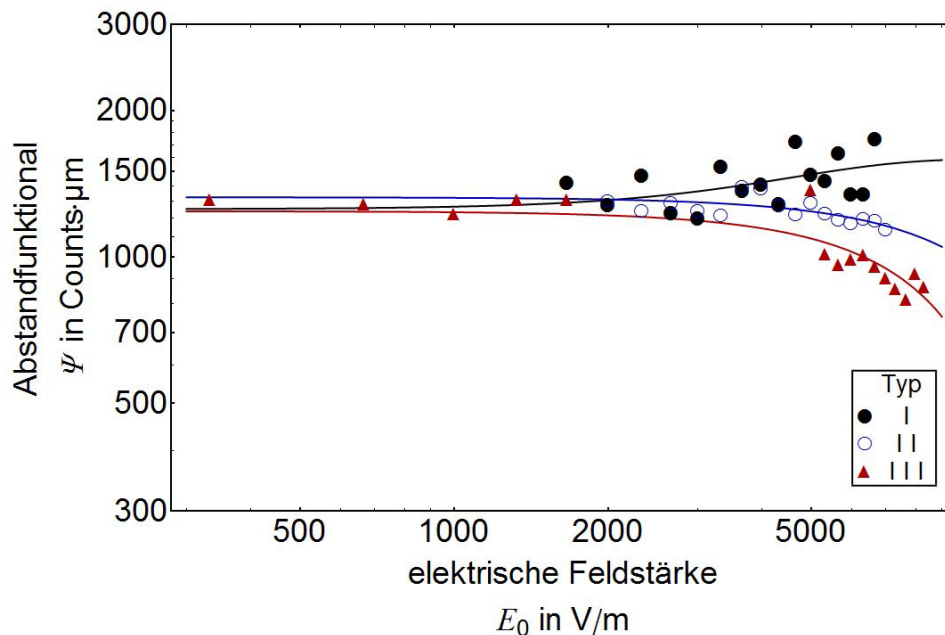


Bild 6.23: Verlauf des Abstandsfunktional Ψ kegelartiger Strukturen als Funktion der externen elektrischen Feldstärke E_0 ; der Feldwinkel beträgt $\omega = 0^\circ$; TruMicro; $\Phi = 0.5 \text{ J/cm}^2$, $d_{\text{fok}} = 20 \mu\text{m}$, $N_{\text{ppp}} = 100$; Linien dienen der optischen Führung der jeweiligen Messwerte

In Tabelle 6.7 ist veranschaulicht, dass die Streubreite $\Delta\lambda$ des mittleren Abstandes λ kegelartiger Strukturen eine Funktion der Oberfläche ist, d.h. Oberflächen mit einer großen Defektkonzentration, wie sie bei Typ III auftritt, haben eine große Streubreite $\Delta\lambda$ und umgekehrt. Eine Abhängigkeit der Streubreite $\Delta\lambda$ von der elektrischen Feldstärke E_0 konnte nicht eindeutig bestimmt werden.

Durch eine gleichmäßige Laserbearbeitung werden Defekte (siehe Kapitel 2.1.2 und 5.2.1) annähernd gleichverteilt im Laser-Material-Wechselwirkungsbereich erzeugt. Oberflächen mit einer kleinen initialen Defektkonzentration (Typ I) weisen somit eine größere Periodizität quasiperiodischer Strukturen auf. Im Falle großer Defektkonzentration (Typ III) können die Defektstellen inhomogen auf der Oberfläche verteilt sein. An diesen inhomogen verteilten Defektstellen werden die laserinduzierten Keimripples in gleicher Weise erzeugt (siehe hierzu Bild 5.2) und führen bei größeren Fluenzen Φ und Pulsanzahlen N_{ppp} zu quasiperiodischen Strukturen mit einer größeren Streubreite $\Delta\lambda$ des mittleren Abstandes λ .

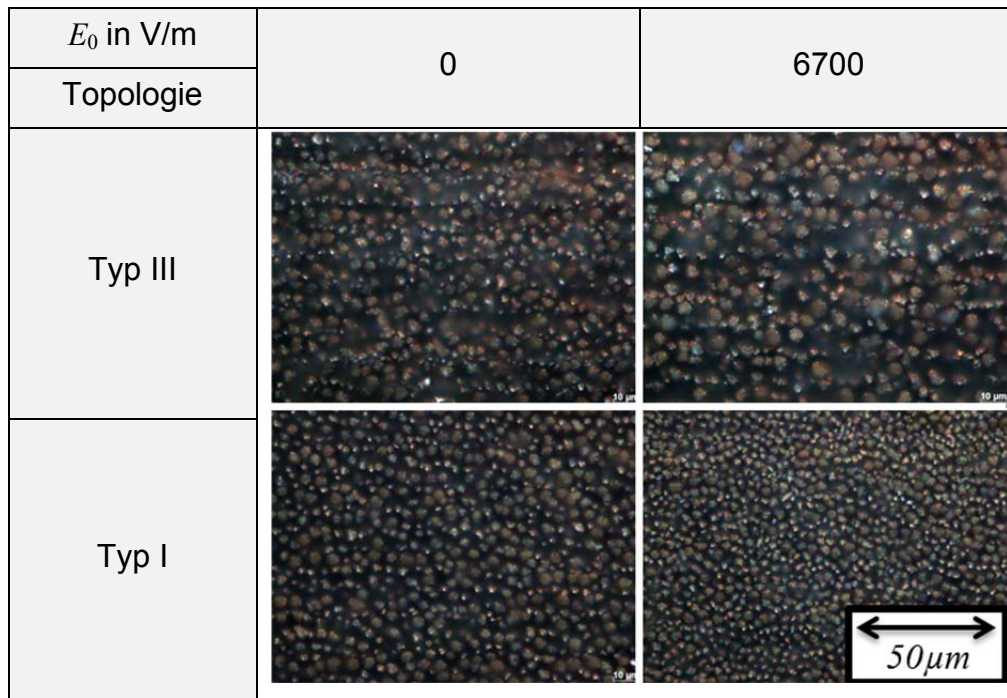


Bild 6.24: Topologie kegelartiger Strukturen bei unterschiedlichen elektrischen Feldstärken E_0 und Initialoberflächen; der Feldwinkel beträgt $\omega = 0^\circ$; exemplarische optische Mikroskopieaufnahmen der Messdaten aus Bild 6.23; TruMicro; $f_{\text{rep}} = 400$ kHz, $d_{\text{fok}} = 20$ μm , $N_{\text{ppp}} = 100$

Tabelle 6.7: Streubreite ΔA des mittleren Abstandes A kegelartiger Strukturen als Funktion der Initialoberfläche bzw. der Defektkonzentration, $\Phi = 0.5$ J/cm²; $d_{\text{fok}} = 20$ μm , $N_{\text{ppp}} = 100$

Initialoberfläche	Streubreite ΔA in μm
Typ I	1.94
Typ II	2.44
Typ III	3.43

Bei der Laserprozessierung mit zusätzlichem elektrischem Feld \vec{E} werden unterschiedliche elektrische Ströme I zwischen den Kontaktelektroden mit dem Abstand d_{el} , wie in Bild 4.2 gezeigt, in Abhängigkeit der Laser-, Material- und elektrischen Parameter induziert. Bei Oberflächen des Typs III wird im Vergleich zu einer defektarmen Oberfläche des Typs I ein größerer elektrischer Strom I erreicht, was in der folgenden Tabelle 6.8 aufgeführt ist. Die ohmsche Verlustwärme führt je nach Defektkonzentration bzw. Oberflächentyp ab ca. $E_0 > 10$ kV/m zu einem mechanischen Versagen bzw. zu einer Zerstörung des Materials.

Tabelle 6.8: Maximale elektrische Stromstärke I zwischen den Kontaktelektroden bei der Laserbearbeitung einer Siliziumprobe mit einer Kantenlänge von 20 mm und zusätzlicher elektrischer Feldstärke E_0 , $\Phi = 0.5 \text{ J/cm}^2$; $d_{\text{fok}} = 20 \text{ }\mu\text{m}$, $N_{\text{ppp}} = 100$, $E_0 = 8000 \text{ V/m}$, $\omega = 0^\circ$, $d_{\text{el}} = 3 \text{ mm}$

Initialoberfläche	Max. elektrische Stromstärke I in A
Typ I	0.3
Typ II	0.7
Typ III	0.8

Die folgenden quantitativen Untersuchungen zum mittleren Abstand λ als Funktion der Prozessierungsparameter, z.B. elektrische Feldstärke E_0 , werden auf Typ III-Oberflächen aufgrund der größten Topologieveränderung, wie in Bild 6.23 und Bild 6.24 zu sehen ist, realisiert. Im Weiteren werden die kegelartigen Strukturen als Funktion des Feldwinkels zwischen E-Feld-Richtung und Scanrichtung der Laserstrahlung verändert. Die Feldwinkel sind mit $\omega = 0^\circ/90^\circ/180^\circ/270^\circ$ variiert worden. Die Laserpolarisation \vec{P} ist orthogonal zum externen elektrischen Feldstärkevektor \vec{E} bei unterschiedlichen Scanrichtungen der Laserstrahlung, wie in Bild 6.21 dargestellt, angeordnet. Im Gegensatz dazu ist bei paralleler Ausrichtung der Laserpolarisation \vec{P} zum externen elektrischen Feldvektor \vec{E} experimentell keine signifikante Änderung des mittleren Abstandes λ der kegelartigen Strukturen im untersuchten Fluenzbereich $0.3 \text{ J/cm}^2 < \Phi < 0.6 \text{ J/cm}^2$ bei $N_{\text{ppp}} = 100$ als Funktion der elektrischen Feldstärke E_0 beobachtet worden.

Die Wirkung eines externen elektrischen Feldes E auf die Bildung quasiperiodischer kegelartiger Mikrostrukturen kann durch das Kreuzprodukt aus externem elektrischen Feldstärkevektor \vec{E} und Laserpolarisation \vec{P} determiniert werden. Bei orthogonaler Ausrichtung der Laserpolarisation \vec{P} zum externen elektrischen Feldstärkevektor \vec{E} ist das Kreuzprodukt beider Größen von null verschieden bzw. null bei paralleler Ausrichtung. Dies bedeutet, dass die Bildung kegelartiger Strukturen nach den Gleichungen 26 bis 28 maximal in Laserscanrichtung des externen elektrischen Feldstärkevektors \vec{E} , z.B. bei $\vec{E} = (E_0, 0, 0)$, und somit den Feldwinkeln $\omega = 0^\circ$ und $\omega = 180^\circ$ modifiziert werden sollte. Im Falle anderer Feldwinkel ω sollte die Modifikation kleiner und minimal bei den Feldwinkeln $\omega = 90^\circ$ und $\omega = 270^\circ$ sein. Die experimentellen Ergebnisse dazu sind in Bild 6.25 aufgeführt. Diese Messdaten verifizieren die vorherigen Annahmen.

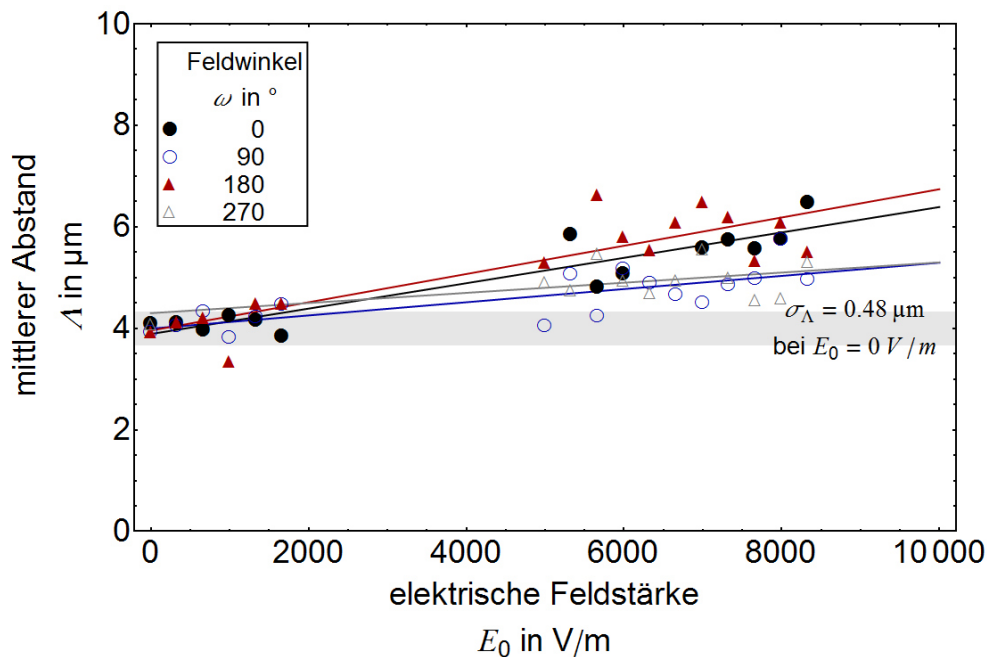


Bild 6.25: Mittlerer Abstand Δ als Funktion der elektrischen Feldstärke E_0 bei orthogonal ausgerichteter Laserpolarisation \vec{P} und dem Feldwinkel ω ; TruMicro; $\Phi = 0.5 \text{ J/cm}^2$, $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $d_{\text{fok}} = 20 \mu\text{m}$, $N_{\text{ppp}} = 100$; Linien dienen der optischen Führung der jeweiligen Messwerte

Der mittlere Abstand Δ wird für die grundlegende Laserparameter Fluenz Φ , Anzahl der Pulse pro Punkt N_{ppp} und Repetitionsrate f_{rep} als Funktion der externen elektrischen Feldstärke E_0 bei einem Feldwinkel $\omega = 0^\circ$ und orthogonaler Ausrichtung der Laserpolarisation \vec{P} im Weiteren untersucht.

Der Einfluss externer elektrischer Felder als Funktion des mittleren Abstandes Δ kegelartiger Strukturen ist proportional zur Fluenz Φ der Laserstrahlung (siehe hierzu die Gleichungen 17 bis 19, 26 bis 28 und 69 sowie Bild 6.26), d.h. bei größerer Fluenz Φ wird die Abtragsrate a_p und somit die laterale Propagationslänge L_i bei $1/e$ der Plasmonen größer. Das externe elektrische Feld wirkt bei größeren Fluenzen im Laser-Material-Wechselwirkungsbereich ähnlich zu Bild 5.10 und Gleichung 70 über eine größere Wechselwirkungsdauer t_{eff} . Infolgedessen wird ein messbarer Anstieg des mittleren Abstandes Δ ab einer Mindestfluenz beobachtet. Die Änderung des mittleren Abstandes Δ als Funktion der elektrischen Feldstärke E_0 ($\Delta\Delta/\Delta E_0$) geht bei der Mindestfluenz bei ca. $\Phi \leq 0.32 \text{ J/cm}^2$ gegen null, wie in Bild 6.26 erkennbar ist, d.h. die Wechselwirkungsdauer t_{eff} bleibt unverändert. Oberhalb dieses Kennwertes wird die Änderung des mittleren Abstandes Δ als Funktion der elektrischen Feldstärke E_0 ($\Delta\Delta/\Delta E_0$) größer. Analog hierzu wird das Abstandfunktional Ψ , d.h. die Dichte der kegelartigen Strukturen, kleiner für größere Fluenzen Φ , wie in Bild 6.27 ersichtlich ist.

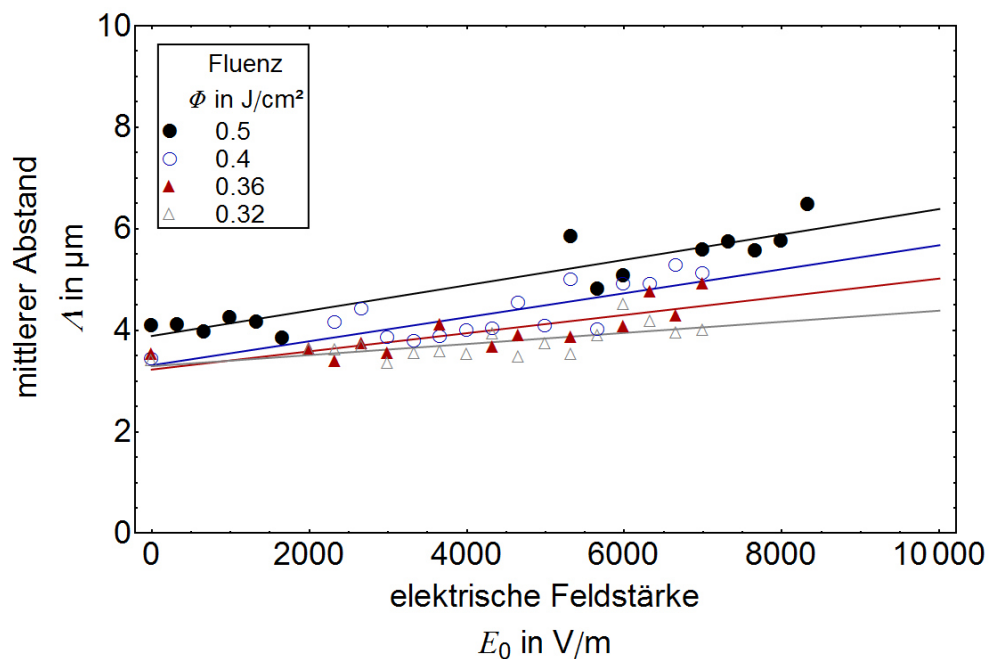


Bild 6.26: Mittlerer Abstand Δ als Funktion der externen elektrischen Feldstärke E_0 und der Fluenz Φ ; der Feldwinkel beträgt $\omega = 0^\circ$; TruMicro; $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $d_{\text{fok}} = 20 \mu\text{m}$, $N_{\text{ppp}} = 100$; Linien dienen der optischen Führung der jeweiligen Messwerte

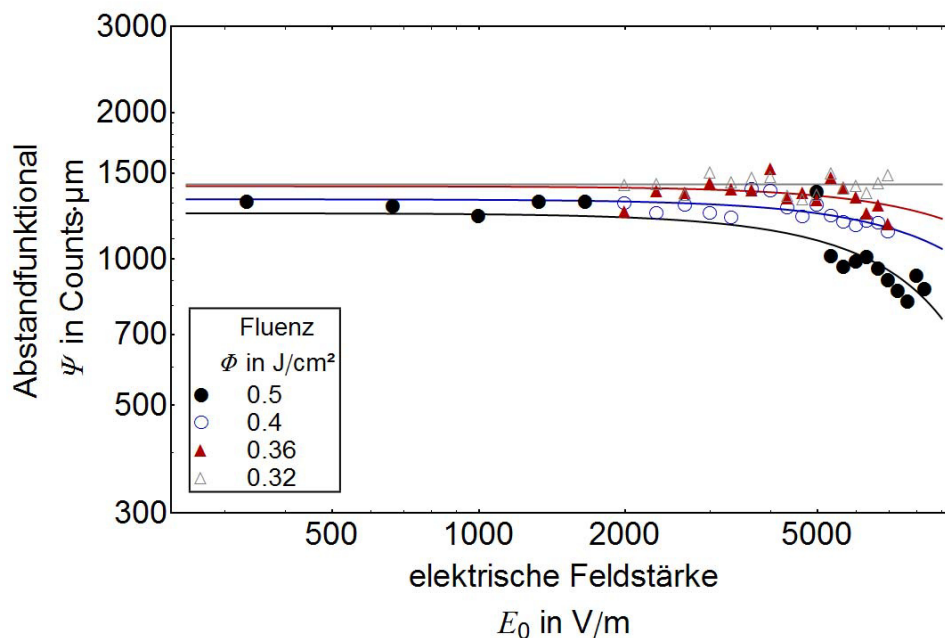


Bild 6.27: Abstandsfunktional Ψ kegelartiger Strukturen als Funktion der elektrischen Feldstärke E_0 ; der Feldwinkel beträgt $\omega = 0^\circ$; TruMicro; $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $d_{\text{fok}} = 20 \mu\text{m}$, $N_{\text{ppp}} = 100$; Linien dienen der optischen Führung der jeweiligen Messwerte

Der mittlere Abstand Δ als Funktion der Anzahl der Pulse pro Punkt N_{ppp} in Bild 6.28 bei konstanter Fluenz wird mit größerem elektrischem Feldstärkevektor in Analogie

zu Bild 6.13 größer. Der Unterschied des mittleren Abstandes λ als Funktion der elektrischen Feldstärke ist bis ca. $N_{\text{ppp}} = 50 - 70$ nicht bestimmbar. Für Werte größer als $N_{\text{ppp}} > 70$ und für $E_0 = 6666 \text{ V/m}$ wird der mittlere Abstand λ größer. Bei kleineren Feldstärken E_0 weisen die mittleren Abstände λ keinen signifikanten Unterschied auf. Hierzu kann Bild 6.27 bei kleinen elektrischen Feldstärken E_0 als Vergleich herangezogen werden. Die Zunahme des mittleren Abstandes λ als Funktion der Anzahl der Pulse pro Punkt N_{ppp} erfolgt im Gegensatz zur elektrischen Feldstärke E_0 nicht linear.

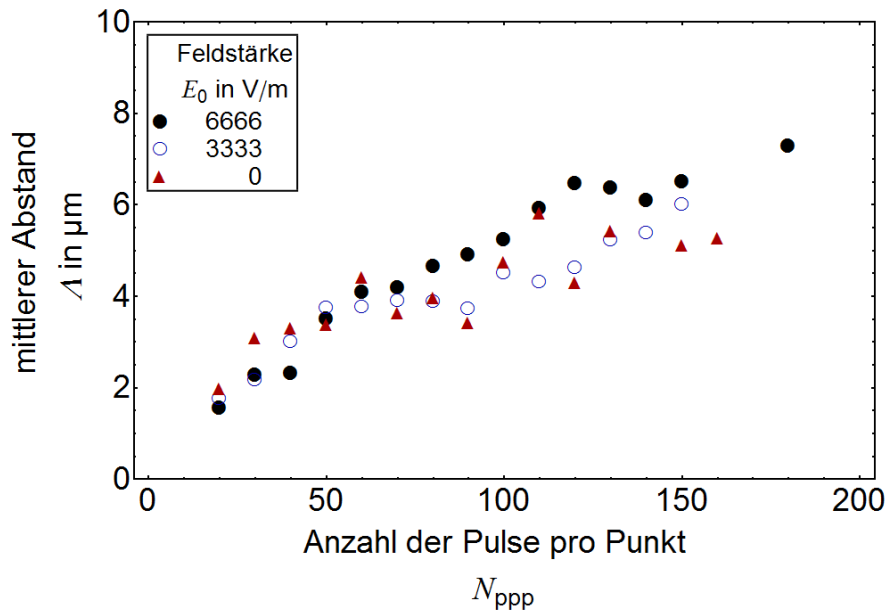


Bild 6.28: Mittlerer Abstand λ als Funktion der Anzahl der Pulse pro Punkt N_{ppp} für unterschiedliche elektrische Feldstärken E_0 ; der Feldwinkel beträgt $\omega = 0^\circ$; TruMicro; $\Phi = 0.5 \text{ J/cm}^2$, $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $d_{\text{fok}} = 20 \mu\text{m}$, $N_{\text{ppp}} = 100$

Bei der Prozessierung mit Laserstrahlung unterschiedlicher Repetitionsraten im Bereich $50 \text{ kHz} \leq f_{\text{rep}} \leq 400 \text{ kHz}$ und veränderlichen externen elektrischen Feldstärken $0 \text{ V/m} \leq E_0 \leq 8000 \text{ V/m}$ konnte kein funktionaler Zusammenhang des mittleren Abstandes λ aufgrund der großen Zeitdauer zwischen den einzelnen Laserpulsen festgestellt werden. Dies deckt sich mit den in Kapitel 6.3.1 ausgeführten Beobachtungen.

Die Höhe θ kegelartiger Strukturen in Bild 6.29 nimmt analog zum mittleren Abstand λ mit größerer externer elektrischer Feldstärke E_0 zu. Die Steigungsraten $\Delta\theta/\Delta E_0$ und $\Delta\lambda/\Delta E_0$ beider Abhängigkeiten θ und λ sind unterschiedlich (siehe auch Bild 6.7 zum Vergleich als Funktion der Fluenz Φ). Das Aspektverhältnis dieser beiden Größen $\Delta\theta/\Delta\lambda$ ist nahezu konstant, was später in Bild 7.8 verdeutlicht wird.

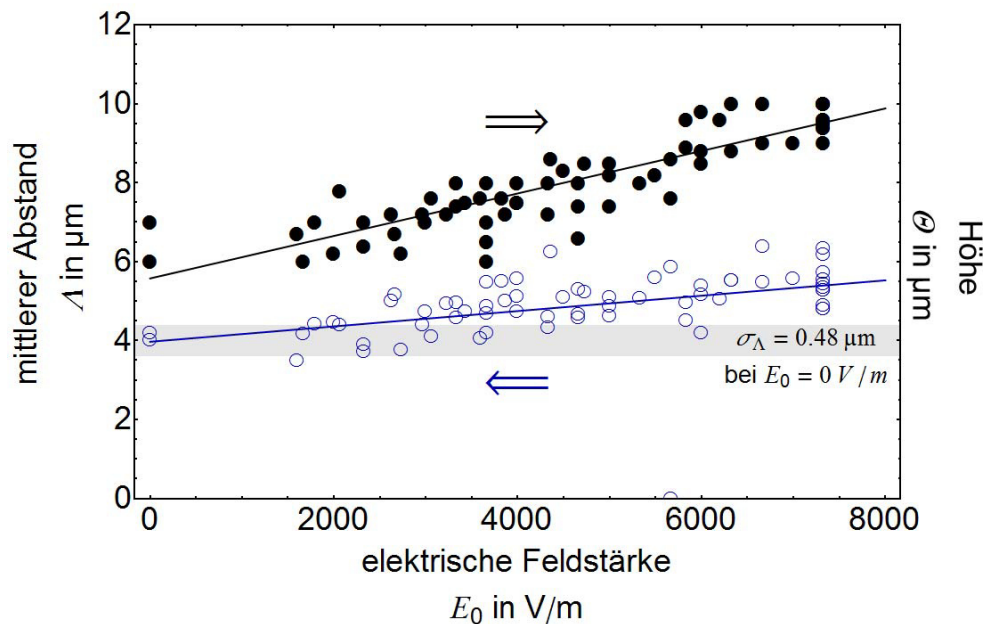


Bild 6.29: Mittlerer Abstand Δ und Höhe Θ als Funktion der externen elektrischen Feldstärke E_0 ; der Feldwinkel beträgt $\omega = 0^\circ$; TruMicro; $\Phi = 0.5 \text{ J/cm}^2$; $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $d_{\text{fok}} = 20 \text{ }\mu\text{m}$, $N_{\text{ppp}} = 100$

Die notwendige Laserfluenz Φ zur Erzeugung bestimmter kegelartiger Strukturen wird durch ein zusätzliches externes elektrisches Feld kleiner, wie u.a. in Bild 6.29 und Bild 6.30 verdeutlicht wird. Die Leistungszahl³² A_E / Δ eines externen elektrischen Feldes zur Modifikation der kegelartigen Strukturen beträgt im untersuchten Fluenzbereich $A_E / \Delta = 1.32 - 1.68$ (siehe Bild 6.30) und führt zu einer Energieeinsparung von ca. $\Phi = 0.2 - 0.3 \text{ J/cm}^2$ absolut im untersuchten Fluenzbereich. Dies kann zu einer bedeutenden Leistungseinsparung bei der Strukturierung mit quasiperiodischen kegelartigen Strukturen auf Silizium-Wafern für Solarzellen führen. Dieser Sachverhalt wird in Kapitel 7 weiter untersucht.

³² Die Leistungszahl entspricht dem Verhältnis aus mittlerem Abstand mit elektrischem Feld A_E und ohne Δ : A_E / Δ .

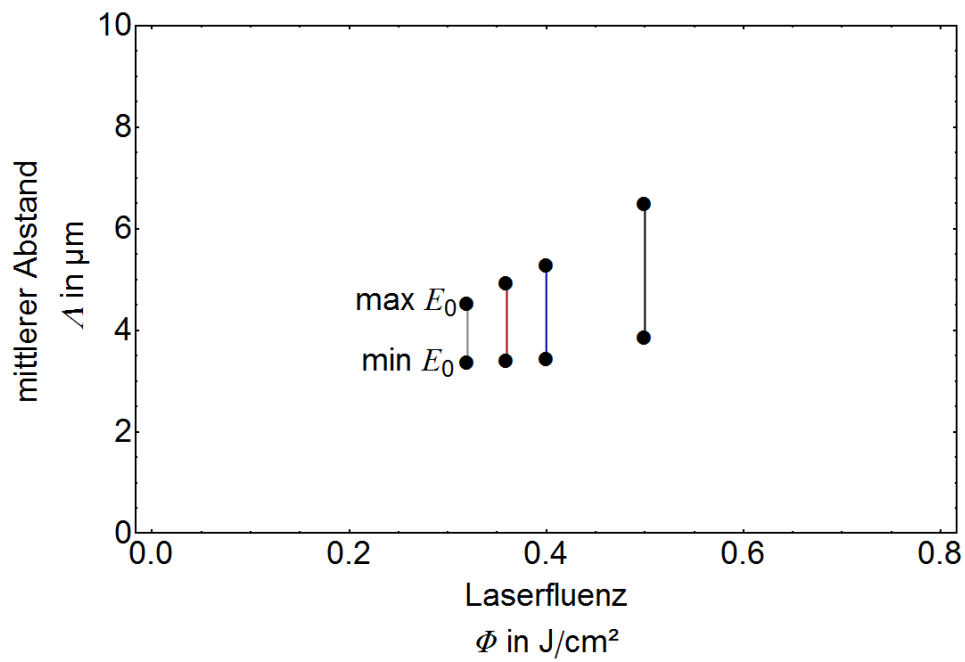


Bild 6.30: Mittlerer Abstand λ als Funktion der Fluenz Φ für unterschiedliche elektrische Feldstärken E_0 ; der Feldwinkel beträgt $\omega = 0^\circ$; Typ III; TruMicro; $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $d_{\text{fok}} = 20 \mu\text{m}$

7 Qualifizierung im Hinblick auf die Photovoltaik

Die dargestellten Grundlagenuntersuchungen zu laserinduzierten Strukturen auf Halbleiteroberflächen zeigen auf, inwieweit quasiperiodische Strukturen induziert und verändert werden können. Bei geeigneter Wahl der Prozessierungsparameter ist es möglich, den Reflexionsgrad R der bestrahlten Materialoberfläche durch quasiperiodische kegelartige Strukturen signifikant zu reduzieren (siehe hierzu u.a. [102]). Hierbei sind die Topologieparameter Strukturhöhe ϑ und Strukturabstand Λ von entscheidender Bedeutung. In Kapitel 7.1 wird die mögliche Reflexionsgradreduzierung als Funktion der Topologieparameter ϑ und Λ durch Raytracing evaluiert. In dem darauffolgenden Kapitel 7.2 werden dem Raytracing real herstellbare Topologien im Hinblick auf ihren spektralen Reflexionsgrad R vergleichend gegenübergestellt. Auf Basis dieser Untersuchungen werden in Kapitel 7.3 geeignete Prozessierungsparameter zur Reflexionsgradreduzierung von Silizium-Solarwafern bei gleichzeitig großer Flächenprozessierungsgeschwindigkeit v_a ausgewählt. Große Flächengeschwindigkeiten v_a werden hierbei mittels der parallelisierten Laserprozessierung erreicht. Im Anschluss werden die strukturierten reflexionsgradreduzierten Wafer zu Solarzellen, mit Ziel des Nachweises der Wirkungsgradsteigerung η , prozessiert.

7.1 Mikrostrukturen zur Reflexionsgradreduzierung von Oberflächen

Quasiperiodische kegelartige Strukturen reduzieren den Reflexionsgrad R eines Materials als Funktion ihrer topologischen Eigenschaften [37, 102, 125]. Die experimentell beobachteten kegelartigen Strukturen werden mithilfe von drei idealisierten geometrischen Strukturen – nadel-, kegel- und pyramidenförmig –, die in Bild 7.1 dargestellt sind, genähert. Die größte geometrische Übereinstimmung besteht zwischen kegelförmigen und laserinduzierten quasiperiodischen kegelartigen Mikrostrukturen, wie sie u.a. in Bild 6.14 zu sehen sind.

Der spektral gemittelte Reflexionsgrad R_g (siehe Kapitel 4.3.1.2) ist als Funktion des mittleren Abstandes Λ und der Strukturhöhe ϑ für die idealisierten Strukturen mittels Raytracing bestimmt worden. Der spektral gemittelte Reflexionsgrad bezieht sich auf das solare Strahlungsspektrum (siehe hierzu den Verlauf in Bild 2.12) für eine gestreute und gerichtete Reflexion im Wellenlängenbereich $\lambda = 300 - 1100$ nm bei Silizium. Letztgenanntes veranschaulicht Bild 2.18. Hierbei wird die spektrale Abhängigkeit des Brechungsindex $n(\lambda)$ [39] und die Winkelabhängigkeit der Reflektivität berücksichtigt. Aus den vorangegangenen Erläuterungen folgt der in Bild 7.1 skizzierte spektral gemittelte Reflexionsgrad R_g als Funktion des Aspektverhältnisses ϑ/Λ . Erreichbare spektral gemittelte Reflexionsgrade R_g für Strukturen mit mittleren Aspektverhältnissen ϑ/Λ sind Tabelle 7.1 zu entnehmen. Das Raytracing ist im Anhang 10.10 näher erläutert. Der minimal erzielbare Reflexionsgrad R_g ist eine Funktion der Topologie bei unterschiedlichen Aspektverhältnissen ϑ/Λ . Kegelförmige Strukturen weisen über einen großen Aspektverhältnisbereich ϑ/Λ kleine Reflexionsgrade R_g auf. Bei großen und kleinen Aspektverhältnissen ϑ/Λ sind sie nur unwesentlich

schlechter als die anderen betrachteten Topologien und in einem mittleren Aspektverhältnisbereich von $\theta/\lambda = 2/3-3/2$ ist der Reflexionsgrad im Vergleich zu den anderen Strukturen am kleinsten.

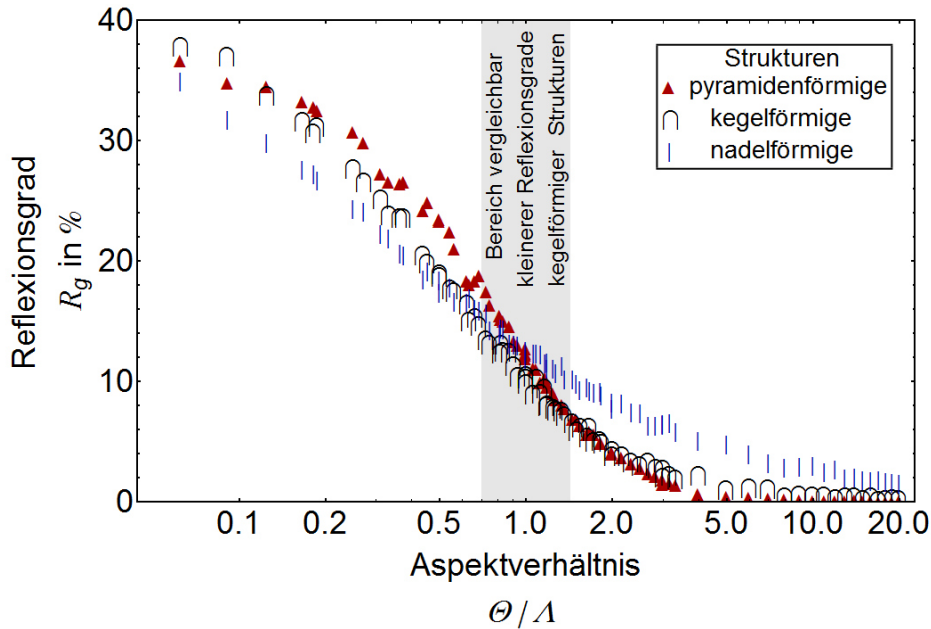


Bild 7.1: Theoretisch ermittelter Reflexionsgrad R_g (Wellenlängenbereich $\lambda = 300 - 1100$ nm) als Funktion des Aspektverhältnisses θ/λ für unterschiedliche Topologien; Raytracing

Tabelle 7.1: Berechneter spektral gemittelter Reflexionsgrad R_g als Funktion der Topologie bei unterschiedlichen Aspektverhältnissen; Silizium im Wellenlängenbereich $\lambda = 300 - 1100$ nm

Aspektverhältnis θ/λ	Pyramiden R_g in %	Kegel R_g in %	Nadeln R_g in %
5	0.51 ± 0.12	1.09 ± 0.07	4.64 ± 0.27
2	4.00 ± 0.22	4.43 ± 0.33	8.39 ± 0.46
3/2	6.84 ± 0.25	6.10 ± 0.30	10.12 ± 0.37
1	12.28 ± 0.35	10.06 ± 0.44	12.60 ± 0.40
2/3	18.36 ± 0.46	15.24 ± 0.59	15.94 ± 0.53
1/2	23.93 ± 0.45	19.17 ± 0.60	18.21 ± 0.58
1/5	31.98 ± 0.76	30.13 ± 0.71	26.24 ± 0.58

Mittels Laserbearbeitung werden quasiperiodische Mikrostrukturen auf der Oberfläche von Silizium erzeugt. Bei geeigneten Topologieparametern ($\theta/\lambda = 2/3-3/2$) reduzieren quasiperiodische kegelförmige Mikrostrukturen den Reflexionsgrad R im Vergleich zu pyramiden- und nadelförmigen Strukturen besser. Das genaue Aspektver-

hältnis θ/λ ist dabei eine Funktion der Laserparameter und insbesondere der Fluenz Φ . Technologisch relevante Strukturen sind durch ein Aspektverhältnis $\theta/\lambda > 0.5$ gekennzeichnet. Mit diesen wird der spektral gemittelte Reflexionsgrad auf unter $R_g < 20\%$ reduziert, wie in Bild 7.1 anhand der theoretischen Betrachtung deutlich wird, und weist somit einen kleineren Reflexionsgrad als isostrukturiertes multikristallines Silizium (Oberfläche Typ II) auf, was anhand der experimentell bestimmten Kurven in u.a Bild 7.2 zu erkennen ist.

7.2 Reflexionsgradreduzierung durch laserinduzierte Mikrostrukturen

Die geometrischen Kennwerte laserinduzierter quasiperiodischer Mikrostrukturen sind im Mikrometermaßstab, z.B. bei einem mittleren Abstand λ , in Kapitel 6 charakterisiert worden. Die Oberflächencharakterisierung im Makromaßstab erfolgt mittels eines hybriden Ansatzes aus Photo- und Spektrometrie anhand der eingeführten Größe „normierter Grauwert“ (GSV) nach Kapitel 4.3.1.2 und des Reflexionsgrades R . Diese Zusammenhänge werden für laserprozessiertes multikristallines Silizium ermittelt und anschließend wird der Reflexionsgrad R in Abhängigkeit unterschiedlicher Prozessparameter, z.B. Fluenz Φ und externe elektrische Feldstärke E_0 , bestimmt.

Die Reduzierung des Reflexionsgrades erfolgt bis $\Phi = 0.5 \text{ J/cm}^2$, wie in Bild 7.2 verdeutlicht, spektral homogen und breitbandig. Für größere Fluenzen ($\Phi > 0.7 \text{ J/cm}^2$) wird die Oberfläche verstärkt oxidiert und die Oxide agglomerieren als SiO_2 -Partikel auf der Oberfläche. Für Wellenlängen $\lambda > 600 \text{ nm}$ werden im Vergleich zu kleineren Wellenlängen größere Reflexionsgrade R gemessen, ebenfalls gezeigt in Bild 7.2 bei der Fluenz $\Phi = 0.72 \text{ J/cm}^2$. Die Oxidation ist anhand von EDX-Messungen verifiziert worden. Der Sauerstoffgehalt von nicht gereinigten Oberflächen kann bis zu 30 at.% bei großen Fluenzen Φ und Pulsen pro Punkt N_{ppp} erreichen. Analog hierzu sind, wie in Bild 6.6 gezeigt, gelbliche Verfärbungen, die in Flusssäure aufgelöst werden können³³, an der Oberfläche zu erkennen. Nach dem Ätzschritt bleibt nicht-oxidiertes Silizium zurück. Größere Fluenzen Φ bei einer gleichzeitig großen Anzahl der Pulse pro Punkt N_{ppp} sind für die Prozessierung von Si nicht sinnvoll, da die Oxidation stärker ausgeprägt ist. Im Idealfall wird ein Reflexionsgrad R von nicht unter $R = 4 - 5\%$ bei der Fluenz $\Phi = 0.5 \text{ J/cm}^2$ erreicht. Für die Anwendung der Reflexionsgradreduzierung bei effizienten Silizium-Solarzellen sind somit in Übereinstimmung zur Literatur [88] Oberflächenreinigungsschritte erforderlich (siehe hierzu auch Kapitel 2.3.2 und Bild 2.25).

³³ Flusssäure HF ätzt SiO_2 : $\text{SiO}_2(\text{solid}) + 4 \text{ HF}(\text{liquid}) \rightarrow \text{SiF}_4(\text{gas}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{liquid})$

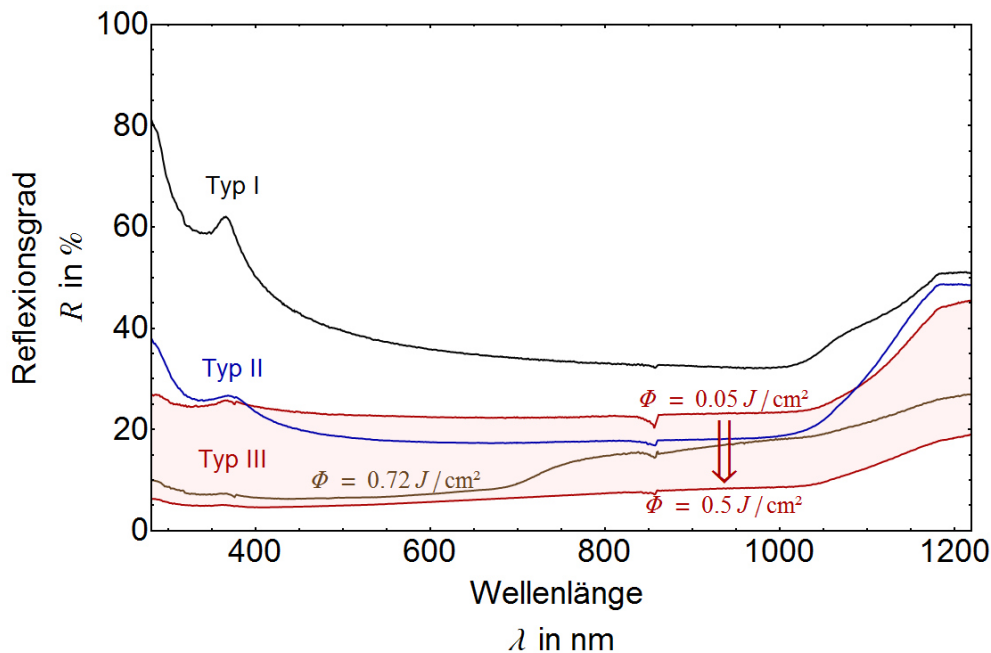


Bild 7.2: Reflexionsgrad R als Funktion der Wellenlänge λ für verschiedene Fluenzen Φ und Initialoberflächen; Typ I-III entsprechend den Materialklassifikationen in Tabelle 4.4; TruMicro; $f_{\text{rep}} = 400$ kHz, $\lambda = 515$ nm, $d_{\text{fok}} = 20$ μm , $N_{\text{ppp}} = 100$

Die Grauwerte (GSV) werden als Funktion des Reflexionsgrades $R_{500\text{nm}}$ bei $\lambda = 500$ nm referenziert, da der Einfluss der Oxidation bei größeren Wellenlängen beobachtet wird und die spektrale Strahlungsleistungsdichte der Sonne bei dieser Wellenlänge ein globales Maximum aufweist (siehe Bild 2.12). Die photometrische Vermessung der Grauwerte strukturierter Flächen erfolgt zur Vergleichbarkeit gleichzeitig mit den Referenzproben. Die Ausgleichsfunktion des GSV's in Bild 7.3 als Funktion des Reflexionsgrades R kann mithilfe eines Polynoms³⁴ approximiert werden.

Wie in Bild 7.4 veranschaulicht, stimmt im Fluenzbereich $0.1 \text{ J/cm}^2 < \Phi < 0.7 \text{ J/cm}^2$ der spektrometrisch ermittelte Reflexionsgrad $R_{500\text{nm}}$ der Referenzproben mit den mittels des hybriden Ansatzes bestimmten Messwerten vergleichbaren Probenmaterials überein. Das Aspektverhältnis θ/λ zur Bestimmung eines theoretischen Reflexionsgrades R beträgt für die Fluenz $\Phi = 0.5 \text{ J/cm}^2$ bei $N_{\text{ppp}} = 100$ $\theta/\lambda = 1.64 \pm 0.19$, was in Bild 7.8 gezeigt wird. Der korrespondierende, mittels Raytracing berechnete spektral gemittelte Reflexionsgrad R_g approximiert die gemessenen Werte übereinstimmend. Der hybride Ansatz zur Bestimmung der Reflexionsgrade ist somit für die weitergehenden Untersuchungen validiert und wird als Auswertegröße für die Bestimmung reflexionsgradreduzierter Oberflächen in Abhängigkeit der Prozessparameter verwendet.

³⁴ $R_{500\text{nm}} = 118.23 \cdot \text{GSV}^2 - 25.17 \cdot \text{GSV} + 4.68$

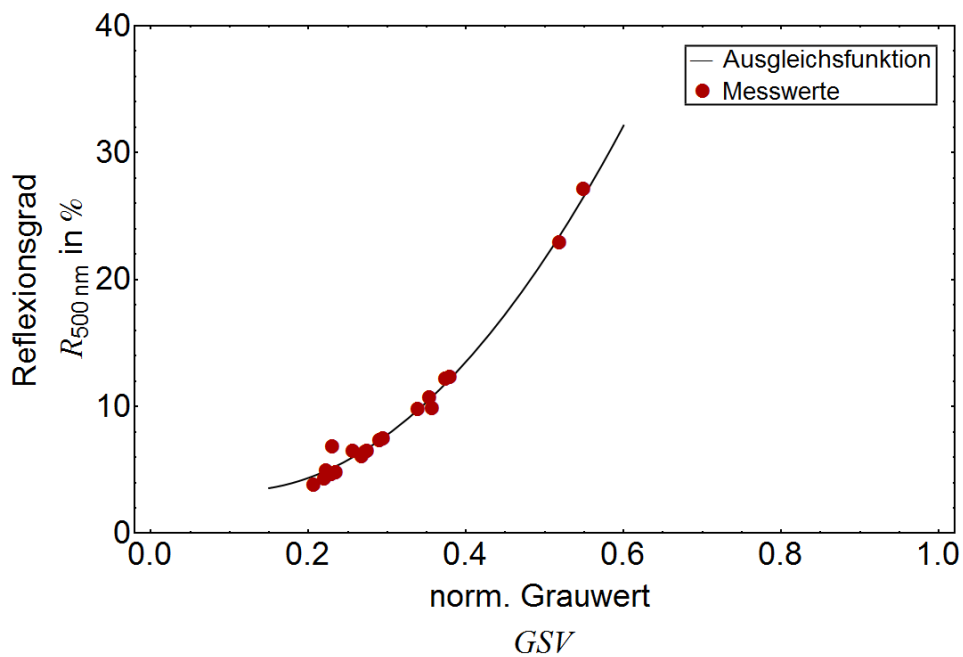


Bild 7.3: Ausgleichsfunktion und gemessener Reflexionsgrad R bei $\lambda = 500 \text{ nm}$ für Silizium als Funktion des Grauwertes (GSV)

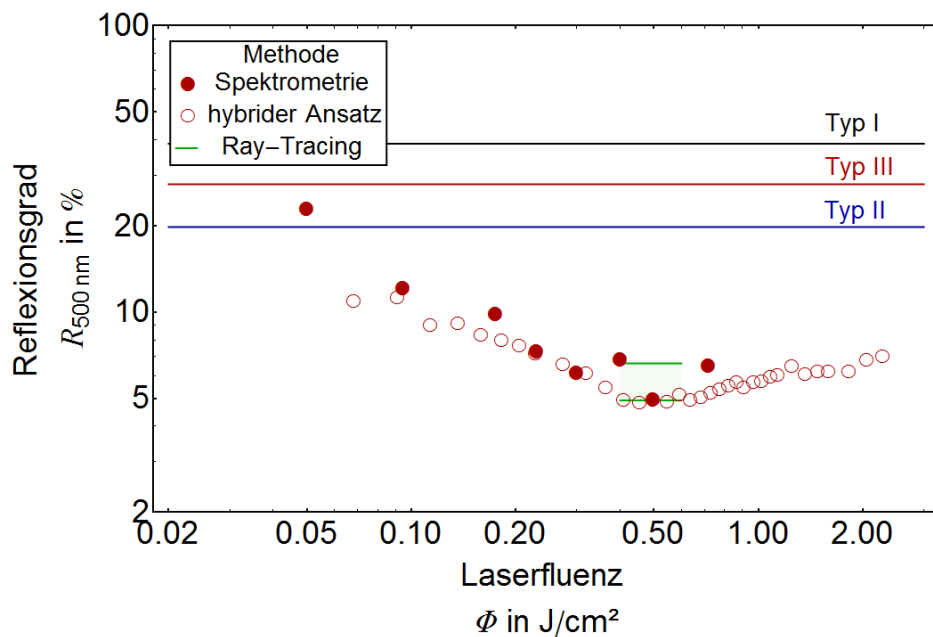


Bild 7.4: Reflexionsgrad R als Funktion der Fluenz Φ bei unterschiedlichen Messmethoden, siehe Tabelle 4.7 und dem Raytracing; TruMicro; $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $\lambda = 515 \text{ nm}$, $d_{\text{fok}} = 20 \mu\text{m}$, $N_{\text{ppp}} = 100$

In den Untersuchungen sind diverse Laserparameter, wie in den Kapiteln 6.2 und 6.3 verwendet, variiert worden. Die Auflistung der Parameterbereiche ist in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

Tabelle 7.2: Parameterbereiche zur Erzeugung und Modifikation des Reflexionsgrades laserinduzierter Mikrostrukturen, TruMicro

Parameter	Minimalwert	Maximalwert
Fluenz Φ in J/cm ²	0.1	2.3
Anzahl der Pulse pro Punkt N_{ppp}	10	180
Repetitionsrate f_{rep} in kHz	20	400
Fokusbildmesser d_{fok} in μm	20	60
el. Feldstärkevektor \vec{E} in V/m	0	8300

Im Allgemeinen ist das Reflexionsvermögen quasiperiodischer kegelartiger Mikrostrukturen eine Funktion der Prozessparameter, z.B. Fluenz Φ und Pulsanzahl N_{ppp} . Der Reflexionsgrad $R_{500\text{nm}}$ weist ein in Bild 7.5 dargestelltes Minimum bei optimalen Aspektverhältnissen der kegelartigen Strukturen bei Bearbeitung von Silizium mit den Laserparametern $\Phi = 0.5 \text{ J/cm}^2$ und $N_{\text{ppp}} = 100$ auf. Im Falle kleinerer Fluenzen sind die Strukturen kleiner (siehe Bild 6.15), weisen ein kleineres Aspektverhältnis – Verhältnis der Kennwerte in Bild 6.13 und Bild 6.15 – und somit einen größeren Reflexionsgrad auf, was bereits in Bild 7.1 theoretisch gezeigt worden ist. Bei größeren Fluenzen werden die kegelartigen Strukturen durch thermische Effekte zusammengeschmolzen bzw. zerstört, sodass diese nicht mehr eindeutig charakterisiert werden können. Typischerweise wird dadurch der Reflexionsgrad $R_{500\text{nm}}$ größer, wie in Bild 7.5 zu sehen ist. Das Minimum des Reflexionsgrades R wird durch die Anzahl der Pulse pro Punkt N_{ppp} zu größeren Fluenzen und Reflexionsgraden verschoben bzw. ist nicht messbar, da bei diesen Laserparametern keine signifikant ausgeprägten kegelartigen Strukturen erzeugt werden können.

Die kegelartigen Strukturen werden bei Variation der Repetitionsrate f_{rep} in ihrer Geometrie in Analogie zu Kapitel 6.3.1 Bild 6.20 nicht verändert. Der Reflexionsgrad R wird bei kleineren Repetitionsraten f_{rep} , d.h. größeren Zeitdauern zwischen den Laserpulsen $1/f_{\text{rep}}$ (siehe hierzu Bild 7.6) aufgrund der größeren Oxidationszeit des erstarrten Materials zwischen den einzelnen Laserpulsen an Normalatmosphäre größer. Wie in Bild 6.19 gezeigt, ist bei großen Repetitionsraten f_{rep} eine größere Schmelzebildung, die die Strukturbildung beeinträchtigt bzw. die Strukturen zerstört, zu beobachten.

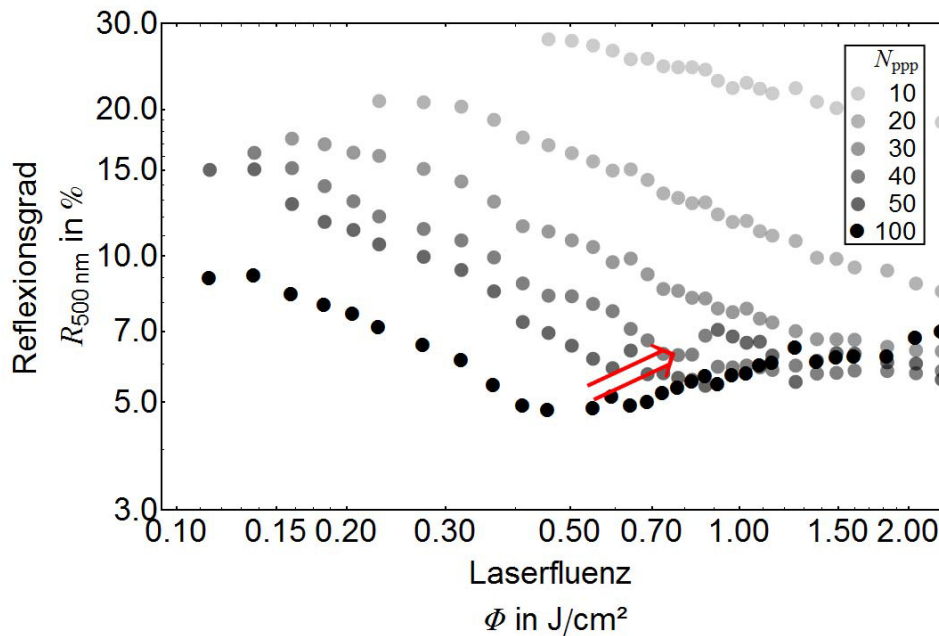


Bild 7.5: Reflexionsgrad R als Funktion der Fluenz Φ und der Anzahl der Pulse pro Punkt N_{ppp} ; der rote Pfeil deutet die Verschiebung des Reflexionsgradminimums an; TruMicro, $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $\lambda = 515 \text{ nm}$, $d_{\text{fok}} = 20 \text{ }\mu\text{m}$; multikristallines Si

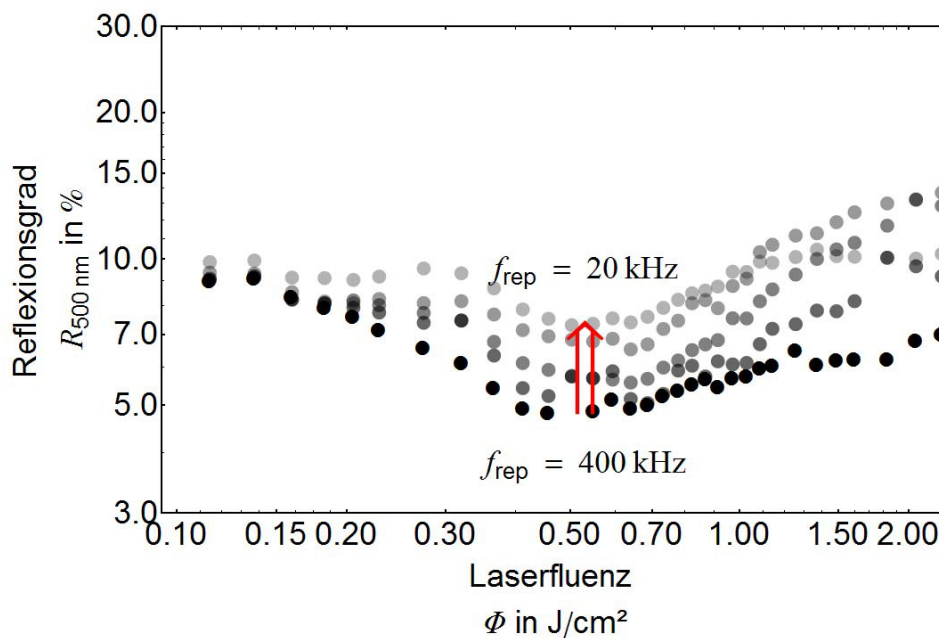


Bild 7.6: Reflexionsgrad R als Funktion der Fluenz Φ und der Repetitionsrate f_{rep} ; der rote Pfeil deutet die Verschiebung des Reflexionsgradminimums an; TruMicro, $N_{\text{ppp}} = 100$, $\lambda = 515 \text{ nm}$, $d_{\text{fok}} = 20 \text{ }\mu\text{m}$; multikristallines Si

Bei der Laserprozessierung mit unterschiedlichen Fokusburchmessern d_{fok} und ansonsten identischen Laserparametern wird, wie in Bild 6.16 dargestellt, der mittlere Abstand λ kegelförmiger Strukturen und somit der spektrale Reflexionsgrad R verän-

dert, wie folgendem Bild 7.7 zu entnehmen ist. Der gemittelte Reflexionsgrad R_g bleibt dabei nahezu konstant, exemplarisch gezeigt in Bild 7.7 bei $\Phi = 0.5 \text{ J/cm}^2$ und $N_{\text{ppp}} = 100$ ca. $R_g = 7 \%$. Da der mittlere Abstand Λ kegelartiger Strukturen bei gleicher Fluenz für $d_{\text{fok}} = 60 \text{ }\mu\text{m}$ mehr als doppelt so groß im Vergleich zu $d_{\text{fok}} = 20 \text{ }\mu\text{m}$ ist, wird bei kleineren Fokusburchmessern d_{fok} und somit mittleren Abständen Λ Licht im nahen UV-Bereich im Vergleich zum NIR-Bereich besser absorbiert. Dazu ist im Vergleich bei größeren Fokusburchmessern d_{fok} und somit größeren Abständen Λ der Reflexionsgrad R im nahen IR-Bereich kleiner, wie Tabelle 7.3 und Bild 7.7 zu entnehmen ist. Die Standardabweichung des spektralen Reflexionsgrades R für $d_{\text{fok}} = 60 \text{ }\mu\text{m}$ ist unter Vernachlässigung des indirekten Bandübergangs bei $E_{\text{g,Si}} = 1.1 \text{ eV}$ klein (siehe hierzu die ansteigende Flanke bei $\lambda = 1000 \text{ nm}$ in Bild 7.7). Dies bedeutet, wie in Tabelle 7.3 rechts aufgeführt, dass der Reflexionsgrad R breitbandig homogen reduziert wird.

Tabelle 7.3: Reflexionsgrade R unterschiedlicher spektraler Bereiche; Si; TruMicro, $\Phi = 0.5 \text{ J/cm}^2$; $N_{\text{ppp}} = 100$, $\lambda = 515 \text{ nm}$, $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$

Fokusburchmesser d_{fok} in μm	Reflexionsgrad $R_{\text{g},300\text{nm}-1100\text{nm}}$ in %	Reflexionsgrad $R_{\text{g},300\text{nm}-1000\text{nm}}$ in %
20	7.41 ± 1.62	6.90 ± 1.13
60	7.03 ± 1.96	6.35 ± 0.25

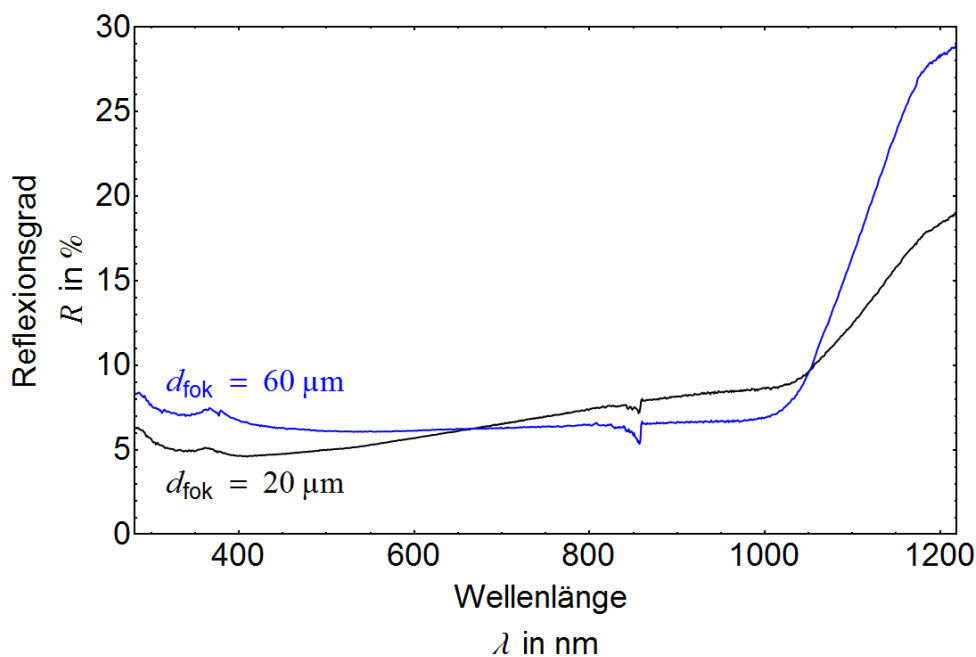


Bild 7.7: Reflexionsgrad R als Funktion der Wellenlänge λ ; TruMicro, $\Phi = 0.5 \text{ J/cm}^2$, $N_{\text{ppp}} = 100$, $\lambda = 515 \text{ nm}$, $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$; multikristallines Si

Der mittlere Abstand Λ und die Höhe θ kegelartiger Strukturen ist weiter eine Funktion der externen elektrischen Feldstärke E_0 . Die Änderung des Aspektverhältnisses mit größerer Feldstärke E_0 , wie in Bild 7.8 veranschaulicht, ist für multikristallines Si vernachlässigbar, d.h. der mittlere Abstand Λ und die Höhe der Strukturen θ werden im selben Verhältnis größer. Das Aspektverhältnis θ/Λ für die Fluenz $\Phi = 0.5 \text{ J/cm}^2$ und $N_{\text{ppp}} = 100$ beträgt im betrachteten E-Feldstärke-Werteintervall $\theta/\Lambda = 1.64 \pm 0.19$. Der daraus resultierende, mittels Raytracing berechnete Reflexionsgrad $R_g = 5.72 \pm 0.85 \%$ (siehe Bild 7.1) entspricht nahezu dem gemessenen Reflexionsgrad $R_{500\text{nm}} = 5.61 \%$. Für Werte größer $N_{\text{ppp}} > 100$ werden, wie in Bild 7.9 gezeigt, aufgrund der ausgeprägteren Oxidation an der Oberfläche größere Reflexionsgrade R beobachtet. Durch das nahezu konstante Aspektverhältnis θ/Λ bei größeren externen elektrischen Feldstärken E_0 wird der Reflexionsgrad R nicht wesentlich reduziert.

In dieser Arbeit werden externe elektrische Felder bei der Strukturierung von Silizium-Solarzellen nicht weiter betrachtet. Zur erfolgreichen Implementierung müssen Ansätze erforscht werden, mit denen es in Zukunft möglich ist, die Strukturhöhe θ sowie den mittleren Abstand Λ der kegelartigen Strukturen unabhängig voneinander zu steuern. Die hier beschriebenen Arbeiten können als erster Schritt in eine anwendungsorientierte Implementation bei einer größeren Prozesseffizienz zur Bildung der gesteuerten quasiperiodischen kegelartigen Mikrostrukturen verstanden werden. In weiteren Arbeiten ist der explizite Einfluss der Defektkonzentration und -verteilung auf die Strukturentstehung periodischer und quasiperiodischer Mikrostrukturen in Anlehnung an Bild 6.23 zu untersuchen.

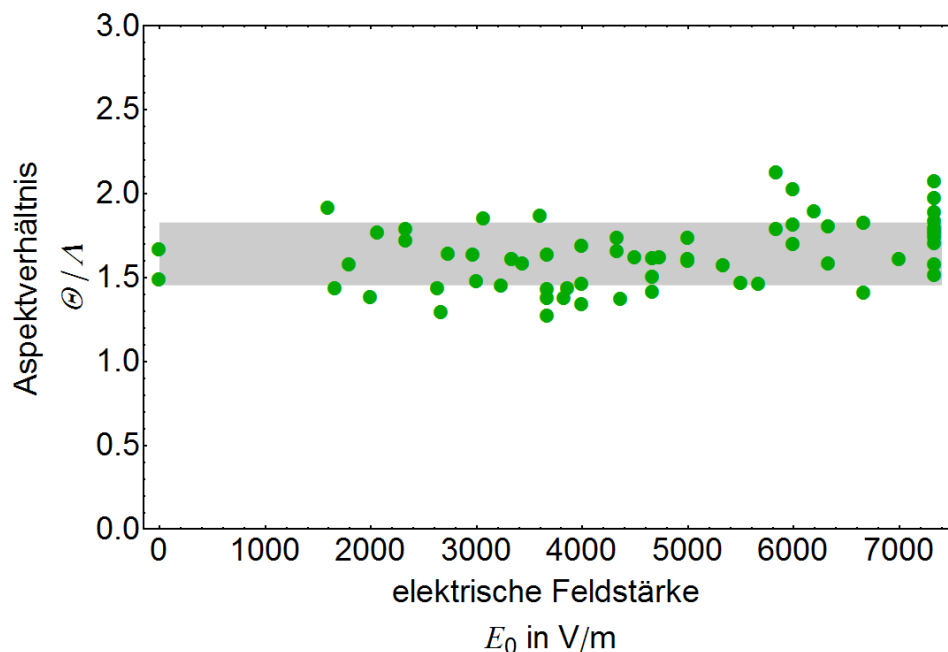


Bild 7.8: Aspektverhältnis θ/Λ als Funktion der extern angelegten elektrischen Feldstärke E_0 ; grauer Balken stellt den Mittelwert der Messwerte und die Standardabweichung dar; TruMicro, $\Phi = 0.5 \text{ J/cm}^2$, $\lambda = 515 \text{ nm}$, $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $d_{\text{fok}} = 20 \text{ }\mu\text{m}$, $\omega = 0^\circ$; multikristallines Si

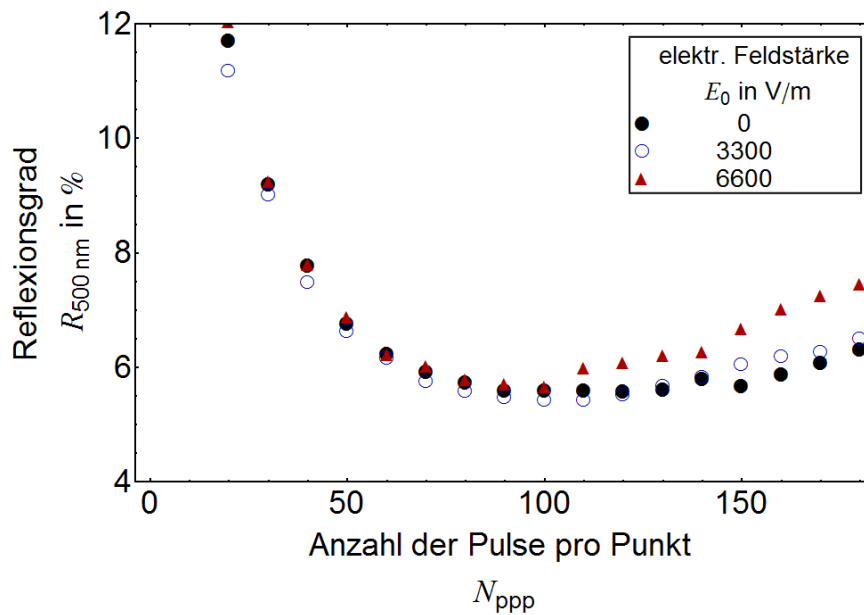


Bild 7.9: Reflexionsgrad R als Funktion der Anzahl der Pulse pro Punkt N_{ppp} und der externen elektrischen Feldstärke E_0 ; TruMicro, $\Phi = 0.5 \text{ J/cm}^2$; $\lambda = 515 \text{ nm}$, $f_{rep} = 400 \text{ kHz}$, $\omega = 0^\circ$; multikristallines Si

7.3 Multikristalline Siliziumsolarzelle mit laserinduzierten Mikrostrukturen

Die Laserprozessierungszeit ist eine Funktion der verwendeten Laserparameter und der Wafergröße. Die Prozessierungszeit wird mithilfe einer geometrischen Abschätzung bestimmt (siehe Gleichungen 49-51 und Anhang 10.5). Anhand der geometrischen Abschätzung wird ersichtlich, dass bei einer Prozessierung eines Wafers mit mehr Pulsen pro Position N_{ppp} die Bearbeitungszeit t_{ges} linear ansteigt. Im Gegensatz dazu wird die Prozessierungszeit mit größeren Fokusburchmessern d_{fok} und Repetitionsraten f_{rep} kleiner. Eine Skalierung des Fokusburchmessers d_{fok} verändert die Topologie kegelartiger Strukturen und somit den Reflexionsgrad R , sodass die Prozessierungszeit bei gleichbleibender Topologie nicht linear reduziert werden kann. Für die Prozessierung sind kleinere Fokusburchmesser d_{fok} zu favorisieren, da kleinere Reflexionsgrade R im Wellenlängenbereich um ca. $\lambda = 500 \text{ nm}$ (maximale spektrale Strahlungsleistungsdichte der Sonne, siehe Bild 2.12.) erreicht werden können. Repetitionsraten f_{rep} im Bereich einiger 100 kHz sind nach Bild 7.6 für die Strukturierung geeignet. Eine lineare Skalierung der Prozesszeit ist durch den Einsatz strahlteilender optischer Bauelemente, wie z.B. diffraktive optische Elemente (DOE), möglich. Durch den Einsatz eines DOE's werden räumlich voneinander getrennte Raumbereiche auf dem Wafer durch Laserstrahlung parallel prozessiert, was bereits in Kapitel 4.2.3 und in [108] erläutert worden ist. Eine wechselseitige thermische Beeinflussung der einzelnen Laser-Material-Wechselwirkungsbereiche findet aufgrund der großen räumlichen Distanz nicht statt [113].

Ein im Vergleich zu den Laserparametern aus Bild 7.4 kleiner Reflexionsgrad $R_{500\text{nm}} \approx 8.3\%$ ³⁵ ist bei einer kleineren Pulsanzahl $N_{\text{ppp}} = 29$ aber größerer Laserfluenz $\Phi = 0.82 \text{ J/cm}^2$ erreichbar. Die erzielbare Prozessierungszeit verkürzt sich proportional zu der oben erwähnten Pulsanzahl $N_{\text{ppp}} = 100$. Die weitere Skalierung und Verkürzung der Prozessierungszeit, wie sie in Bild 7.10 skizziert ist, wird anhand der Gleichungen 49 bis 51 für einen 5-inch Silizium-Wafer bestimmt.

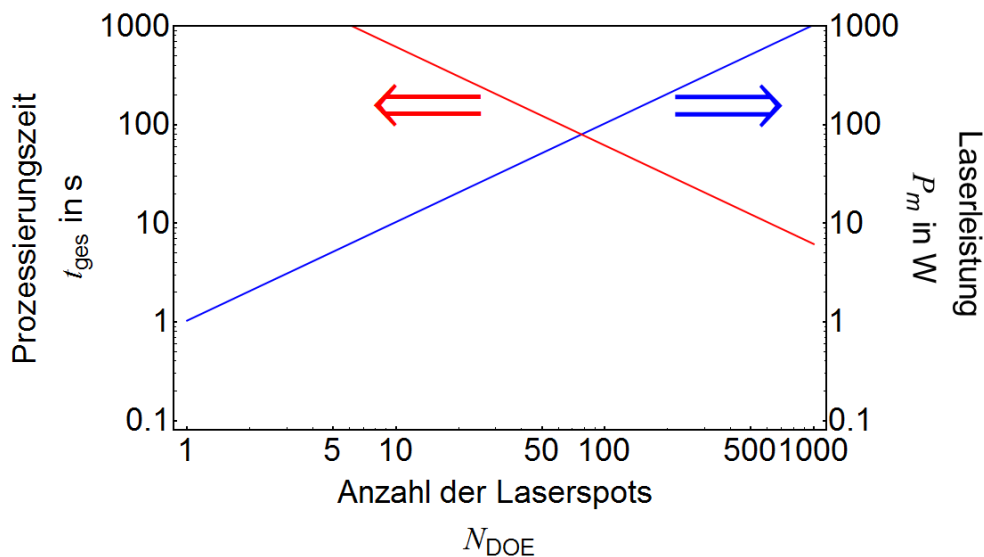


Bild 7.10: Prozessierungszeit t_{ges} (rot) für einen 5-inch Wafer bei einer mittleren Laserleistung P_m (blau) und notwendiger Anzahl an Teilsports N_{DOE} für eine Laserstrukturierung mit gaußförmiger Intensitätsverteilung in der Fokusebene; $\Phi = 0.82 \text{ J/cm}^2$, $N_{\text{ppp}} = 29$, $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$

Für die Prozessierung mit der Laserstrahlquelle TruMicro ist aufgrund der verfügbaren mittleren Laserleistung P_m ein 7-Spot-DOE verwendet worden. Nach Bild 7.10 entspricht dies einer parallelen Bearbeitung mit einer Prozessierungszeit $t_{\text{ges}} \approx 1000 \text{ s}$ bei einer mittleren Laserleistung $P_m = 7.2 \text{ W}$. Die resultierende Flächengeschwindigkeit entspricht $v_a = 937.5 \text{ mm}^2/\text{min}$ und ist ca. um den Faktor 30000 größer als bei der seriellen Laserprozessierung mit Ti:Saphir-Lasern bei einer Repetitionsrate $f_{\text{rep}} = 1 \text{ kHz}$ (siehe hierzu Kapitel 2.3.2 und u.a. in der Literatur [88]). Eine weitere Reduzierung der Prozesszeit ist mit dem TruMicro und einem entsprechenden 29-Spot-DOE zu ca. $t_{\text{ges}} \approx 250 \text{ s}$ möglich. Für eine industrielle Umsetzung ist eine weitere Prozesszeitreduktion mit größeren mittleren Laserausgangsleistungen notwendig (siehe Kapitel 8.2).

Die Implementierung laserinduzierter Mikrostrukturen in eine bestehende Solarzellenarchitektur erfordert die Modifikation einiger Prozessschritte. Die Strukturierung erfolgt am Anfang der in Bild 7.11 skizzierten Solarzellenprozesskette. Aufgrund der Vergleichbarkeit sind Si-Wafer mit derselben Oberflächenstruktur prozessiert worden.

³⁵ Dieser Reflexionsgrad ist wesentlich kleiner als bei einer Isotextur mit $R_g = 19.82\%$.

Prinzipiell wäre eine Laserstrukturierung auf nicht schadensgeätzten Wafern realisierbar. Die nachfolgenden Schritte sind mit dem konventionellen Prozess identisch.

Durch eine Laserbearbeitung wird eine große Defekt- bzw. Störstellenkonzentration in der Oberflächenschicht eines Materials induziert. Diese Defektstellen können mechanische Versetzungen und/oder eine Dotierung mit Fremdatomen aus der Prozessatmosphäre, hier Normalatmosphäre, repräsentieren. Anhand von EDX-Messungen ist Sauerstoff in einer Oberflächenschicht mit ca. 10 at. % für die Prozessierungsparameter nach Bild 7.11 bestimmt worden. Licht-induzierte Elektronen-Loch-Paare rekombinieren an Defektstellen und führen somit zu einer kürzeren Lebensdauer der Minoritätsladungsträger^{36,37} τ_1 im Vergleich zu unbearbeitetem Material. Der Solarzellenwirkungsgrad η wird aufgrund der damit einhergehenden schlechten elektrischen Leitfähigkeit reduziert. Durch eine isotrope Schadensätze mit KOH werden die Defektstellen von der Oberfläche entfernt. Der resultierende Reflexionsgrad R ist wegen des kleineren Aspektverhältnisses θ/λ , aufgrund der durch den Ätzprozess reduzierten Höhe θ der kegelartigen Strukturen, größer.

Eine Schadensätze nach der Laserstrukturierung ist somit für die Funktionsfähigkeit von Silizium-Solarzellen essentiell (siehe auch Kapitel 2.3.2 und 7.2).

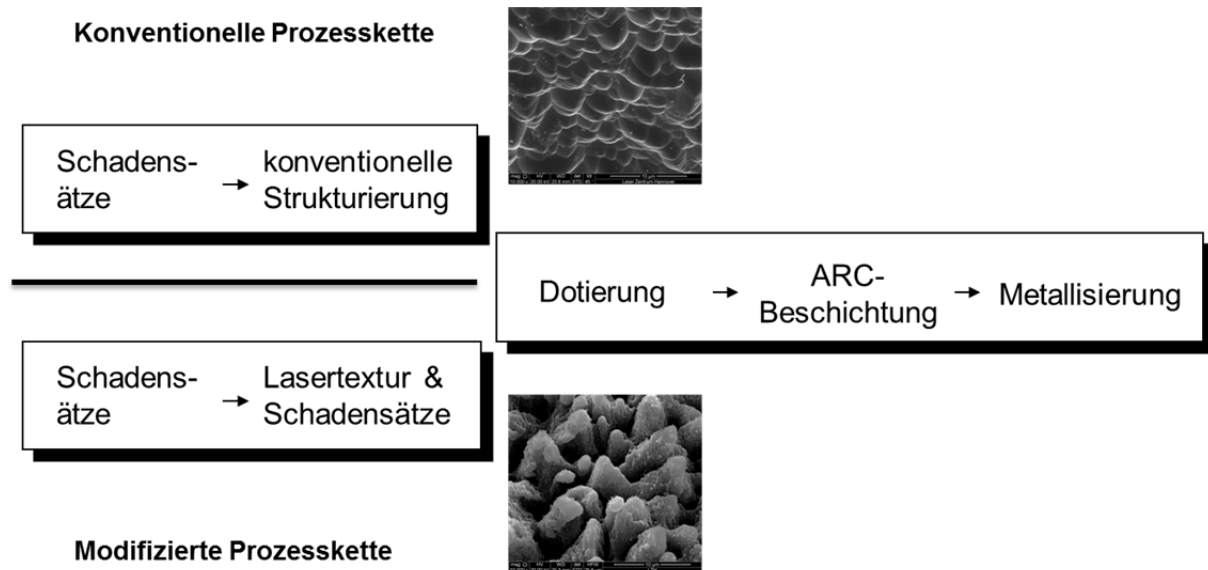


Bild 7.11: Modifizierte Prozesskette von multikristallinen Silizium-Solarzellen; TruMicro; $\Phi = 0.82 \text{ J/cm}^2$, $N_{\text{ppp}} = 29$, $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $N_{\text{DOE}} = 7$

³⁶ Die Messmethode (Messung mittels μ -PCD) bedingt für die Durchführung monokristallines Silizium.

³⁷ Die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger τ_1 in Silizium wird für Fluenzen oberhalb der Abtragschwelle von $\tau_1 = 1000 \mu\text{s}$ auf $\tau_1 = 10 \mu\text{s}$ reduziert.

Die multikristallinen Siliziumwafer sind für die Laserprozessierung durch den Versuchspartner Schott Solar AG bereitgestellt worden. Nach der Laserprozessierung sind diese, wie in Bild 7.11 dargestellt, zu Silizium-Solarzellen durch Schott prozessiert und auf ihre photovoltaischen und optischen Kennwerte hin untersucht worden. Die ermittelten Daten sind aus einem Satz von 15 Solarzellen bestimmt worden. Zur weiteren Reflexionsgradreduzierung ist eine Antireflexionsschicht ARC (SiN_x) auf die Oberfläche der Solarzelle aufgebracht worden.

In Bild 7.12 ist zu erkennen, dass der Reflexionsgrad R laserprozessierter Solarzellen im Vergleich zu isotexturierten Solarzellen kleiner ist. Die spektral gemittelte Reflexionsgradreduzierung mit einer zusätzlichen Antireflexionsbeschichtung beträgt $\Delta R_g = 4\%$. Der gemittelte Reflexionsgrad für die Lasertextur beträgt $R_g = 6.08\%$.

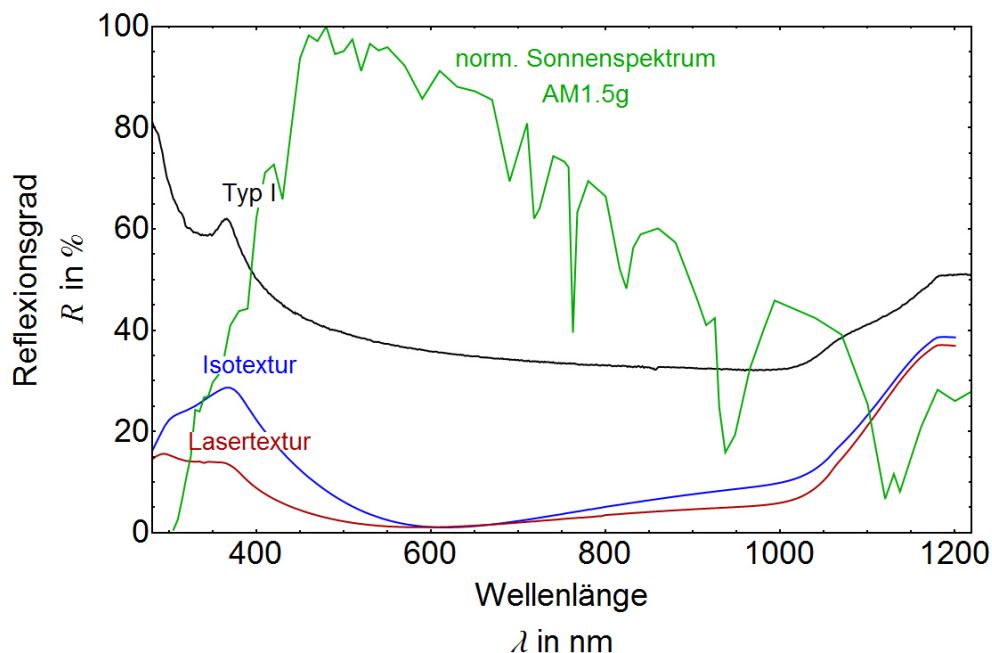


Bild 7.12: Reflexionsgrad R als Funktion der Wellenlänge λ für unterschiedliche Topologien; zur Wertung des spektralen Reflexionsgrades R ist das normierte Sonnenspektrum bei $AM_{1.5g}$ dargestellt

Ein größerer Kurzschlussstrom J_{sc} wird in der laserprozessierten Solarzelle durch den kleineren Reflexionsgrad R bei ansonsten nahezu unveränderten übrigen Solarzellparametern erzeugt. Der resultierende Effizienzgewinn der Solarzelle beträgt, wie Tabelle 7.4 zu entnehmen ist, $\Delta\eta = 0.21\%$ absolut. Mithilfe der beschriebenen Vorgehensweise ist es möglich, den Solarzellenwirkungsgrad direkt über den größeren J_{sc} als Folge des kleineren Reflexionsgrades R zu skalieren. Somit ist dieser Ansatz bei Anpassung des Laserprozesses an die jeweiligen Material- und Oberflächenparameter auf andere Materialien übertragbar.

Tabelle 7.4: Ergebnisse von referenzierten isotexturierten und laserbearbeiteten Silizium-Solarzellen; Bereitstellung und Vermessung durch die Schott Solar AG; Verfahren nach Bild 7.11; Es wurden 15 Solarzellen angefertigt und vermessen.

Beschreibung	U_{oc} in mV	J_{sc} in mA/cm ²	FF in %	η in %	J_{rev} in mA/cm ²
Isotextur	608,0 ± 1.1	34,10 ± 0.12	75,78 ± 0.32	15,71 ± 0.09	7.99 ± 2.10
Lasertextur	604,6 ± 1.1	34,76 ± 0.13	75,78 ± 0.50	15,92 ± 0.09	8.57 ± 0.88
Differenz	-3,4	0,66	0	0,21	0,57

8 Schlussfolgerungen für die Forschung und Anwendung

In dieser Arbeit ist die Lasermaterialbearbeitung mit dem Ziel der Reflexionsgradreduzierung von Oberflächen durch laserinduzierte Mikrostrukturen untersucht worden. Im Bereich der Photovoltaik können die Untersuchungen dazu beitragen, dass photovoltaische Bauelemente, wie z.B. Solarzellen, einen größeren Wirkungsgrad erreichen. Im Weiteren können die laserinduzierten quasiperiodischen Mikrostrukturen in verschiedensten Anwendungen zum Einsatz kommen, z.B. bei Lithium-Ionen-Akkumulatoren. Hierbei wird im Vergleich zu unstrukturierten Kathoden (Material: LiCoO_2) durch laserinduzierte quasiperiodische Mikrostrukturen eine größere spezifische Kapazität der Dünnschichtelektroden erzielt [64].

Die kontrollierte Erzeugung und Steuerung laserinduzierter quasiperiodischer Mikrostrukturen ist in dieser Arbeit erforscht und weiterentwickelt worden. Hierzu konnten sowohl theoretische Betrachtungen als auch experimentelle Ergebnisse den bisherigen Stand der Wissenschaft und Technik erweitern. Bei der technologischen Umsetzung können auf Basis dieser Arbeit neue Wege zur prozesssicheren und prozess-effizienten Erzeugung dieser Strukturen besprochen werden. Im Detail sind diese im folgenden Kapitel „Topologie“ zusammengefasst.

Die Oberflächeneigenschaften sind von entscheidender Bedeutung für unterschiedliche Anwendungen und werden durch laserinduzierte quasiperiodische Mikrostrukturen verändert. Je nach Anwendung sind unterschiedliche Oberflächeneigenschaften gefordert. Die Erzeugung und Modifikation dieser Oberflächenstrukturen ist an die physikalischen Bedingungen der verwendeten Prozessparameter und des Materials gekoppelt. Das wirtschaftliche Potential der Strukturierung ist somit für jede mögliche Anwendung gesondert zu betrachten. Im Detail werden diese im darauffolgenden Kapitel „Wirtschaftliche Bedeutung am Beispiel einer Silizium-Solarzelle“ besprochen.

8.1 Topologie

Laserinduzierte Mikrostrukturen – im Speziellen die geometrischen Eigenschaften der nahezu periodischen Ripples – können durch die Plasmonik beschrieben werden. Laserinduzierte quasiperiodische Strukturen, insbesondere die perlen- und kegelartigen Strukturen, werden in dieser Arbeit durch eine abgewandelte Plasmonik beschrieben und ihre geometrischen Parameter größenmäßig abgeschätzt. Das Bearbeitungsergebnis kann anhand von theoretischen Richtgrößen, z.B. die

- **laterale Propagationslänge** L_i

abgeschätzt werden. Die technisch relevante Messgröße hierzu ist der

- **mittlere Abstand** λ .

In der abgewandelten Plasmonik werden Laserparameter wie Fluenz sowie elektrische, z.B. der Imaginäranteil der Permittivität, und optische Parameter, z.B. der Brechungsindex, in die modellhafte Beschreibung zur Bildung von Mikrostrukturen inte-

griert. Das Laserprozessierungsergebnis ist u.a. durch die Fluenz bestimmt und kann somit auf die thermischen Grundgrößen, z.B. die Verdampfungsenthalpie, zurückgeführt werden. Hierdurch ist eine direkte Kopplung der Plasmonik mit Laserparametern und thermodynamischen Materialparametern gegeben.

Der mittlere Abstand ist als eine der wichtigsten Messgrößen in Abhängigkeit unterschiedlicher Prozessparameter untersucht worden. Die wesentlichen Einflussfaktoren des Bearbeitungsergebnisses können in folgende vier Parametergruppen unterteilt werden:

- **Laser** (z.B. Fluenz),
- **Steuerungs** (z.B. elektrische Feldstärke),
- **Material** (z.B. Verdampfungsenthalpie) und
- **Oberfläche** (z.B. Defektkonzentration).

Die Oberflächen- und in enger Korrelation die Materialparameter bestimmen die Defektkonzentration bzw. deren Verteilung. Ein Defekt kann elektrisch durch eine lokal variierende Ladungsträgerdichte beschrieben werden. An diesen Stellen bilden sich bei Laserbestrahlung sogenannte Keimripples und bei der Überlagerung mehrerer Einzelpulse Ripples aus. In weiteren Prozessstufen werden perlenartige und schließlich kegelartige Strukturen erzeugt. Die genauen Laserparameter bestimmen bei gegebenen Oberflächen- und Materialeigenschaften die erzielbare Topologie. Je größer die Laserbestrahlungsdosis (Maß der wiederholten Laserbearbeitung mit einer gewissen Einzelpulsenergie) ist, desto größer sind die Strukturen mit dem Maß der Höhe und des mittleren Abstandes.

Bei kleiner Dosis nahe der Abtragsschwelle ist der Einfluss der Laserpolarisation anhand der Ausbildung von Ripples deutlich feststellbar. Ein Einfluss der Laserpolarisation auf die Bildung quasiperiodischer Strukturen ist durch die größere Streubreite des mittleren Abstandes nicht direkt erkennbar. Die Überlagerung vieler laserinduzierter Plasmonen an statistisch verteilten Defekten führt zu einer größeren Streubreite des mittleren Abstandes kegelartiger Strukturen im Vergleich zu einer defektarmen Oberfläche. Auf einer defektarmen Oberfläche werden die notwendigen Defekte zur Ausbildung der quasiperiodischen Strukturen durch die Laserpolarisation und somit mit einer Vorzugsrichtung induziert. Die Streubreite des mittleren Abstandes laserinduzierter Mikrostrukturen solcher Initialoberflächen ist klein. Der Einfluss der Laserpolarisation kann somit indirekt anhand der Streubreite des mittleren Abstandes nachgewiesen werden. Der Übergang von

- **periodischen zu quasiperiodischen Mikrostrukturen**

kann quantitativ anhand der

- **Streubreite ΔA des mittleren Abstandes A**

bestimmt werden.

Die elektrische Leitfähigkeit eines Materials ist u.a. eine Funktion der Ladungsträgerdichte sowie der Defektkonzentration. Die laserinduzierten Mikrostrukturen werden bei Prozessierung mit einem zusätzlichen elektrischen Feld verändert. Die relative Topologieänderung der mit einem zusätzlichen elektrischen Feld laserprozessierten Oberfläche ist eine Funktion der Defektkonzentration, d.h. bei einer

- **großen Defektkonzentration der Initialoberfläche** ist die **Änderung** bei Bearbeitung **groß** und bei einer
- **kleinen Defektkonzentration der Initialoberfläche** ist die **Änderung** bei Bearbeitung **nicht messbar bzw. klein**.

Des Weiteren ist die Änderung der Topologie, z.B. mittlerer Abstand bei Laserprozessierung mit und ohne externes elektrisches Feld, eine Funktion der Richtungsvektoren der Laserpolarisation und des externen elektrischen Feldes. Hierbei gilt, dass bei

- **orthogonaler Ausrichtung** die **Änderung maximal** und
- bei **horizontaler Ausrichtung minimal** ist.

Die Prozesseffizienz bei der Erzeugung laserinduzierter quasiperiodischer Strukturen wird durch externe elektrische Felder größer, d.h., um dieselbe Topologie zu erhalten sind, für die Prozessierung kleinere Laserfluenzen nötig. Diese

- **Effizienzsteigerung** ist eine **Funktion** der jeweiligen **Fluenz** und des **Oberflächentyps**.

Zusammenfassend folgt:

1. Zusätzliche Freiheitsgrade sind bei der Steuerung des Prozessergebnisses durch die externen elektrischen Felder bei der Laserbearbeitung gewonnen worden.
2. Die resultierenden Topologien werden mit unterschiedlichen Prozessparametern der Laserstrahlung und externen elektrischen Feldern bei gegebener Defektkonzentration gesteuert erzeugt.
3. Die Defektkonzentration ist durch geeignete Auswahl von Probenmaterial mit unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheit indirekt steuerbar.

8.2 Wirtschaftliche Bedeutung am Beispiel einer Silizium-Solarzelle

Eine Oberfläche wird durch laserinduzierte quasiperiodische, z.B. kegelartige Mikrostrukturen, vergrößert.

Die Oberflächenstrukturierung von Silizium-Solarzellen kann den Wirkungsgrad dieser bei den verwendeten Laserparametern, wie in Kapitel 7.3 erwähnt, um $\Delta\eta = 0.21\%$ vergrößern. Die Prozessierungszeit mit der Laserstrahlquelle TruMicro entspricht bei komplett genutzter Laserausgangsleistung (ca. 31 W mit einem 31x-Strahlteilungs-DOE bei $\lambda = 515\text{ nm}$) $t_{\text{proc}} = 234\text{ s}$ und ist somit für die industrielle Umsetzung zu groß. Typischerweise soll ein Durchsatz von 2400 bis 3600 Wafern/h bzw. einer Taktzeit von 1 bis 2 s erreicht werden. Die minimal notwendige Laserleistung zur Erreichung dieser Taktzeit (1.5 s) beträgt nach den Gleichungen 49 bis 51 ca. 3 kW. Industriell verfügbare UKP-Lasersysteme (Stand 2015) können eine mittlere Leistung von ca. 200 W bereitstellen [140]. Die resultierende Flächengeschwindigkeit

keit beträgt hierbei $v_a = 33000 \text{ mm}^2/\text{min}^{38}$. Derzeit sind UKP-Lasersysteme mit einer mittleren Leistung von ca. 1000 W in der Entwicklung [141]. Somit können die geforderten Prozesszeiten für die Strukturierung von Silizium-Wafern kurz- und mittelfristig nicht erreicht werden.

In einer im Anhang 10.11 aufgeführten Kostenanalyse zur Strukturierung von Silizium-Wafern mit den dargestellten Ergebnissen in Tabelle 8.1 wird in einem langfristigen Szenario davon ausgegangen, dass mit einer hypothetischen Laserstrahlquelle ($P_m = 3 \text{ kW}$) die geforderte Taktzeit ($t_{\text{proz}} = 1.5 \text{ s}$) bei dem doppelten des üblichen Marktpreises (ca. 600 T€) für diese Art von Lasersystemen eine Wirkungsgradsteigerung von Solarzellen mit $\Delta\eta = 0.2 \%$ erreicht wird.

Tabelle 8.1: Vergleich der Modulproduktionskapazität und des Gewinns durch laserstrukturierte Silizium-Wafer bei einer Silizium-Solarmoduleffizienz von 18 % und einer Effizienzgradsteigerung von 0.2 %; Kosten PV-Modul 560 €/kWp (Stand Ende 2013); nach Anhang in 10.11

Modulproduktionskapazität in MWp	Produktionskapazitätsveränderung in MWp	Gewinn in T€
70	+0.78	-20.9
80	+0.88	+41.2
90	+1.00	+103.5

Der Einsatz von Laserstrahlquellen zur Steigerung des Solarzellwirkungsgrades ist eine Funktion der jeweiligen Systemkosten. Eine gewinnbringende Implementierung des in dieser Arbeit beschriebenen Laserprozesses zur Reflexionsgradreduzierung kann bei entsprechenden Systemkosten unter Umständen realisiert werden. In dem beschriebenen Kostenberechnungsbeispiel (Tabelle 8.1 und Anhang 10.11) mit angenommenen

- **560 €/kWp für ein PV-Modul**

rentiert sich der Einsatz einer

- **UKP-Laserstrahlquelle mit 3kW mittlerer Leistung (ca. 600 T€)**

ab einer jährlichen

- Modulproduktionskapazität von ca. **80MWp**
- bei einer **Modulwirkungsgradsteigerung** von **18 % auf 18.2 %**
- und einer **Taktzeit** von **1.5 s**.

³⁸ Bei Laserparametern im UKP-Bereich: $\Phi = 0.6 \text{ J/cm}^2$, $\lambda = 515 \text{ nm}$, $f_{\text{rep}} = 500 \text{ kHz}$, $d_{\text{fok}} = 20 \mu\text{m}$, $N_{\text{DOE}} = 201$ und 5-inch Siliziumwafer

9 Zusammenfassung und Ausblick

Die Oberfläche bestimmt in unterschiedlichen Anwendungen die wesentlichen Eigenschaften eines Produktes. Für hocheffiziente optische Bauelemente ist eine reflexionsgradreduzierte Oberfläche unerlässlich. Die Oberflächenstrukturierung mittels Laserstrahlung bietet die Möglichkeit, unterschiedliche Topologien, z.B. quasiperiodische kegelartige Mikrostrukturen auf Silizium, zu induzieren. Mit quasiperiodischen kegelartigen Mikrostrukturen kann der Reflexionsgrad einer Oberfläche durch Mehrfachreflexe an den Strukturwänden beträchtlich reduziert und somit deren Wirkungsgrad gesteigert werden.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Bildung laserinduzierter quasiperiodischer Strukturen auf Halbleitern durch ein verbessertes Prozessverständnis zu erklären und zu steuern, um den Reflexionsgrad zu reduzieren und den Wirkungsgrad multikristalliner Silizium-Solarzellen zu vergrößern. Zur Reduzierung der Prozesszeit industrierelevanter Wafergrößen erfolgte die Laserstrukturierung mit Mehrfachspots. Weiter ist gezeigt worden, dass externe elektrische Felder bei der Laserbearbeitung das Bearbeitungsergebnis beeinflussen.

In dieser Arbeit sind durch ultra-kurz-gepulste Laserstrahlung auf Oberflächen unterschiedliche Strukturen induziert und erzeugt worden. Im Fall der erzeugten Strukturen wird die Intensitätsverteilung der Laserstrahlung auf der Materialoberfläche durch Abtrag abgebildet. Demgegenüber weisen laserinduzierte Strukturen Topologieparameter auf, die nicht nur mit der Laserintensitätsverteilung erklärt werden können. Die laserinduzierten Strukturen werden in dieser Arbeit in nahezu periodische (Ripples) und quasiperiodische (perlen- und kegelartige) Strukturen gegliedert.

Die Strukturgrößen werden mit einem entwickelten Algorithmus ausgewertet. Wichtige Größen sind hierbei das Abstandshistogramm und die daraus abgeleiteten Größen: mittlerer Abstand, Streubreite des mittleren Abstandes und das Abstandsfunktional. Der mittlere Abstand beschreibt den lokalen Maximalwert des Abstandshistogramms nahezu periodischer und quasiperiodischer Strukturen. Die Streubreite beschreibt die Streuung um den lokalen Maximalwert, d.h. den mittleren Abstand, und das Abstandsfunktional ist ein Maß für die Strukturdichte nahezu periodischer und quasiperiodischer Mikrostrukturen.

In der modellhaften Beschreibung laserinduzierter Mikrostrukturen werden die Grundlagen der Plasmonik für die Prozessierung mit Laserstrahlung erweitert. Im Stand der Wissenschaft und Technik werden laserinduzierte nahezu periodische Mikrostrukturen (Ripples) mithilfe der Plasmonik erklärt. Quasiperiodische Strukturen waren bis dato in ihrer Entstehung nicht geklärt. In dieser Arbeit sind die Strukturgrößen für perlen- und kegelartige Strukturen – im Speziellen der mittlere Abstand mit der Richtgröße der lateralen Propagationslänge von „Surface Plasmon Polariton“ (elektromagnetische Wechselwirkung der Laserstrahlung mit laserinduzierten Plasmonen, Elektronendichteschwankungen auf der Materialoberfläche) – theoretisch vorherge-

sagt worden. Basierend auf diesen theoretischen Betrachtungen sind die Grundlagen zur Laserprozessierung bei simultan angelegten, externen elektromagnetischen Feldern gelegt worden. Die quasiperiodischen Mikrostrukturen sind somit zusammenfassend durch Prozessgase (Stand der Wissenschaft und Technik) und durch in dieser Arbeit beschriebene externe elektrische Felder modifizier- und/oder steuerbar.

Die Abfolge der experimentell beobachteten Strukturen in Abhängigkeit der Laserparameter ist Keimripples, Ripples, perlen- und kegelartige Strukturen und schließlich laserzeugte Strukturen, z.B. v-förmige Gräben. Keimripples und Ripples weisen einen mittleren Abstand im Bereich der Laserwellenlänge auf. Bei transparenten Werkstoffen können zudem H-Ripples mit einem Strukturabstand im Bereich der halben Laserwellenlänge beobachtet werden. Der mittlere Abstand quasiperiodischer Mikrostrukturen ist ab einer bestimmten Dosis eine Funktion der Laserfluenz. Das Maß für die Quasiperiodizität ist die neu eingeführte Größe „Streubreite des mittleren Abstandes“. Typischerweise ist die Streubreite nahezu periodischer Strukturen (ca. 50 nm) wesentlich kleiner als die quasiperiodischer Strukturen (bis zu 3.5 μm). Die mittleren Abstände quasiperiodischer Strukturen liegen für Silizium bei einem Fokaldurchmesser von ca. 20 μm im Bereich zwischen 1.5 und 10 μm .

Der mittlere Abstand und die Höhe quasiperiodischer Strukturen wird durch Variation der Intensitätsverteilung, z.B. durch Änderung des Fokaldurchmessers und bei zusätzlichem externem elektrischem Feld mit einer Feldstärke ab 5 bis 6 kV/m, verändert. Der mittlere Abstand nimmt mit größeren Fokaldurchmessern zu, da die laterale Propagationslänge der „Surface Plasmon Polariton“ zunimmt. Bei der Laserprozessierung mit zusätzlichen externen elektrischen Feldern wird der mittlere Abstand größer, da die Gruppendriftgeschwindigkeit der Elektronen zunimmt und somit bei größeren Wechselwirkungsdauern zu größeren lateralen Propagationslängen der Plasmonen führen kann. Mittels weiterer Prozessparameter, z.B. Burstpulsabstand, Anzahl der Pulse pro Punkt oder auch des Feldwinkels des externen elektrischen Feldes in Bezug zur Laserpolarisation und Scanrichtung, kann die Bildung laserinduzierter Mikrostrukturen verhindert bzw. auch verändert werden. Hierbei wird je nach Parameter ein größerer oder auch kleinerer mittlerer Abstand beobachtet.

Neben diesen Prozessparametern ist für die Entstehung dieser Mikrostrukturen die Initialoberfläche entscheidend und dementsprechend sind es auch die materialphysikalischen Kennwerte des Materials. Die mittleren Abstände sind mithilfe der lateralen Propagationslänge und der Verdampfungsenthalpie für die Halbleiter GaAs, Ge, Si und ZnO größenmäßig richtig abgeschätzt worden. Das entwickelte Prozessverständnis konnte somit auf weitere Halbleiter übertragen und bestätigt werden. Bei Silizium sind zusätzlich die Kornorientierung und die Defektkonzentration bei der Erzeugung laserinduzierter Mikrostrukturen untersucht worden. Die Defektkonzentration bestimmt die Streubreite quasiperiodischer Strukturen. Auf Oberflächen mit einer großen Defektkonzentration ist der Einfluss externer elektrischer Felder auf das Laserbearbeitungsergebnis größer als bei kleinen Defektkonzentrationen. Mittels der

Burstpulsexperimente konnten für unterschiedliche Siliziumkristallrichtungen unterschiedliche Mindestzeitdauern, ab der kegelartige Strukturen induziert werden, bestimmt werden. Dies wird auf die unterschiedliche Atomanordnung im Gitter des Si-Kristalls zurückgeführt.

Oberflächen mit laserinduzierten kegelartigen Strukturen weisen einen kleinen Reflexionsgrad auf. Je größer und dichter die Strukturen angeordnet sind, desto kleiner ist der Reflexionsgrad. Die Topologie der Oberfläche wird durch die Prozessparameter, z.B. Fluenz, Anzahl der Pulse pro Punkt, der Strahlaufteilung zur Prozessparallelisierung und der externen elektrischen Feldstärke, bestimmt. Für die Prozessierung der Silizium-Wafer sind geschwindigkeits- und leistungsoptimierte Laserparameter zur Bildung quasiperiodischer kegelartiger Mikrostrukturen gewählt worden. Die laserstrukturierten Wafer konnten durch einen Industriepartner zu fertigen Silizium-Solarzellen prozessiert werden. Solarzellen mit quasiperiodischen kegelartigen Mikrostrukturen auf der Oberfläche weisen einen kleineren Reflexionsgrad und als direkte Folge einen größeren Wirkungsgrad auf. Die Wirkungsgradsteigerung beträgt bei den gewählten Prozessparametern 0.21 % absolut. Im Vergleich zum Stand des Wissens und der Technik mit laserstrukturierten Solarzellen aus monokristallinem Silizium (14.2 % auf einem 1 x 1 cm²-Substrat in einer SF₆-haltigen Prozessatmosphäre) konnte eine deutliche Wirkungsgradsteigerung auf größeren multikristallinen Silizium-Substraten (15.92 % auf einem 12.5 x 12.5 cm²-Wafer in Normalatmosphäre) erreicht werden. Durch parallele Prozessierung bei großen Repetitionsraten konnte die Flächengeschwindigkeit zur Erzeugung laserinduzierter quasiperiodischer kegelartiger Mikrostrukturen ca. um den Faktor 30000 im Vergleich zu bekannten Literaturwerten gesteigert werden.

Weiterer Forschungsbedarf besteht prozesseitig bei der Untersuchung laserinduzierter Mikrostrukturen mit dynamischen externen elektromagnetischen Feldern. Weiter wirkt sich die Defektkonzentration und -verteilung entscheidend auf die laserinduzierte Topologie aus, wobei durch Variation der Defektstellen die Streubreite laserinduzierter Mikrostrukturen verändert werden könnte.

Weiterer Entwicklungsbedarf besteht bei der Vergrößerung der Flächengeschwindigkeit. Nur bei kleinen Prozesszeiten kann die flächige Strukturierung mittels Laserstrahlung in Konkurrenz zu klassischen chemisch basierten Ätztechniken oder mechanischen Strukturierungsverfahren treten. Mittels derzeitiger Laserstrahlquellen (Stand 2015) sind schon jetzt Flächengeschwindigkeiten – je nach Laserparametern und Material – von bis zu ~ 33000 mm²/min möglich.

Für viele Anwendungen reicht diese Bearbeitungsgeschwindigkeit aus, sodass für die industrielle Anwendung laserinduzierte Mikrostrukturen erschlossen werden können. Hierzu zählen u.a. die Tribologie mit größeren und ortsvarianten Reibwerten, die Medizin mit einer ortsvarianten selektiven Mortalität bestimmter Zelltypen und die Batterietechnologie mit einer Vergrößerung der Oberfläche von LiCoO₂-Kathoden zur Kapazitätssteigerung von Lithium-Ionen-Akkumulatoren.

10 Anhang

10.1 Maxwell-Gleichung

Tabelle 10.1: Maxwell-Gleichungen und Erweiterungen für Materie; in Si-Einheiten

Gesetz	Gleichung	Gl. Nr. (72)
erweitertes Durchflutungsgesetz	$\nabla \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$	a
Induktionsgesetz	$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$	b
Gaußsches Gesetz	$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_L$	c
Gaußsches Gesetz für Magnetfelder	$\nabla \cdot \vec{B} = 0$	d
elektrische Flussdichte	$\vec{D} = \epsilon_e \cdot \vec{E} + \vec{P}$	e
magnetische Flussdichte	$\vec{B} = \mu_m \cdot \vec{H} + \vec{J}$	f

Tabelle 10.2: Maxwell-Gleichungen für Materie zur Bildung von SPP [98]; in Si-Einheiten

Gesetz	Gleichung	Gl. Nr. (73)
erweitertes Durchflutungsgesetz	$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$	a
Gaußsches Gesetz	$\nabla \cdot \vec{D} = 0$	B

10.2 Herleitung der Fluenz

Die Fluenz wird mithilfe des Poynting-Vektors elektromagnetischer Strahlung in Vakuum hergeleitet. Der Poynting-Vektor in Vakuum ist definiert mit

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}. \quad (74)$$

Das magnetische ist mit dem elektrischen Feld verknüpft und wird in Propagationsrichtung z mit

$$\vec{E} = E_0 \cdot \text{Exp} [-i \cdot (k \cdot z - \omega \cdot t)] \quad (75)$$

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0 c_0} E_0 \cdot \text{Exp} [-i \cdot (k \cdot z - \omega \cdot t)] \quad (76)$$

angegeben. Der Poynting-Vektor entspricht in trigonometrisch reeller Form

$$\vec{S} = \frac{E_0^2 \cdot \text{Cos}^2[-k \cdot z + \omega \cdot t]}{\mu_0 c_0}. \quad (77)$$

Der zeitlich-räumliche Mittelwert der Cos^2 -Funktion ist 0.5. Der Term $1/\mu_0 c_0$ entspricht aufgrund der Definition der Lichtgeschwindigkeit dem Term $\varepsilon_0 c_0$. Somit beträgt der zeitlich-räumlich gemittelte Poynting-Vektor (entspricht einer Intensität)

$$I_0 = \langle \vec{S} \rangle = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c_0 E_0^2. \quad (78)$$

Die Intensitätsverteilung in radialer Richtung ist für eine Gauß'sche Normalverteilung gegeben mit

$$I = I_0 \cdot \text{Exp} [-2r^2 / \omega_{\text{fok}}^2]. \quad (79)$$

Die gesamte Pulsleistung im Strahl wird durch das Integral

$$P_S = \int_{r=0}^{r=\infty} 2\pi \cdot r \cdot I \, dr \quad (80)$$

zu

$$I_0 = \frac{2P_S}{\pi \cdot \omega_{\text{fok}}^2} \quad (81)$$

bestimmt. Die Pulsenergie folgt aus der Beziehung

$$E_p = P_S \cdot t_p. \quad (82)$$

Mit den Gleichungen 78, 81 und 82 folgt die Fluenz mit

$$\Phi = \varepsilon_0 c_0 E_0^2 \cdot t_p = \frac{E_p}{\pi \cdot \omega_{\text{fok}}^2}. \quad (83)$$

Das Ergebnis in Gleichung 83 stimmt mit der geometrischen Herleitung für einen runden Spot, wie in Gleichung 84 dargestellt, überein.

$$\Phi = \frac{E}{A} = \frac{E}{\pi \cdot \omega_{\text{fok}}^2} \quad (84)$$

10.3 Strukturbezeichnungen mit jeweiligen Quellenangaben

Tabelle 10.3: In der Literatur beobachtete lasererzeugte und -induzierte Strukturen

Strukturen	Bezeichnung	Quellen
Quasiperiodische Strukturen	H-Ripples	24, 42, 43, 44, 74, 75, 82, 96, 119 und in Übersicht 9, 14, 18, 41, 87, 104, 136, 139
	Ripples	1, 6, 7, 8, 10, 24, 25, 28, 31, 35, 36, 55, 75, 80, 85, 99, 106, 114, 115, 117, 118, 122, 131, 132 und in Übersicht 9, 14, 18, 41, 87, 104, 136, 139
	Perlen	28, 99, 102 und in Übersicht 9, 14, 18, 41, 87, 104, 136, 139
	Kegel	14, 21, 29, 30, 37, 48, 50, 53, 58, 62, 64, 65, 88, 90, 93, 108, 109, 116, 125, 128 und in Übersicht 9, 14, 18, 41, 87, 104, 136, 139
	Strukturen durch Volumeneffekte	4, 89
Deterministische Strukturen	Oberflächen- bearbeitung	40, 52, 73, 105
	Strukturierung	22, 23, 48, 72, 83, 95, 107, 112, 135
	Volumenbearbeitung	4, 34, 68, 72, 78, 83, 91, 128, 134

10.4 Wärmekapazität c_p als Funktion der Temperatur T für Si

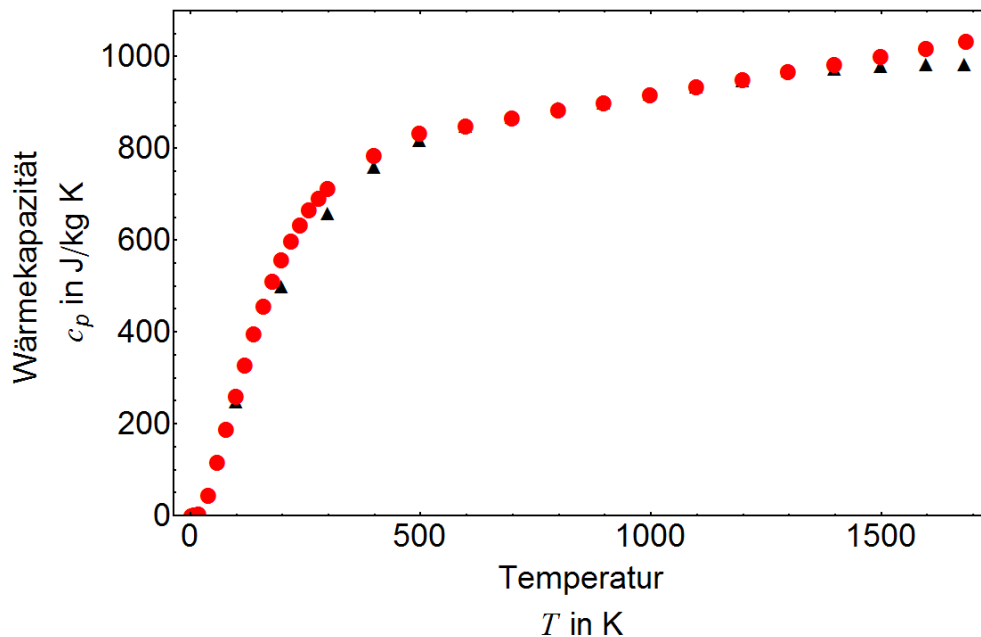


Bild 10.1: Wärmekapazität c_p als Funktion der Temperatur T für Si, schwarze Dreiecke [127], rote Punkte [61]

10.5 Herleitung geometrischer Hilfsgrößen

Kenngrößen für die Prozessparallelisierung

Die Prozesszeit für die Strukturierung ganzer Wafer wird geometrisch abgeschätzt. Hierbei muss die prozessierte Fläche eines Wafers A_{Wafer} der wiederholt bestrahlten Anzahl an Pulsflächen A_{sp} bei einer Repetitionsrate f_{rep} in der Zeit t entsprechen.

$$A_{\text{Wafer}} = f_{\text{rep}} \cdot A_{\text{sp}} \cdot t \quad (85)$$

Bei mehrfacher Bestrahlung einer Stelle (N_{ppp} in Vorschubrichtung und $N_{\text{ppp,v}}$ orthogonal zur Vorschubrichtung) und Bearbeitung mit Mehrfachspots N_{DOE} skaliert die Bearbeitungszeit mit dem Faktor

$$F_{\text{geo}} = \frac{N_{\text{DOE}}}{N_{\text{ppp}} \cdot N_{\text{ppp,v}}} \quad (86)$$

Durch Zusammenfassen der Gleichungen 85 und 86 und Auflösen nach der Zeit t , folgt die Prozessierungszeit t_{proc} zu Gleichung 49. Die Positionierzeit t_{pos} kann analog hergeleitet werden.

Laserpulsflächendichte

Zur Bewertung von Hatchabständen h^* bei verschiedenen Pulsanzahlen N_{ppp} wird für die Bestimmung der Anzahl der Laserpulse pro Fläche, der Laserpulsflächendichte N_d ein Bestrahlungsfeld mit der Breite B und der Länge L definiert. Die Anzahl der Pulse pro Linie folgt mit

$$N_{\text{ppl}} = B \cdot \frac{f_{\text{rep}}}{\nu} \quad (87)$$

Die Anzahl der Linien des Feldes mit dem Hatchabstand h^* folgt mit

$$N_l = \frac{L}{h^*} \quad (88)$$

Das Produkt der Laserpulsanzahl $N_{\text{ppl}} \cdot N_l$ pro Gesamtfläche $B \cdot L$ folgt zu der Laserpulsflächendichte

$$N_d = \frac{f_{\text{rep}}}{\nu \cdot h^*} \quad (89)$$

10.6 Herleitung der Laser-Material Wechselwirkungskenngrößen

Theoretischer Laser-Material-Wechselwirkungsbereich d_{limi}

Das räumliche Pulsprofil des Lasers kann durch ein gaussförmiges Profil mit

$$\Phi = \Phi_0 \cdot \text{Exp} \left[-8 \frac{d_{\text{limi}}^2}{d_{\text{fok}}^2} \right] \quad (90)$$

genähert werden. Die Abtragungsschwelle wird mit $\Phi = \Phi_{\text{thr}}$ bestimmt, sodass gilt

$$\Phi_0 \cdot \text{Exp} \left[-8 \frac{d_{\text{limi}}^2}{d_{\text{fok}}^2} \right] = \Phi_{\text{thr}} \quad (91)$$

Der theoretische Laser-Material-Wechselwirkungsbereich d_{limi} ergibt sich zu

$$d_{\text{limi}} = \frac{1}{2\sqrt{2}} d_{\text{fok}} \cdot \sqrt{\ln \left[\frac{\Phi_0}{\Phi_{\text{thr}}} \right]} \quad (92)$$

Theoretische Laser-Material-Wechselwirkungszeit t_{eff}

Das zeitliche Pulsprofil des Lasers kann durch ein gaussförmiges Profil

$$\Phi = \Phi_0 \cdot \text{Exp} \left[-4 \cdot \ln[2] \frac{t^2}{t_p^2} \right] \quad (93)$$

genähert werden. Die Abtragungsschwelle wird in Analogie zur räumlichen Verteilung zu $\Phi = \Phi_{\text{thr}}$ gesetzt, sodass gilt

$$\Phi_0 \cdot \text{Exp} \left[-4 \cdot \ln[2] \frac{t^2}{t_p^2} \right] = \Phi_{\text{thr}} \quad (94)$$

Die effektive theoretische Laser-Material-Wechselwirkungszeit t_{eff} ergibt sich zu

$$t_{\text{eff}} = t_p \sqrt{\frac{\ln[\Phi_0 / \Phi_{\text{thr}}]}{\ln[2]}} \quad (95)$$

Effektive Abklingdauer von Plasmonen $t_{i,eff}$

Die effektive Abklingdauer wird mit Gleichung 28 beschrieben.

$$\tau_{i,eff} = (2 \cdot k_x'' \cdot v_D)^{-1} \quad (96)$$

Der Wellenzahlvektor k_x'' folgt zu

$$k_x'' = \frac{n'}{a_p(\Phi)} \left(\frac{\varepsilon_p' \cdot \varepsilon_d'}{\varepsilon_p' + \varepsilon_d'} \right)^{3/2} \frac{1}{2(\varepsilon_p')^2}. \quad (97)$$

Die theoretische Evaporationskurve für Silizium mit den Materialdaten aus Tabelle 4.3 wird mittels Gleichungen 65 und 66 zu

$$a_p = \frac{\Phi}{H_{\Delta}^V} = \frac{1}{41.1 \cdot 10^9} \cdot \Phi \quad (98)$$

bestimmt. Die Elektronendriftgeschwindigkeit v_D wird numerisch interpoliert. Die Materialdaten sind [59] entnommen. Somit folgt die effektive Abklingdauer für Silizium zu

$$\tau_{i,eff} = \left(2 \cdot \left[\frac{n' \cdot H_{\Delta}^V}{\Phi} \left(\frac{\varepsilon_p' \cdot \varepsilon_d'}{\varepsilon_p' + \varepsilon_d'} \right)^{3/2} \frac{1}{2(\varepsilon_p')^2} \right] \cdot v_D(E_0) \right)^{-1}. \quad (99)$$

Theoretische Elektronenmobilität μ_e für Silizium bei Laserbearbeitung

Die Elektronendriftgeschwindigkeit v_D wird mit Gleichung 28

$$\vec{v}_D = \mu_e \cdot \vec{E} \quad (100)$$

angegeben. Die elektrische Feldstärke E_0 bei Laserbearbeitung wird mit Gleichung 5 bzw. Gleichung 83 bestimmt, sodass sich die Elektronenbeweglichkeit zu

$$\mu_e = \frac{\vec{v}_D(E_0)}{\sqrt{\frac{1}{\varepsilon_0 c_0} \Phi}} \quad (101)$$

ergibt.

10.7 Verwendete Laserstrahlquellen für die Abtragsuntersuchungen von Si

Tabelle 10.4: Verwendete Lasersysteme mit Spezifikation der Abtragsuntersuchungen von Si. *[47]. **[63]

Nr.	Hersteller	Produkt	Pulsdauer t_p (ns)	Wellenlänge λ (nm)	Repetitionsrate f_{rep} (kHz)
1*	Rofin	StarDisc	1600	1030	15
2	Jenoptik	G100	300	515	15
3	IPG	YLP-1-120-50-50	120	1064	50
4*	Trumpf	TL20-FQ	56	1047	15
5**	Lightwave Electronics	UV210	44	355	0.4
6*	Coherent	Avia	40	355	100
7	IPG	YLPM-1-A4-20-20	20	1064	100 / 50
8	Rofin	Powerline	20	532	70
9	Coherent	Avia	20	355	30 / 15
10	Rofin	Powerline	13	532	40
11	Rofin	Powerline	7	532	15
12	Coherent	LPX300	<10	193	0.1
13	Innolight	Helios	2.2	1030	35
14	Innolight	Helios	0.54	1064	20

15*	Lumera	Staccato	0.012	1064	50
16*	Lumera	Rapid	0.012	532	50
17	Trumpf	TruMicro5050	0.007	1030	400 / 200
18	Trumpf	TruMicro5050	0.007	515	400 / 200
19	Trumpf	N.N.	0.0009	515	3500
20	Jenoptik	D2.fs	0.00038	1025	200 / 100 / 50
21	Amplitude	Tangerine	0.00032	1030	2000 / 1000 / 500 / 250

10.8 Optische Eindringtiefe elektromagnetischer Strahlung in Si

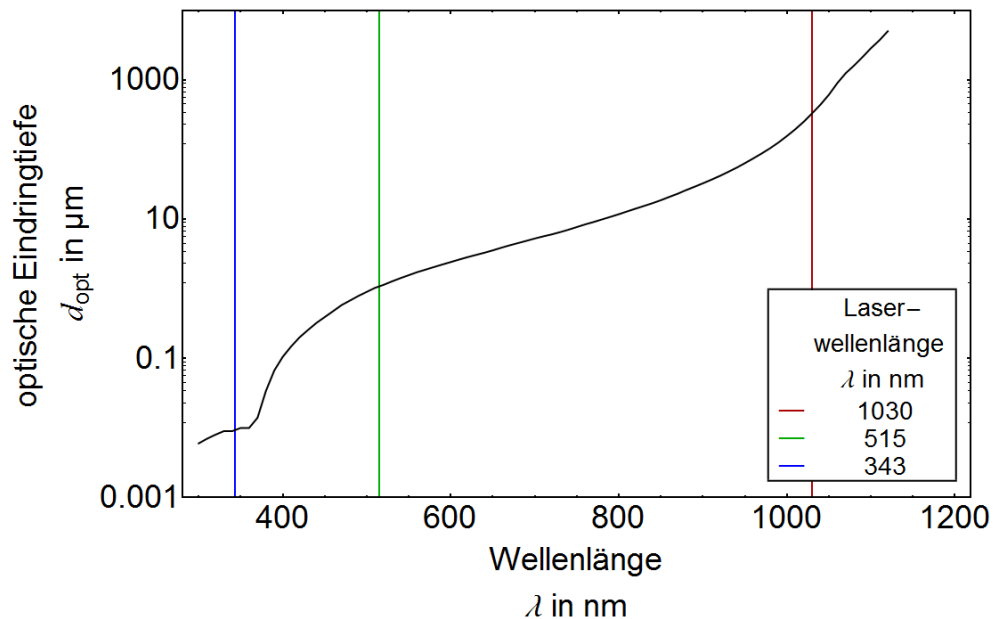


Bild 10.2: Optische Eindringtiefe d_{opt} (schwarze Kurve) als Funktion der Wellenlänge λ in Si [39]; die farbigen Linien stellen die verwendeten Laserwellenlängen dar

10.9 Bestimmung des idealen Hatchabstandes zur Erzeugung kegelartiger Strukturen

In dieser Untersuchung sind kegelartige Strukturen bei konstanten Laserparametern aber unterschiedlichen Hatchabständen auf Silizium erzeugt worden. Entsprechend dem Bild 10.3 wird ein Hatchabstand von $d_{\text{fok}}/2$ für die weiteren Untersuchungen verwendet. Bei Hatchabständen $> 0.75 \cdot d_{\text{fok}}$ sind die Laserlinien zu weit voneinander entfernt, sodass keine homogene Topologie, wie in Bild 6.14 zu erkennen ist, induziert wird und der Kennwert mittlerer Abstand λ eine große Streubreite aufweist.

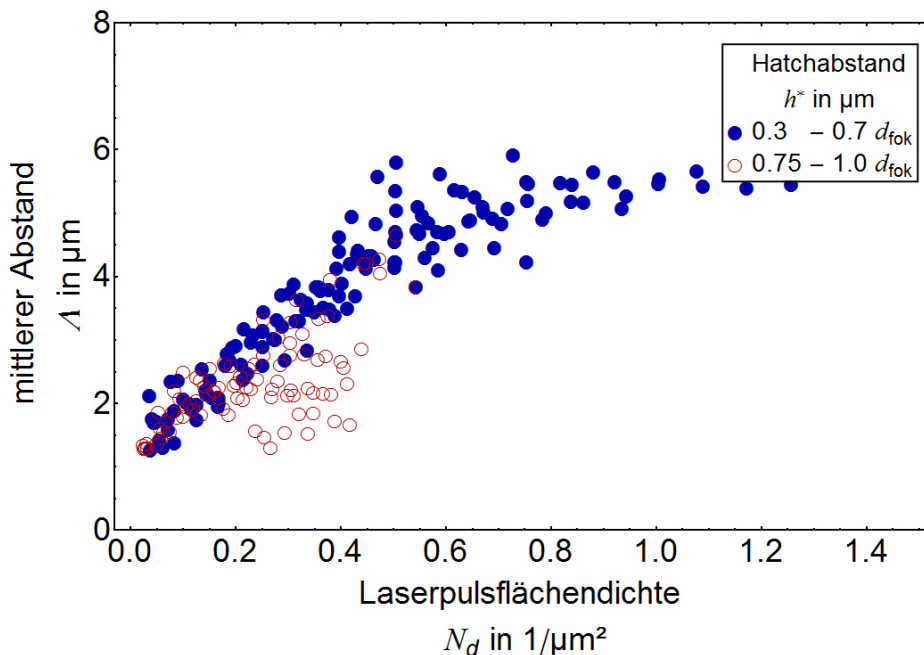


Bild 10.3: Mittlerer Abstand λ als Funktion der Laserpulsflächendichte N_d ; mc-Si; $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $\Phi = 0.5 \text{ J/cm}^2$, $d_{\text{fok}} = 20 \text{ }\mu\text{m}$; TruMicro

10.10 Raytracing unterschiedlicher Topologien

Ein theoretischer Reflexionsgrad ist mittels einer geometrisch-optischen Raytracing Simulation für drei unterschiedliche Geometrien bestimmt worden. Diese sind in Bild 7.1 als kegel-, pyramiden- und nadelförmige Strukturen beschrieben worden.

In der Raytracing Simulation sind folgende Gesetzmäßigkeiten für Silizium betrachtet worden:

- Snelliussches Brechungsgesetz mit ε als Einfallswinkel und ε' als Ausfallswinkel

$$n \cdot \sin[\varepsilon] = n' \cdot \sin[\varepsilon'] \quad (102)$$

- Polarisationsabhängigkeit des Reflexions-, Transmissions- und Absorptionsgrades; beispielhaft ist der Reflexionsgrad von polarisiertem Licht, siehe Bild 10.4, dargestellt

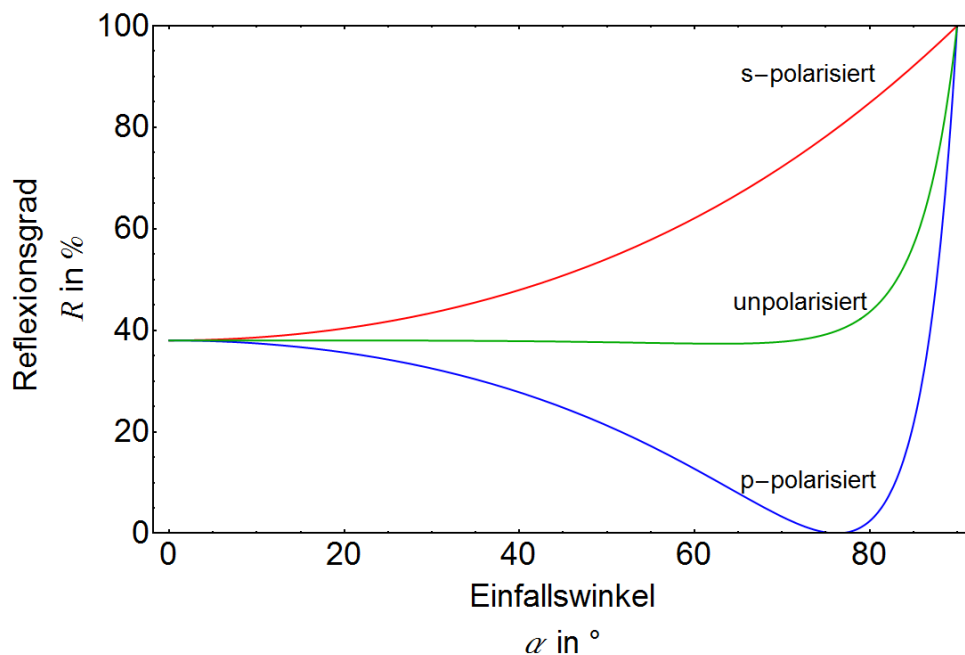


Bild 10.4: Reflexionsgrad R von polarisiertem Licht ($\lambda = 515 \text{ nm}$) bei Silizium

- Dispersion des Brechungsindex beschrieben durch die Sellmeier-Gleichung.

$$n^2 = 1 + \sum_{k=1}^{4-5} \frac{b_k}{\lambda - \lambda_k^2} \quad (103)$$

Die Terme im Summanden b_k und λ_k stellen die Koeffizienten zur Interpolation des wellenlängenabhängigen Brechungsindex n dar. Die Reflexionsgrade R sind für das solare Strahlungsspektrum, siehe hierzu Bild 2.12, im Intervall $310 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1100 \text{ nm}$ bestimmt worden. Ein beispielhafter Strahlengang ist in Bild 10.5 dargestellt. Der Strahlengang wird für eine variable Anzahl von Reflexpunkten verfolgt. Die Standardabweichung der Berechnungswerte folgt aus der Streuung der Lichteinfallswinkel bei einer Vielzahl von iterativen Berechnungsschritten. Wenn der Strahl die Oberfläche verlässt oder ein minimaler Reflexionsgrad erreicht ist, wird die Berechnung abgebrochen.

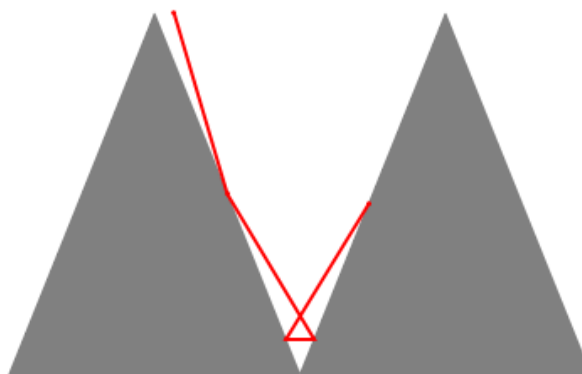


Bild 10.5: Strahlengang und Reflexion an pyramidenförmigen Strukturen; Lichtstrahl rot

10.11 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Die Wirtschaftlichkeit kegelartiger Strukturen zur Reflexionsgradreduzierung von Silizium-Solarzellen wird von zwei Faktoren bestimmt. Der erste beschreibt die Anschaffungs- und Unterhaltungskosten für ein Laserstrukturiersystem und der zweite den Effizienzgewinn von Solarzellen und der damit erhöhten Rentabilität einer Solarzellenproduktionslinie.

Laserstrukturiersystem

Die Investitionskosten belaufen sich auf insgesamt $K_V = 1\,060\,000$ €. Die einzelnen Komponenten sind in Tabelle 10.5 gelistet.

Tabelle 10.5: Aufgeschlüsselte Investitionskosten eines Laserstrukturiersystems

Komponente	Kosten
Lasersystem	
3kW ps- Laser (hypothetisch)	600 000 €
<u>Einzel betrachtetete Komponenten:</u>	
Optiken (Spiegel/Linsen/Scanner)	30 500 €
Bearbeitungstisch	2 000 €
Computer + Zubehör	5 000 €
Bearbeitungslinse	1 750 €
DOE	20 000 €
Strahlaufweiter	750 €
<u>Zusammen betrachtete Komponenten:</u>	
Strahlführungskomponenten	
Elektrik	
Gehäuse	
Kühlung	
Software	
Absaugung	
Σ	400 000 €
Investitionskosten (K_V)	1 060 000 €

Die Unterhaltungskosten für das Laserstrukturiersystem belaufen sich nach Tabelle 10.6 auf $K_f = 204\,870,-$ €.

Tabelle 10.6: Jährliche Unterhaltungs- und Operatingkosten eines Laserstrukturiersystems

Komponente	Kosten
Energie(Jahr): 15kWh / (0,25€/kWh)	32 850 €
Instandhaltung(Jahr):	10 000 €
Kalkulatorische Zinsen:	31 800 €
Lohnkosten (14€/h):	10 220 €
Abschreibungen(Jahr):	120 000 €
Unterhaltungskosten (K_f)	204 870 €

Der jährliche Kapitaldienst K_d , Gleichung 104 der Investitionskosten ergibt sich bei einer Amortisationszeit $L_z = 5$ Jahren und einem Zinssatz $Z_s = 6\%$ zu $K_d = 251\,640,18$ €.

$$K_d = K_v \cdot \frac{Z_s(1 + Z_s)^{L_z}}{(1 + Z_s)^{L_z - 1}} \quad (104)$$

Der jährliche Gesamtkapitaldienst $K_g = 456\,510,18$ € ist die Summe des jährlichen Kapitaldienstes K_d und der Unterhaltungskosten K_f .

Produktionslinie

Die Rentabilitätssteigerung einer Produktionslinie wird für einen Solarzelleneffizienzgewinn $\Delta\eta = 0,2\%$ bestimmt. Die Kosten für einen 1 kWp-Solarmodul wird mit 560 € angenommen. Aufgrund der Effizienzsteigerung der Solarzellen wird eine größere Produktionskapazität bei gleichem Durchsatz linear bestimmt. Diese resultiert in einer Umsatzsteigerung je nach Produktionslinienkapazität. Die Umsatzsteigerung ist für die Produktionslinienkapazitäten 70, 80 und 90 MWp, wie in Tabelle 8.1 aufgeführt ist, ermittelt worden. Die Differenz aus Umsatzsteigerung ΔUmsatz und jährlichen Gesamtkapitaldienst K_g gibt den jährlichen Gewinn bzw. Verlust an.

$$\text{Gewinn} = \Delta\text{Umsatz} - K_g \quad (105)$$

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

- Bild 2.1: Monochromatische ebene elektromagnetische Welle im Vakuum; der schwarze Pfeil gibt die Ausbreitungsrichtung z an 4
- Bild 2.2: Abfall der Intensität I elektromagnetischer Strahlung nach Gleichung 8 und 9 für Si bei der Wellenlänge $\lambda = 515$ nm und unterschiedlichen nichtlinearen Anteilen der Absorption β ; die Materialeigenschaften sind in Tabelle 4.1 aufgeführt..... 6
- Bild 2.3: Gedämpfte Auslenkung eines Elektrons aus der Ruhelage aufgrund einer externen periodischen elektrischen Anregung; idealisiert nach Gleichung 11..... 7
- Bild 2.4: Abstrahlcharakteristik eines idealen normalisierten und periodisch oszillierenden Punktdipols (schwarzer Punkt) bei Polarisation \vec{P} des elektrischen Feldes \vec{E} 8
- Bild 2.5: Elektrische Ladungsverteilung (+ und -; Momentdarstellung) an der Oberfläche der Surface Plasmon-Polaritonen in x -Richtung an einer Grenzfläche zwischen Dielektrikum (Permittivität ϵ_d) und Plasma (Permittivität ϵ_p) aus Ladungsträgern eines Materials; H : Komponente des magnetischen Feldes (in die Ebene), E : Richtung (Pfeile) des elektrischen Feldes der p-polarisierten Welle [nach 98]..... 9
- Bild 2.6: Berechneter Temperaturverlauf des Elektronen- (blau) und Phononensystems (rot) für Silizium bei einem UKP-Laserpuls an der Oberfläche ($z = 0$ μm) und in 2 μm Tiefe; $\Phi = 0.6$ J/cm², $\lambda = 515$ nm, $t_p = 7$ ps, $\Gamma = 3 \cdot 10^{17}$ W/m³K 12
- Bild 2.7: Temperaturverteilung bei scannender Verfahrensweise der Laserstrahlung an einer Position; Beispielrechnung für Si unter Vernachlässigung der Schmelzbad- und Partikeldynamik; $\Phi = 25$ J/cm², $\lambda = 1030$ nm, $t_p = 120$ ns, $O_v = 75$ % 13
- Bild 2.8: Piktogramme zur Beschreibung der Laser-Materialwechselwirkung als Funktion des Prozess- bzw. Zeitregimes: a) Absorption, b) Thermalisierung von Elektronen und Phononen, c) Wärmeausbreitung und Materialabtrag, d) Auskühlen bzw. iterative Bestrahlung 13
- Bild 2.9: a) Oberflächenbearbeitung: ITO Dünnschichtabtrag von Glas [nach 105], b) Strukturierung: linienförmiger Abtrag in Silizium [nach 48], c) Volumenbearbeitung: Bohren von Silizium mit Trepanieroptik [nach 128] 14
- Bild 2.10: Entstehung von Ripples an Oberflächenstörstellen von Silizium bei UKP-Laserbestrahlung [nach 8] 16

- Bild 2.11: Oberflächenstrukturierung von Silizium; Teil a) 0: unbestrahlte Oberfläche, 1: Ripples, 2: perlenartige Strukturen [nach 41], b) 3: kegelartige Strukturen [nach 88] 16
- Bild 2.12: Spektrale Strahlungsleistungsdichte E_λ eines schwarzen Strahlers bei $T_s = 5800$ K (durchgezogene Linie); spektrale Strahlungsleistungsdichte auf der Erdoberfläche bei $AM_{1.5}$ (gestrichelte Linie) [129 nach 15] 18
- Bild 2.13: a) Bänderschema für einen direkten Bandübergang (roter Pfeil \rightarrow Energieübertrag Photon-Elektron) als Funktion der Energie und des reduzierten Wellenvektors; b) Bänderschema für einen indirekten Bandübergang (roter und blauer Pfeil \rightarrow Energie- und Impulsübertrag Photon und Phonon-Elektron) 19
- Bild 2.14: Ultimativer Wirkungsgrad η_{ult} als Funktion der Bandlückenenergie E_g eines Halbleiters [111, 129]..... 20
- Bild 2.15: Elektrisch belastete Solarzelle bei Beleuchtung; die Licht-induzierten Elektronen-Loch-Paare werden in der Raumladungszone getrennt; ein Stromfluss liegt vor; Leistung wird an einem Verbraucher abgegriffen 21
- Bild 2.16: Elektrische Kennlinien einer idealen Silizium-Solarzelle mit $R_s = 0 \Omega$ und $R_p = \infty \Omega$; der Füllfaktor FF nach Gleichung 42 wird durch das Verhältnis des roten und grauen Rechtecks bestimmt 22
- Bild 2.17: Elektrische, rekombinatorische und optische Verluste zur Bestimmung des Wirkungsgrades η von Solarzellen bei solarer Einstrahlung 23
- Bild 2.18: Reflexionsgrad R (schwarz), realer n^r (blau) und imaginärer Brechungsindex n^i (rot) als Funktion der Lichtwellenlänge λ für poliertes Silizium; nach [39] 24
- Bild 2.19: Strahlengang (rot) bei Berücksichtigung der Snelliusschen Gesetze, Strukturabstände $A \gg \lambda$ 25
- Bild 2.20: Reflexionsgrad R_m als Funktion der Anzahl Reflexe m (Punkte); minimal erzielbarer Reflexionsgrad R bei einer Oberflächenvergütung bei der Wellenlänge $\lambda = 500$ nm und der Antireflexschicht SiN_x (graue durchgezogene Linie) für Silizium 25
- Bild 2.21: Elektrisch belastete Solarzelle bei Beleuchtung; durch die pyramidenförmige Strukturierung wird ein kleinerer Prozentanteil des Lichts im Vergleich zu der Darstellung in Bild 2.15 reflektiert 26
- Bild 2.22: a) Mittels Wafersäge strukturierte bzw. abgeprägte Siliziumoberfläche, Grabentiefe $\theta = 80 \mu\text{m}$ ($R_g = 17.3 \%$), REM-Aufnahme, [nach 138]; b) mittels Nanoimprintlithographie strukturierte Siliziumoberfläche, Strukturtiefe ca. $\theta \approx 15 \mu\text{m}$ ($R_g = 14.5 \%$), REM-Aufnahme [nach 49] 28

- Bild 2.23: a) Mittels alkalischer, anisotroper Ätzlösung strukturierte Si-Oberfläche $\langle 100 \rangle$, Strukturtiefe $\vartheta = 10 - 15 \mu\text{m}$ ($R_g = 10 \%$) [nach 103], REM-Aufnahme [nach 40]; b) mittels saurer isotroper Ätzlösung strukturierte Siliziumoberfläche, Strukturtiefe $\vartheta = 5 \mu\text{m}$ ($R_g = 25 \%$) [nach 45], das Bild entspricht dem angegebenen Strukturparameter, REM-Aufnahme LZH e.V.; c) mittels lokal katalytischer Ätzlösung (Clusterätzung) strukturierte Siliziumoberfläche, Strukturtiefe $\vartheta = 300 \text{ nm}$ ($R_g = 5 \%$ in $\lambda = 350 - 1000 \text{ nm}$), AFM-Aufnahme [nach 67]; d) mittels RIE geätzte Siliziumoberfläche, Strukturtiefe $\vartheta = 3 - 6 \mu\text{m}$ ($R_g = 6 - 10 \%$), REM-Aufnahme [nach 84] 29
- Bild 2.24: a) Mittels Lasergrooving strukturierte multikristalline Siliziumoberfläche, ($R_g = 13.96 \%$) [nach 22, 23]; b) Honigwaben-Strukturierung von multikristallinem Silizium mit einer Strukturtiefe von $a = 10 \mu\text{m}$ ($R_g = 18 \%$) [nach 40] 31
- Bild 2.25: Quasiperiodische kegelartige Mikrostrukturen zur Reflexionsgradreduzierung von monokristallinen Siliziumsolarzellen Si $\langle 100 \rangle$; a) $\vartheta = 10 \mu\text{m}$ ($R_g = 9 \%$) [nach 41]; b) Strukturtiefe nicht angegeben ($R_g \sim 10\%$) [nach 125]; c) $\vartheta = 8-10 \mu\text{m}$ ($R_g \sim 4 \%$) [nach 88]; d) multikristallines Silizium mit denselben Prozessparametern wie c strukturiert [nach 88] 32
- Bild 3.1: Untersuchungen zu laserinduzierten Mikrostrukturen zum Ziel der Reflexionsgradreduzierung; schematische Gliederung dieser Arbeit..... 36
- Bild 4.1: Erreichbare zeitliche Spannbreite zwischen zwei Laserpulsen ($1/f_{\text{rep}}$ oder t_B) mit den verwendeten Laserstrahlquellen..... 41
- Bild 4.2: Versuchsaufbau mit optionalen optischen und elektrischen Teilkomponenten zur Abtragsmodifikation 42
- Bild 4.3: a) Strahlkaustik der Laserstrahlquelle TruMicro mit f-theta-Objektiv JENar™ 255-532-233 und einem Rohstrahldurchmesser von ca. 11 mm; b) Intensitätsverteilung in der Fokusposition $d_{\text{fok},1/e^2} = 20 \mu\text{m}$ 42
- Bild 4.4: Mittels Silberelektroden kontaktierter Siliziumwafer; das elektrische Feld wird durch eine Konstant-Strom-Spannungsquelle induziert, siehe hierzu Bild 4.2; Pfeile deuten die Richtung einer Prozessgröße an, Laserpolarisation (schwarz), Richtung des externen E-Feldes (rot), Scanrichtung des Laserstrahls (grün); a) Laserpolarisation senkrecht zu ext. E-Feld-Richtung; b) Laserpolarisation parallel zu ext. E-Feld-Richtung..... 43
- Bild 4.5: Normierte Intensität einer Photodiode bei einem Burstlaserpuls bestehend aus zwei Pulsen; Größenverhältnis ca. 10:7 bei $t_B = 20 \text{ ns}$ 44

Bild 4.6:	a) Normalisierter punktförmiger Abtragsdurchmesser von SiN _x auf einem Siliziumwafer [105] bei Strahlteilung mit einem 1x7 Strahlteilungs-DOE, optisch mittels Mikroskop vermessen; b) Intensitätsverteilung in der Fokusebene bei Strahlaufteilung mittels eines 1x7 DOE's (Spiricon LBA™)	44
Bild 4.7:	Mikroskopiebilder von Ripples, perlen- und kegelartigen Strukturen	47
Bild 4.8:	Reflexionsgrad R von Silizium mit unterschiedlichen Topologien; spektral gemittelter Reflexionsgrad: Typ I $R_g = 38.75\%$; Typ II $R_g = 19.82\%$; Typ III $R_g = 27.98\%$; Typ III laserstrukturiert $R_g = 6.88\%$, siehe Kapitel 7.2	51
Bild 5.1:	Ausprägung von Keimripples an einer Defektstelle (weißer Punkt); a) Defekt in der Mitte des Wechselwirkungsbereiches; b) Defekt am Rand des Wechselwirkungsbereiches; links) REM-Aufnahmen mit rotem Marker des Laser-Material-Wechselwirkungsbereichs d_{limi} , rechts) normierte Intensitätsverteilungen für $\langle \vec{S}_L \rangle$ und $\langle \vec{S}_D \rangle$; Abtragsbilder für Silizium, $d_{\text{fok}} = 20 \mu\text{m}$, Fluenzabtragungsschwelle $\Phi_{\text{thr}} = 0.07 \text{ J/cm}^2$	57
Bild 5.2:	Kohärente laserinduzierte Ripples bei mehreren Defektstellen (weißer Punkt); links) REM-Aufnahme, rechts) normierte Intensitätsverteilungen für $\langle \vec{S}_L \rangle$ und $\langle \vec{S}_D \rangle$	58
Bild 5.3:	Abtragstiefe pro Puls a_p als Funktion des Verhältnisses Φ/H_{Δ}^V als maximale Abtragstiefe pro Puls und d (alle Enthalpieverluste zusammenfassend)	60
Bild 5.4:	Berechnete Abtragskurven für unterschiedliche Halbleiter nach den Gleichungen 65 und 66 bei $d = 0$ und den Materialparametern aus Tabelle 4.3	60
Bild 5.5:	Auf Basis der Gleichungen 15 und 17 berechnete Darstellung der elektrischen Feldstärke E_0 bei unterschiedlichen Wellenzahlvektoren \vec{k} (blaue Pfeile)	61
Bild 5.6:	Laterale Ausbreitung der SPP L_i als Funktion der Laserfluenz Φ , bestimmt nach den berechneten Abtragskurven für die untersuchten Halbleiter aus Bild 5.4; der Fokusbereich (grün) entspricht $d_{\text{fok}} = 23.6 \mu\text{m}$	63
Bild 5.7:	e^- Driftgeschwindigkeit v_D als Funktion der elektrischen Feldstärke E_0 ; Si [59]	63

- Bild 5.8: Effektive Abklingdauer der SPP $\tau_{i,\text{eff}}$ als Funktion der Laserfluenz Φ (siehe Gleichung 71 mit Herleitung im Anhang; Kapitel 10.4) bestimmt nach den berechneten Abtragskurven mit Gleichung 69 und der Gruppendifftgeschwindigkeit v_D der Elektronen als Funktion der elektrischen Feldstärke E_0 für Silizium [59] bei einer nominellen Laserpulsdauer von $t_p = 7$ ps; Ermittlung der elektrischen Feldstärke der Laserstrahlung nach Gleichung 5; Angabe des Fluenzbereiches der Ripp-
leentstehung durch den grauen Balken. 65
- Bild 5.9: Elektronenmobilität μ_e als Funktion der Laserfluenz Φ für Silizium (siehe Gleichung 28); Angabe des Fluenzbereiches der Ripp-
leentstehung durch den grauen Balken..... 66
- Bild 5.10: Laterale Propagationslänge der SPP $L_{i,t}$ als Funktion der Wechselwirkungsdauer t_{eff} für Silizium nach Gleichung 26; $E_{0,\text{max}} = 10$ kV/m, $\Delta E_0 = 1$ kV/m 66
- Bild 5.11: Stilisierte Einzelprozesse bei der Laserbearbeitung eines Materials; zusammenfassende Darstellung der Einzelprozesse mit zusätzlichen SPP, a) Thermalisierung von Elektronen und Phononen, b) Wärmeausbreitung und Materialentfernung; Zerstörung der durch SPP induzierte Mikrostruk-
turen bei einer langen Laser-Material-Wechselwirkungsdauer. 67
- Bild 6.1: Vergleich der theoretischen Eindringtiefe pro Puls a_p und der ermittelten Abtragsrate für unterschiedliche Laserparameter als Funktion der Laserfluenz Φ ; Laserparameter siehe Tabelle 6.1, Materialparameter siehe Tabelle 4.3; zusätzlich Abtragskurven [47] und [63]..... 69
- Bild 6.2: Vergleich der theoretischen Eindringtiefe pro Puls a_p und der ermittelten Abtragsrate für Si für die Laserstrahlquelle TruMicro ($\lambda = 515$ nm) bei unterschiedlichen Fokusburchmessern..... 70
- Bild 6.3: Abtragstiefe pro Puls a_p als Funktion der Fluenz Φ und der Laserwellenlängen λ ; schwarzes Oval kleine Fokusburchmesser $d_{\text{fok}} \leq 17$ μm ; rotes Oval große Fokusburchmesser $d_{\text{fok}} \geq 24$ μm ; farbige Linien: theoretische Eindringtiefe pro Puls bei einem Phasenwechsel 71
- Bild 6.4: Abtragstiefe pro Puls a_p als Funktion der Fluenz Φ bei einem Fokusburchmesser $d_{\text{fok}} = 23$ μm für Si, Ge und GaAs; Materialparameter siehe Tabelle 4.3, Laserwellenlänge $\lambda = 515$ nm; farbige Linien: theoretische Eindringtiefe pro Puls bei Verdampfen 71
- Bild 6.5: H-Ripples (Inlet d blau) und Ripples (Inlet d rot) auf ZnO; a) und b) REM, c) optische Mikroskopie, d) Fouriertransformation von c; TruMicro; $\lambda = 1030$ nm, $N_{\text{ppp}} = 3$, $d_{\text{fok}} = 90$ μm , $\Phi = 1.32$ J/cm², 16 % Absorption der Laserstrahlung 74

- Bild 6.6: Laserparametermatrix laserinduzierter Mikrostrukturen am Beispiel unterschiedlicher Repetitionsraten f_{rep} und Anzahl der Pulse pro Punkt N_{ppp} ; Si; TruMicro; $\lambda = 1030 \text{ nm}$, $\Phi = 0.36 \text{ J/cm}^2$ 76
- Bild 6.7: Höhe und mittlerer Abstand perlen- und kegelartiger Strukturen als Funktion der Fluenz Φ für Si <111> Typ I; laterale Propagationslänge der SPP (rote Linie); TruMicro; $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $\lambda = 515 \text{ nm}$, $d_{\text{fok}} = 23.6 \text{ }\mu\text{m}$, $N_{\text{ppp}} = 100$ 77
- Bild 6.8: Abstandsfunktional Ψ der einzelnen Histogrammkurven (blaue Punkte), Inlet) Abstandshistogramm, siehe Kapitel 4.3.1.1: Abstand λ und Topologie (REM) als Funktion der Fluenz Φ ; $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $\lambda = 515 \text{ nm}$, $d_{\text{fok}} = 23.6 \text{ }\mu\text{m}$, $N_{\text{ppp}} = 100$; TruMicro; schwarze Kurve dient der optischen Führung der Messwerte..... 78
- Bild 6.9: Kegelartige Strukturen bei unterschiedlichen Laserwellenlängen; TruMicro; $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $N_{\text{ppp}} = 100$; a) $\lambda = 343 \text{ nm}$, $d_{\text{fok}} = 17.7 \text{ }\mu\text{m}$, $\Phi = 1.6 \text{ J/cm}^2$; b) $\lambda = 515 \text{ nm}$, $d_{\text{fok}} = 23.6 \text{ }\mu\text{m}$, $\Phi = 0.5 \text{ J/cm}^2$; c) $\lambda = 1030 \text{ nm}$, $d_{\text{fok}} = 40 \text{ }\mu\text{m}$, $\Phi = 0.36 \text{ J/cm}^2$ 79
- Bild 6.10: Mittlerer Abstand λ als Funktion der Fluenz Φ ; laterale Propagationslänge der SPP L_i (rote Linie); TruMicro; $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $N_{\text{ppp}} = 100$ 79
- Bild 6.11: Mittlerer Abstand λ als Funktion der Fluenz Φ für die Halbleiter Si, Ge, GaAs und ZnO; TruMicro; allgemeine Laserparameter $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $N_{\text{ppp}} = 100$; Si <111> $\lambda = 515 \text{ nm}$, $d_{\text{fok}} = 23.6 \text{ }\mu\text{m}$, Ge <100> $\lambda = 515 \text{ nm}$, $d_{\text{fok}} = 23 \text{ }\mu\text{m}$, GaAs <100> $\lambda = 515 \text{ nm}$, $d_{\text{fok}} = 116 \text{ }\mu\text{m}$, ZnO $\lambda = 1030 \text{ nm}$, $d_{\text{fok}} = 90 \text{ }\mu\text{m}$ 80
- Bild 6.12: Abstandsfunktional Ψ als Funktion der Fluenz Φ ; Si <111>; TruMicro; $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $\lambda = 515 \text{ nm}$, $d_{\text{fok}} = 23.6 \text{ }\mu\text{m}$; die Linien dienen der optischen Führung der jeweiligen Messwerte 82
- Bild 6.13: Mittlerer Abstand λ als Funktion der Fluenz Φ und der Pulsanzahl N_{ppp} ; Si <111>; $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $\lambda = 515 \text{ nm}$, $d_{\text{fok}} = 23.6 \text{ }\mu\text{m}$; rote Linie stellt die theoretische laterale Propagationslänge L_i der SPP dar 83
- Bild 6.14: Quasiperiodische Strukturen mit unterschiedlichen Höhen θ bei konstanten Laserparametern; Si <111>; $\lambda = 515 \text{ nm}$, $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $\Phi = 0.36 \text{ J/cm}^2$, $d_{\text{fok}} = 20 \text{ }\mu\text{m}$, $N_{\text{ppp}} = 100$ 83
- Bild 6.15: Höhe θ als Funktion der Fluenz Φ und der Pulsanzahl N_{ppp} ; Si <111>; $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $\lambda = 515 \text{ nm}$, $d_{\text{fok}} = 23.6 \text{ }\mu\text{m}$ 84
- Bild 6.16: Topologie und mittlerer Abstand λ kegelartiger Strukturen als Funktion des Fokusdurchmessers d_{fok} und der Laserfluenz Φ ; optische Mikroskopieaufnahmen; mc-Si; TruMicro; $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $\lambda = 515 \text{ nm}$, $N_{\text{ppp}} = 50$ 85

- Bild 6.17: Topologie kegelartiger Strukturen als Funktion der Zeitdifferenz t und der Laserfluenz Φ ; optische Mikroskopieaufnahmen; Si<111>; Rapid; $f_{\text{rep}} = 50$ kHz, $\lambda = 532$ nm, $d_{\text{fok}} = 30$ μm , $N_{\text{ppp}} = 50$ 86
- Bild 6.18: Abstandsfunktional Ψ kegelartiger Strukturen als Funktion der Zeitdifferenz t und Fluenz Φ für unterschiedliche kristallographische Orientierungen; Rapid; $f_{\text{rep}} = 50$ kHz, $\lambda = 532$ nm, $d_{\text{fok}} = 30$ μm , $N_{\text{ppp}} = 50$; Linien dienen der optischen Führung 87
- Bild 6.19: Mc-Si nach der Laserprozessierung mit einer Reptitionsrate $f_{\text{rep}} = 3.5$ MHz .
..... 87
- Bild 6.20: Mittlerer Abstand Λ als Funktion der Fluenz Φ bei unterschiedlichen Repetitionsraten f_{rep} ; Si<111>; TruMicro; $\lambda = 515$ nm, $d_{\text{fok}} = 23.6$ μm , $N_{\text{ppp}} = 100$ 88
- Bild 6.21: Laserintensitätsverteilung in Bezug zu dem externen elektrischen Feldstärkevektor \vec{E} , zu der Laserpolarisation \vec{P} und zu möglichen Scanrichtungen angegeben als Feldwinkel ω ; TruMicro 89
- Bild 6.22: Mittlerer Abstand Λ als Funktion der elektrischen Feldstärke E_0 ; der Feldwinkel beträgt $\omega = 0^\circ$ bei orthogonaler Laserpolarisation; TruMicro; $\Phi = 0.5$ J/cm²; $d_{\text{fok}} = 20$ μm , $N_{\text{ppp}} = 100$ 90
- Bild 6.23: Verlauf des Abstandsfunktionals Ψ kegelartiger Strukturen als Funktion der externen elektrischen Feldstärke E_0 ; der Feldwinkel beträgt $\omega = 0^\circ$; TruMicro; $\Phi = 0.5$ J/cm², $d_{\text{fok}} = 20$ μm , $N_{\text{ppp}} = 100$; Linien dienen der optischen Führung der jeweiligen Messwerte 91
- Bild 6.24: Topologie kegelartiger Strukturen bei unterschiedlichen elektrischen Feldstärken E_0 und Initialoberflächen; der Feldwinkel beträgt $\omega = 0^\circ$; exemplarische optische Mikroskopieaufnahmen der Messdaten aus Bild 6.23; TruMicro; $f_{\text{rep}} = 400$ kHz, $d_{\text{fok}} = 20$ μm , $N_{\text{ppp}} = 100$ 92
- Bild 6.25: Mittlerer Abstand Λ als Funktion der elektrischen Feldstärke E_0 bei orthogonal ausgerichteter Laserpolarisation \vec{p} und dem Feldwinkel ω ; TruMicro; $\Phi = 0.5$ J/cm², $f_{\text{rep}} = 400$ kHz, $d_{\text{fok}} = 20$ μm , $N_{\text{ppp}} = 100$; Linien dienen der optischen Führung der jeweiligen Messwerte 94
- Bild 6.26: Mittlerer Abstand Λ als Funktion der externen elektrischen Feldstärke E_0 und der Fluenz Φ ; der Feldwinkel beträgt $\omega = 0^\circ$; TruMicro; $f_{\text{rep}} = 400$ kHz, $d_{\text{fok}} = 20$ μm , $N_{\text{ppp}} = 100$; Linien dienen der optischen Führung der jeweiligen Messwerte 95
- Bild 6.27: Abstandsfunktional Ψ kegelartiger Strukturen als Funktion der elektrischen Feldstärke E_0 ; der Feldwinkel beträgt $\omega = 0^\circ$; TruMicro; $f_{\text{rep}} = 400$ kHz, $d_{\text{fok}} = 20$ μm , $N_{\text{ppp}} = 100$; Linien dienen der optischen Führung der jeweiligen Messwerte 95

- Bild 6.28: Mittlerer Abstand A als Funktion der Anzahl der Pulse pro Punkt N_{ppp} für unterschiedliche elektrische Feldstärken E_0 ; der Feldwinkel beträgt $\omega = 0^\circ$; TruMicro; $\Phi = 0.5 \text{ J/cm}^2$, $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $d_{\text{fok}} = 20 \text{ }\mu\text{m}$, $N_{\text{ppp}} = 100$96
- Bild 6.29: Mittlerer Abstand A und Höhe θ als Funktion der externen elektrischen Feldstärke E_0 ; der Feldwinkel beträgt $\omega = 0^\circ$; TruMicro; $\Phi = 0.5 \text{ J/cm}^2$; $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $d_{\text{fok}} = 20 \text{ }\mu\text{m}$, $N_{\text{ppp}} = 100$ 97
- Bild 6.30: Mittlerer Abstand A als Funktion der Fluenz Φ für unterschiedliche elektrische Feldstärken E_0 ; der Feldwinkel beträgt $\omega = 0^\circ$; Typ III; TruMicro; $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $d_{\text{fok}} = 20 \text{ }\mu\text{m}$ 98
- Bild 7.1: Theoretisch ermittelter Reflexionsgrad R_g (Wellenlängenbereich $\lambda = 300 - 1100 \text{ nm}$) als Funktion des Aspektverhältnisses θ/A für unterschiedliche Topologien; Raytracing..... 100
- Bild 7.2: Reflexionsgrad R als Funktion der Wellenlänge λ für verschiedene Fluenzen Φ und Initialoberflächen; Typ I-III entsprechend den Materialklassifikationen in Tabelle 4.4; TruMicro; $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $\lambda = 515 \text{ nm}$, $d_{\text{fok}} = 20 \text{ }\mu\text{m}$, $N_{\text{ppp}} = 100$ 102
- Bild 7.3: Ausgleichsfunktion und gemessener Reflexionsgrad R bei $\lambda = 500 \text{ nm}$ für Silizium als Funktion des Grauwertes (GSV)..... 103
- Bild 7.4: Reflexionsgrad R als Funktion der Fluenz Φ bei unterschiedlichen Messmethoden, siehe Tabelle 4.7 und dem Raytracing; TruMicro; $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $\lambda = 515 \text{ nm}$, $d_{\text{fok}} = 20 \text{ }\mu\text{m}$, $N_{\text{ppp}} = 100$ 103
- Bild 7.5: Reflexionsgrad R als Funktion der Fluenz Φ und der Anzahl der Pulse pro Punkt N_{ppp} ; der rote Pfeil deutet die Verschiebung des Reflexionsgradminimums an; TruMicro, $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $\lambda = 515 \text{ nm}$, $d_{\text{fok}} = 20 \text{ }\mu\text{m}$ 105
- Bild 7.6: Reflexionsgrad R als Funktion der Fluenz Φ und der Repetitionsrate f_{rep} ; der rote Pfeil deutet die Verschiebung des Reflexionsgradminimums an; TruMicro, $N_{\text{ppp}} = 100$, $\lambda = 515 \text{ nm}$, $d_{\text{fok}} = 20 \text{ }\mu\text{m}$ 105
- Bild 7.7: Reflexionsgrad R als Funktion der Wellenlänge λ ; Si; TruMicro, $\Phi = 0.5 \text{ J/cm}^2$, $N_{\text{ppp}} = 100$, $\lambda = 515 \text{ nm}$, $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$ 106
- Bild 7.8: Aspektverhältnis θ/A als Funktion der extern angelegten elektrischen Feldstärke E_0 ; grauer Balken stellt den Mittelwert der Messwerte und die Standardabweichung dar; TruMicro, $\Phi = 0.5 \text{ J/cm}^2$, $\lambda = 515 \text{ nm}$, $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $d_{\text{fok}} = 20 \text{ }\mu\text{m}$, $\omega = 0^\circ$ 107
- Bild 7.9: Reflexionsgrad R als Funktion der Anzahl der Pulse pro Punkt N_{ppp} und der externen elektrischen Feldstärke E_0 ; TruMicro, $\Phi = 0.5 \text{ J/cm}^2$; $\lambda = 515 \text{ nm}$, $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $\omega = 0^\circ$ 108

Bild 7.10: Prozessierungszeit t_{ges} (rot) für einen 5-inch Wafer bei einer mittleren Laserleistung P_m (blau) und notwendiger Anzahl an Teilspots N_{DOE} für eine Laserstrukturierung mit gaußförmiger Intensitätsverteilung in der Fokusebene; $\Phi = 0.82 \text{ J/cm}^2$, $N_{\text{ppp}}=29$, $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$	109
Bild 7.11: Modifizierte Prozesskette von multikristallinen Silizium-Solarzellen; TruMicro; $\Phi = 0.82 \text{ J/cm}^2$, $N_{\text{ppp}}=29$, $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $N_{\text{DOE}} = 7$	110
Bild 7.12: Reflexionsgrad R als Funktion der Wellenlänge λ für unterschiedliche Topologien; zur Wertung des spektralen Reflexionsgrades R ist das normierte Sonnenspektrum bei $AM_{1.5g}$ dargestellt	111
Bild 10.1: Wärmekapazität c_p als Funktion der Temperatur T für Si, schwarze Dreiecke [127], rote Punkte [61].....	123
Bild 10.2: Optische Eindringtiefe d_{opt} (schwarze Kurve) als Funktion der Wellenlänge λ in Si [39]; die farbigen Linien stellen die verwendeten Laserwellenlängen dar.....	127
Bild 10.3: Mittlerer Abstand A als Funktion der Laserpulsflächendichte N_d ; mc-Si; $f_{\text{rep}} = 400 \text{ kHz}$, $\Phi = 0.5 \text{ J/cm}^2$, $d_{\text{fok}} = 20 \text{ }\mu\text{m}$; TruMicro	128
Bild 10.4: Reflexionsgrad R von polarisiertem Licht ($\lambda = 515 \text{ nm}$) bei Silizium	129
Bild 10.5: Strahlengang und Reflexion an pyramidenförmigen Strukturen; Lichtstrahl rot	129

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Konventionelle Strukturierungsverfahren zur Erzeugung reflexionsgradreduzierter Oberflächen.....	27
Tabelle 2.2: Konventionelle Strukturierungsverfahren zur Erzeugung reflexionsgradreduzierter Siliziumoberflächen; *kleineres betrachtetes Wellenlängenspektrum	30
Tabelle 2.3: Struktur- und Solarzellenparameter bei Laserstrukturierung; in [65] ist der Reflexionsgrad R_g anhand der Fig. 2 abgeschätzt worden	33
Tabelle 4.1: Optische Eigenschaften; Si [39, 70], Ge [70], ZnO spektroskopisch an einer ungeätzten 800 nm dicken Schicht vermessen, GaAs [70].....	38
Tabelle 4.2: Elektrische Eigenschaften; Si [19, 39, 70, 121], Ge [70, 121], ZnO spektroskopisch an einer ungeätzten 800 nm dicken Schicht vermessen und Elektronenbeweglichkeit μ_e . [101], GaAs [69, 70, 121]	38
Tabelle 4.3: Thermische Eigenschaften; Si [13, 61, 70, 123, 137], Ge [70], ZnO [51], GaAs [70, 100, 121]; *Dissoziationsenthalpie für GaAs, wobei Ga flüssig bleibt und As gasförmig wird.....	39

Tabelle 4.4: Materialeigenschaften der untersuchten Si-Proben	40
Tabelle 4.5: Laserparameter der verwendeten Laserstrahlquellen	40
Tabelle 4.6: Prozedur zur Bestimmung der Strukturabstände λ am Beispiel kegelartiger Strukturen	48
Tabelle 4.7: Verwendete Messmethoden zur Bestimmung des Reflexionsgrades R	50
Tabelle 4.8: Prozedur zur Bestimmung des Reflexionsgrades R von mikrostrukturierten Oberflächen	51
Tabelle 5.1: Laserinduzierte Mikrostrukturen bei unterschiedlichen Halbleitern; nach der jeweiligen Größe von links nach rechts geordnet; x = beobachtet, o = nicht beobachtet, (x) = treten nicht immer auf	55
Tabelle 6.1: Untersuchte Laserparameterbereiche für die Ablation von Silizium; zusätzlich [47, 63]	69
Tabelle 6.2: Untersuchte Laserparameterbereiche zur Erzeugung laserinduzierter quasiperiodischer Mikrostrukturen auf Si, Ge, GaAs und ZnO	72
Tabelle 6.3: Mittlerer Abstand λ und Streubreite $\Delta\lambda$ von Ripples der untersuchten Halbleiter Si, Ge, GaAs; gemittelt über die Repetitionsraten $f_{\text{rep}} = 20/50/100/200/400$ kHz, $\lambda = 515$ nm, $d_{\text{fok}} = 23$ μm , $N_{\text{ppp}} = 10/15$, $48 \text{ mJ/cm}^2 \leq \Phi \leq 144 \text{ mJ/cm}^2$; TruMicro	75
Tabelle 6.4: Streubreitenbereiche $\Delta\lambda$ des mittleren Abstandes λ zur quantitativen Beschreibung der periodischen (Ripples) und quasiperiodischen Strukturen (perlen- und kegelartige Strukturen) am Beispiel von Si; $\lambda = 515$ nm, $d_{\text{fok}} = 23.6$ μm , $0.05 \text{ J/cm}^2 \leq \Phi \leq 0.8 \text{ J/cm}^2$; unterschiedliche Anzahl der Pulse pro Punkt N_{ppp} ; TruMicro	77
Tabelle 6.5: Laserparameterbereiche bei der „optischen Modifikation“ von quasiperiodischen Strukturen; die verwendeten Laserstrahlquellen sind Tabelle 4.5 zu entnehmen	81
Tabelle 6.6: Parameterbereiche zur Untersuchung der „externen elektrischen“ Modifikation, Laserstrahlquelle TruMicro	89
Tabelle 6.7: Streubreite $\Delta\lambda$ des mittleren Abstandes λ kegelartiger Strukturen als Funktion der Initialoberfläche bzw. der Defektkonzentration, $\Phi = 0.5 \text{ J/cm}^2$; $d_{\text{fok}} = 20$ μm , $N_{\text{ppp}} = 100$	92
Tabelle 6.8: Maximale elektrische Stromstärke I zwischen den Kontaktelektroden bei der Laserbearbeitung einer Siliziumprobe mit einer Kantenlänge von 20 mm und zusätzlicher elektrischer Feldstärke E_0 , $\Phi = 0.5 \text{ J/cm}^2$; $d_{\text{fok}} = 20$ μm , $N_{\text{ppp}} = 100$, $E_0 = 8000 \text{ V/m}$, $\omega = 0^\circ$, $d_{\text{el}} = 3$ mm	93

Tabelle 7.1: Berechneter spektral gemittelter Reflexionsgrad R_g als Funktion der Topologie bei unterschiedlichen Aspektverhältnissen; Silizium im Wellenlängenbereich $\lambda = 300 - 1100$ nm	100
Tabelle 7.2: Parameterbereiche zur Erzeugung und Modifikation des Reflexionsgrades laserinduzierter Mikrostrukturen, TruMicro.....	104
Tabelle 7.3: Reflexionsgrade R unterschiedlicher spektraler Bereiche; Si; TruMicro, $\Phi = 0.5$ J/cm ² ; $N_{ppp} = 100$, $\lambda = 515$ nm, $f_{rep} = 400$ kHz.....	106
Tabelle 7.4: Solarzellenergebnisse von referenzierten isotexturierten und laserbearbeiteten Silizium-Solarzellen; Bereitstellung und Vermessung durch die Schott Solar AG; Verfahren nach Bild 7.11	112
Tabelle 8.1: Vergleich der Modulproduktionskapazität und des Gewinns durch laserstrukturierte Silizium-Wafer bei einer Silizium-Solarmoduleffizienz von 18 % und einer Effizienzgradsteigerung von 0.2 %; Kosten PV-Modul 560 €/kWp (Stand Ende 2013); nach Anhang in 10.11	116
Tabelle 10.1: Maxwell-Gleichungen und Erweiterungen für Materie; in Si-Einheiten	120
Tabelle 10.2: Maxwell-Gleichungen für Materie zur Bildung von SPP [98]; in Si-Einheiten.....	120
Tabelle 10.3: In der Literatur beobachtete lasererzeugte und -induzierte Strukturen	122
Tabelle 10.4: Verwendete Lasersysteme mit Spezifikation der Abtragsuntersuchungen von Si. *[47]. **[63].....	126
Tabelle 10.5: Aufgeschlüsselte Investitionskosten eines Laserstrukturiersystems..	130
Tabelle 10.6: Jährliche Unterhaltungs- und Operatingkosten eines Laserstrukturiersystems.....	131

Literaturverzeichnis

- [1] Abramov, D.; Galkin, A.; Gerke, M.; Zhirnova, S.; Shamanskaya, E.: Femtosecond Laser-Induced Formation of Surface Structures on Silicon and Glassy Carbon Surfaces. In: *Physics Procedia* (2011), 12, 24-28
- [2] Anisimov, S.; Kapeliovich, B.; Perel'Man, T.: Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses. In: *Zh. Eksp. Teor. Fiz* (1974), 66-776, 375-377
- [3] Barnes, W.; Dereux, A.; Ebbesen, T.: Surface plasmon subwavelength optics. In: *Nature* (2003), 424-6950, 824-830
- [4] Bärsch, N.; Körber, K.; Ostendorf, A.; Tönshoff, K.: Ablation and cutting of planar silicon devices using femtosecond laser pulses. In: *Applied Physics A* (2003), 77-2, 237-242
- [5] Bäuerle, D.: *Laser processing and chemistry*. Springer Verlag (2000)
- [6] Birnbaum, M.: Semiconductor surface damage produced by ruby lasers. In: *Journal of Applied Physics* (1965), 36-11, 3688-3689
- [7] Bonse, J.; Munz, M.; Sturm, H.: Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses. In: *Journal of Applied Physics* (2005), 97-1, 013538-013538
- [8] Bonse, J.; Rosenfeld, A.; Kruger, J.: On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by femtosecond-laser pulses. In: *Journal of Applied Physics* (2009), 106-10, 104910-104910
- [9] Bonse, J.; Krüger, J.; Höhm, S.; Rosenfeld, A.: Femtosecond laser-induced periodic surface structures. In: *Journal of Laser Applications* (2012), 24, 042006
- [10] Borowiec, A.; Haugen, H.: Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses. In: *Applied Physics Letters* (2003), 82-25, 4462-4464
- [11] Breitling, D.; Ruf, A.; Berger, P.; Dausinger, F.; Klimentov, S.; Pivovarov, P.; Konov, V.: Plasma effects during ablation and drilling using pulsed solid-state lasers. In: *Laser Processing of Advanced Materials and Laser Microtechnologies* (2002), 24-33
- [12] Breitling, D.; Mueller, K.; Ruf, A.; Berger, P.; Dausinger, F.: Material-vapor dynamics during ablation with ultrashort pulses. In: *Fourth International Symposium on Laser Precision Microfabrication* (2003), 81-86
- [13] Brice, J.: Melting point of Si. In: *Properties of silicon* (1987), 52-54

- [14] Carey III, J.: Femtosecond-laser microstructuring of silicon for novel optoelectronic devices, Harvard University Cambridge, Massachusetts, Diss. (2004)
- [15] CEI-IEC: Norm 60904-3 (1989)
- [16] Clement, F.: Die Metal-wrap-through-Solarzelle: Entwicklung und Charakterisierung, Univ. Freiburg (Breisgau), Diss. (2009)
- [17] Combescot, M.; Bok, J.; Benoit, C.: Instability at the melting threshold of laser-irradiated silicon. In *Physical Review B* (1984), 29-11, 6393-6395
- [18] Coyne, E.; Magee, J.; Mannion, P.; O'Connor, G.: A study of femtosecond laser interaction with wafer grade silicon. In: *Proc. SPIE* (2003), 4876, 487-499
- [19] Dargys, A.; Kundrotas, J.: Handbook on physical properties of Ge, Si, GaAs and InP. Science and Encyclopedia Publishers Vilnius, Lithuania (1994)
- [20] Dassow, R.: Laserkristallisation von Silicium, Univ. Stuttgart, Diss. (2001)
- [21] Dehghanpour, H.; Parvin, P.; Sajad, B.; Nour-Azar, S.: Dose and pressure dependence of silicon microstructure in SF₆ gas due to excimer laser irradiation. In: *Applied Surface Science* (2009), 255-8, 4664-4669
- [22] Dobrzanski, L.; Drygala, A.; Panek, P.; Lipinski, M.; Zieba, P.: Application of laser in multicrystalline silicon surface processing. In: *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* (2007), 24-2, 179-182
- [23] Dobrzanski, L.; Drygala, A.: Surface texturing of multicrystalline silicon solar cells. In: *Journal of achievements in materials and manufacturing engineering* (2008), 31-1, 77-82
- [24] Dufft, D.; Rosenfeld, A.; Das, S.; Grunwald, R.; Bonse, J.: Femtosecond laser-induced periodic surface structures revisited: A comparative study on ZnO. In: *Journal of Applied Physics* (2009), 105-3, 034908-034908
- [25] Eichstädt, J.; Römer, G.; Veld, A.: Towards Friction Control using laser-induced periodic Surface Structures. In: *Physics Procedia* (2011), 12, 7-15
- [26] Engelhart, P.: Lasermaterialbearbeitung als Schlüsseltechnologie zum Herstellen rückseitenkontaktierter Siliciumsolarzellen, Leibniz Univ. Hannover, Diss. (2007)
- [27] Engelhart, P.; Hermann, S.; Neubert, T.; Plagwitz, H.; Grischke, R.; Meyer, R.; Klug, U.; Schoonderbeek, A.; Stute, U.; Brendel, R.: Laser ablation of SiO₂ for locally contacted Si solar cells with ultra-short pulses. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* (2007), 15-6, 521-527

- [28] Fadeeva, E.; Schlie, S.; Koch, J.; Chichkov, B.; Vorobyev, A.; Guo, C.: Femtosecond laser-induced surface structures on platinum and their effects on surface wettability and fibroblast cell proliferation. In: *Contact Angle, Wettability and Adhesion* (2009), 6, 163-171
- [29] Fadeeva, E.; Schlie, S.; Koch, J.; Ngezahayo, A.; Chichkov, B.: The hydrophobic properties of femtosecond laser fabricated spike structures and their effects on cell proliferation. In: *physica status solidi (a)* (2009), 206-6, 1348-1351
- [30] Fadeeva, E.; Truong, V.; Stiesch, M.; Chichkov, B.; Crawford, R.; Wang, J.; Ivanova, E.: Bacterial retention on superhydrophobic titanium surfaces fabricated by femtosecond laser ablation. In: *Langmuir* (2011), 27-6, 3012-3019
- [31] Fauchet, P.; Siegman, A.: Observations of higher-order laser-induced surface ripples on < 111 > germanium. In: *Applied Physics A* (1983), 32-3, 135-140
- [32] Fell, A.; Hopman, S.; Kray, D.; Willeke, G.: Transient 3D-simulation of laser induced ablation of silicon. In: *Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference* (2007)
- [33] Fell, A.: Modelling and simulation of laser chemical processing (LCP) for the manufacturing of silicon solar cells, Univ. Konstanz, Diss. (2010)
- [34] Föhl, C.; Dausinger, F.: High precision deep drilling with ultrashort pulses. In: *Fourth International Symposium on laser Precision Microfabrication* (2003), 346-351
- [35] Fu, X.; Geng, N.; Li, L.; Wu, Y.: Measuring and Machining of Ripples on Silicon Surface with Femtosecond Pulse Laser. In: *Key Engineering Materials* (2008), 381, 101-104
- [36] Garrelie, F.; Colombier, J.; Pigeon, F.; Tonchev, S.; Faure, N.; Bounhalli, M.; Reynaud, S.; Parriaux, O.: Evidence of surface plasmon resonance in ultrafast laser-induced ripples. In: *Opt. Express* (2011), 19, 9035-9043
- [37] Gimpel, T.; Günther, K.; Kontermann, S.; Schade, W.: Study on contact materials for sulfur hyperdoped Black Silicon. In: *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* (2011), 2061-2065
- [38] Green, M.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E.: Solar cell efficiency tables (version 39). In: *Progress in photovoltaics: research and applications* (2011), 20-1, 12-20
- [39] Green, M.; Keevers, M.: Optical properties of intrinsic silicon at 300 K. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* (1995), 3-3, 189-192

- [40] Grischke, R.; Terheiden, B.; Mau, S.; Harder, N.; Schoonderbeek, A.; Kling, R.; Ostendorf, A.; Denkena, B.; Brendel, R.: Laser surface texturing for reducing reflection losses in multicrystalline silicon solar cells. In: International congress on applications of lasers & electro-optics (2007), 1, 123-132
- [41] Halbwx, M.; Sarnet, T.; Delaporte, P.; Sentis, M.; Etienne, H.; Torregrosa, F.; Vervisch, V.; Perichaud, I.; Martinuzzi, S.: Micro and nano-structuration of silicon by femtosecond laser: Application to silicon photovoltaic cells fabrication. In: Thin Solid Films (2008), 516-20, 6791-6795
- [42] Harzic Le, R.; Dörr, D.; Sauer, D.; Neumeier, M.; Epple, M.; Zimmermann, H.; Stracke, F.: Formation of periodic nanoripples on silicon and Germanium induced by femtosecond laser pulses. In: Physics Procedia (2011), 12, 29-36
- [43] Harzic Le, R.; Dörr, D.; Sauer, D.; Stracke, F.; Zimmermann, H.: Generation of high spatial frequency ripples on silicon under ultrashort laser pulses irradiation. In: Applied Physics Letters (2011), 98-21, 211905
- [44] Harzic, R.; Dörr, D.; Sauer, D.; Neumeier, M.; Epple, M.; Zimmermann, H.; Stracke, F.: Large-area, uniform, high-spatial-frequency ripples generated on silicon using a nanojoule-femtosecond laser at high repetition rate. In: Optics Letters (2011), 36-2, 229-231
- [45] Hauser, A.; Melnyk, I.; Fath, P.; Narayanan, S.; Roberts, S.; Bruton, T.: A simplified process for isotropic texturing of mc-Si. In: Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaics (2003), 2, 1447-1450
- [46] Hauser, A.: Die kristalline Siliziumsolarzelle: Untersuchung der Einzelprozesse und Entwicklung von Alternativen, Univ. Konstanz, Diss. (2006)
- [47] Haupt, O.; Siegel, F.; Schoonderbeek, A.; Richter, L.; Kling, R.; Ostendorf, A.: Laser dicing of silicon: comparison of ablation mechanisms with a novel technology of thermally induced stress. In: 9th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (2008)
- [48] Haupt, O.; Schütz, V.; Kling, R.: Improved laser edge isolation of crystalline silicon solar cells using a high power picosecond laser. In: Proc. 28th ICALEO (2009), M903
- [49] Hauser, H.; Michl, B.; Kübler, V.; Schwarzkopf, S.; Müller, C.; Hermle, M.; Bläsi, B.: Nanoimprint lithography for honeycomb texturing of multicrystalline silicon. In: Energy Procedia (2011), 8, 648-653
- [50] Her, T.; Finlay, R.; Wu, C.; Mazur, E.: Femtosecond laser-induced formation of spikes on silicon. In: Applied Physics A (2000), 70-4, 383-385

- [51] Hermann, J.; Benfarah, M.; Coustillier, G.; Bruneau, S.; Axente, E.; Guillemoles, J.; Sentis, M.; Alloncle, P.; Itina, T.: Selective ablation of thin films with short and ultrashort laser pulses. In: *Applied Surface Science* (2006), 252-13, 4814-4818
- [52] Hermann, S.; Harder, N.; Brendel, R.; Herzog, D.; Haferkamp, H.: Pico-second laser ablation of SiO₂ layers on silicon substrates. In: *Applied Physics A* (2010), 99-1, 151-158
- [53] Her, T.; Finlay, R.; Wu, C.; Deliwala, S.; Mazur, E.: Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses. In: *Applied Physics Letters* (1998), 73-12, 1673-1675
- [54] Horn, A.: Zeitaufgelöste Analyse der Wechselwirkung von ultrakurz gepulster Laserstrahlung mit Dielektrika, RWTH Aachen, Diss. (2003)
- [55] Huang, M.; Zhao, F.; Cheng, Y.; Xu, N.; Xu, Z.: Origin of laser-induced near-subwavelength ripples: interference between surface plasmons and incident laser. In: *Acs Nano* (2009), 3-12, 4062-4070
- [56] Hübner, A.: Neuartige hocheffiziente Silizium-Solarzellen mit beidseitiger Lichtempfindlichkeit, Leibniz Univ. Hannover, Diss. (1998)
- [57] Hügel, H.; Graf, T.: *Laser in der Fertigung: Strahlquellen, Systeme, Fertigungsverfahren*. Springer (2009)
- [58] Iyengar, V.; Nayak, B.; More, K.; Meyer, H.; Biegalski, M.; Li, J.; Gupta, M.: Properties of ultrafast laser textured silicon for photovoltaics. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2011), 95-10, 2745-2751
- [59] Jacoboni, C.; Canali, C.; Ottaviani, G.; Alberigi Quaranta, A.: A review of some charge transport properties of silicon. In: *Solid-State Electronics* (1977), 20-2, 77-89
- [60] Jones, S.: Diffusion in silicon. In: *IC Knowledge LLC* (2008)
- [61] Kagaya, H.; Soma, T.: Specific heat of Si. In: *Properties of silicon* (1987), 35-36
- [62] Kappel, H.: Oberflächenmodifikation technischer Keramik mit Excimer-Laserstrahlung, Leibniz Univ. Hannover, Diss. (1998)
- [63] Karnakis, D.: High power single-shot laser ablation of silicon with nano-second 355nm. In: *Applied surface science* (2006), 252-22, 7823-7825
- [64] Kohler, R.; Proell, J.; Ulrich, S.; Przybylski, M.; Seifert, H.; Pfleging, W.: Influence of laser-generated surface structures on electrochemical performance of lithium cobalt oxide. In: *Proc. of SPIE* (2012), 8244

- [65] Kontermann, S.; Gimpel, T.; Baumann, A.; Günther, K.; Schade, W.: Laser Processed Black Silicon for Photovoltaic Applications. In: *Energy Procedia* (2012), 27, 390-395
- [66] Koynov, S.; Brandt, M.; Stutzmann, M.: Black multi-crystalline silicon solar cells. In: *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters* (2006), 1-2, R53-R55
- [67] Koynov, S.; Brandt, M.; Stutzmann, M.: Black nonreflecting silicon surfaces for solar cells. In: *Applied Physics Letters* (2006), 88-20, 203107
- [68] Kraus, M.; Collmer, S.; Sommer, S.; Dausinger, F.: Microdrilling in steel with frequency-doubled ultrashort pulsed laser radiation. In: *J. Laser Micro/Nanoengineering* (2008), 3-3, 129-134
- [69] Lautenschläger, K.; Schröter, W.; Wanninger, A.: *Taschenbuch der Chemie*. Harri Deutsch Verlag (2005)
- [70] Lide, D.: *CRC Handbook of physics and chemistry*. CRC Press (2010)
- [71] Liu, X.; Du, D.; Mourou, G.: Laser ablation and micromachining with ultrashort laser pulses. In: *Quantum Electronics, IEEE Journal of* (1997), 33-10, 1706-1716
- [72] Lopez, J.; Loumena, C.; Archambault, V.; Zaouter, Y.: Laser micromachining of metal and silicon using high average power ultrafast fiber laser. In: *5th International Congress on Laser Advanced Materials Processing* (2009)
- [73] Magyar, J.; Sklyarov, A.; Mikaylichenko, K.; Yakovlev, V.: Silicon dioxide thin film removal using high-power nanosecond lasers. In: *Applied Surface Science* (2003), 207-1, 306-313
- [74] Makin, V.; Pestov, Y.; Makin, R.; Vorob'ev, A.: Plasmon-polariton surface modes and nanostructuring of semiconductors by femtosecond laser pulses. In: *Journal of Optical Technology* (2009), 76-9, 555-559
- [75] Makin, V.; Makin, R.: Nonlinear femtosecond laser radiation interaction with condensed matter and periodic structures formation with spatial scale less than half the wavelength. In: *Nonlinear Photonics (NLP), 2011 International Workshop* (2011), 1-3
- [76] Mao, S.; Mao, X.; Greif, R.; Russo, R.: Initiation of an early-stage plasma during picosecond laser ablation of solids. In: *Applied Physics Letters* (2000), 77-16, 2464-2466
- [77] Mewe, A.; Romijn, I.; Wijnen, P.; van den Donker, M.; van Eijk, P.; Kerp, H.; Shaikh, A.; Weeber, A.: MWT "plug" metallization: improved performance and process stability of PUM and ASPIRE cells. In: *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference* (2008), 1, 5

- [78] Michalowski, A.; Walter, D.; Dausinger, F.; Graf, T.: Melt dynamics and hole formation during drilling with ultrashort pulses. In: *J. Laser Micro/Nanoengineering* (2008), 3-3, 211-215
- [79] Mingareev, I.: Ultrafast dynamics of melting and ablation at large laser intensities, RWTH Aachen, Diss. (2009)
- [80] Ming, Z.; Dong-Qing, Y.; Wei, Z.; Jian, S.; Bao-Jia, L.; Juan, S.; Lan, C.: Sub-wavelength Ripple Formation on Silicon Induced by Femtosecond Laser Radiation. In: *Chinese Physics Letters* (2009), 26-3, 037901
- [81] Mitzschke, K.: Erzeugung der Dritten Harmonischen in Silizium und Photonischen Kristallen aus makroporösem Silizium im spektralen mittleren IR-Bereich, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Diss. (2007)
- [82] Mitko, V.; Römer, G.; Veld, A.: Properties of high-frequency sub-wavelength ripples on stainless steel 304L under ultra short pulse laser irradiation. In: *Physics Procedia* (2011), 12, 99-104
- [83] Momma, C.; Nolte, S.; N Chichkov, B.; Tünnermann, A.: Precise laser ablation with ultrashort pulses. In: *Applied surface science* (1997), 1, 15-19
- [84] Moreno, M.; Daineka, D.; Roca i Cabarrocas, P.: Plasma texturing for silicon solar cells: From pyramids to inverted pyramids-like structures. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2010), 94-5, 733-737
- [85] Murphy, R.; Torralva, B.; Adams, D.; Yalisove, S.: Laser-induced periodic surface structure formation resulting from single-pulse ultrafast irradiation of Au microstructures on a Si substrate. In: *Applied Physics Letters* (2013), 102, 211101
- [86] Nagel, H.: Analyse und Reduktion der optischen und elektrischen Verluste in multikristallinen Silizium-Solarzellen, Leibniz Univ. Hannover, Diss. (2002)
- [87] Nayak, B.; Gupta, M.: Self-organized micro/nano structures in metal surfaces by ultrafast laser irradiation. In: *Optics and Lasers in Engineering* (2010), 48-10, 940-949
- [88] Nayak, B.; Iyengar, V.; Gupta, M.: Efficient light trapping in silicon solar cells by ultrafast-laser-induced self-assembled micro/nano structures. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* (2011), 19-6, 631-639
- [89] Nolte, S.; Momma, C.; Kamlage, G.; Ostendorf, A.; Fallnich, C.; Von Alvensleben, F.; Welling, H.: Polarization effects in ultrashort-pulse laser drilling. In: *Applied Physics A* (1999), 68-5, 563-567

- [90] Onufrijevs, P.; Dauksta, E.; Medvid, A.; Kyslyi, V.: "Black silicon" formation by Nd: YAG laser radiation. In: *Advanced Materials Research* (2011), 222, 44-47
- [91] Ostendorf, A.; Schoonderbeek, A.: Lasers in energy device manufacturing. In: *Lasers and Applications in Science and Engineering* (2008), 68800
- [92] Overmeyer, L.; Schütz, V.; Horn, A.; Stute, U.: Laser induced quasi-periodical microstructures with external field modulation for efficiency gain in photovoltaics. In: *CIRP Annals-Manufacturing Technology* (2013), 62-1, 207-210
- [93] Pedraza, A.; Fowlkes, J.; Jesse, S.; Mao, C.; Lowndes, D.: Surface microstructuring of silicon by excimer-laser irradiation in reactive atmospheres. In: *Applied surface science* (2000), 168-1, 251-257
- [94] Pitarke, J.; Silkin, V.; Chulkov, E.; Echenique, P.: Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons. In: *Reports on progress in physics* (2007), 70, 1-87
- [95] Pröll, J.; Kohler, R.; Torge, M.; Bruns, M.; Przybylski, M.; Ulrich, S.; Seifert, H.; Pfleging, W.: Laser adjusted three-dimensional Li-Mn-O cathode architectures for secondary lithium-ion cells. In: *SPIE LASE* (2012), 82440
- [96] Qi, L.; Nishii, K.; Namba, Y.: Regular subwavelength surface structures induced by femtosecond laser pulses on stainless steel. In: *Optics letters* (2009), 34-12, 1846-1848
- [97] Ran-Ran, F.; Duan-Ming, Z.; Hua, W.; Zhi-Hua, L.; Feng-Xia, Y.; Xin-Yu, T.: Effect of Pulse Width and Fluence of Femtosecond Laser on Electron—Phonon Relaxation Time. In: *Chinese Physics Letters* (2008), 25-10, 3716-3719
- [98] Räter, H.: *Surface plasmons on smooth surfaces*. Springer (1988)
- [99] Reif, J.: Basic physics of femtosecond laser ablation. In: *Laser-Surface Interactions for New Materials Production* (2010), 19-41
- [100] Renner, T.: Die thermodynamischen Daten und Dampfdrucke der wichtigsten III-V-Verbindungen. In: *Solid-State Electronics* (1960), 1-1, 39-45
- [101] Ruske, F.; Roczen, M.; Lee, K.; Wimmer, M.; Gall, S.; Hupkes, J.; Hrunski, D.; Rech, B.: Improved electrical transport in Al-doped zinc oxide by thermal treatment. In: *Journal of Applied Physics* (2010), 107-1, 013708
- [102] Sarnet, T.; Halbwax, M.; Torres, R.; Delaporte, P.; Sentis, M.; Martinuzzi, S.; Vervisch, V.; Torregrosa, F.; Etienne, H.: Femtosecond laser for black silicon and photovoltaic cells. In: *Lasers and Applications in Science and Engineering* (2008), 688119

- [103] Schultz, O.: High-Efficiency Multicrystalline Silicon Solar Cells, Univ. Konstanz, Diss. (2005)
- [104] Schille, J.; Ebert, R.; Löschner, U.; Regenfuß, P.; Suess, T.; Exner, H.: Micro structuring with highly repetitive ultra short laser pulses. In: 9th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (2008)
- [105] Schoonderbeek, A.; Schütz, V.; Haupt, O.; Stute, U.: Laser processing of thin films for photovoltaic applications. In: Journal of Laser Micro/Nanoengineering (2010), 5, 248-255
- [106] Schade, M.; Varlamova, O.; Reif, J.; Blumtritt, H.; Erfurth, W.; Leipner, H.: High-resolution investigations of ripple structures formed by femtosecond laser irradiation of silicon. In: Analytical and bioanalytical chemistry (2010), 396-5, 1905-1911
- [107] Schütz, V.; Haupt, O.; Stute, U.; Nagel, H.; Lorenz, G.: Laser edge isolation with a focus on damage reduction by the use of ultra-short pulse lasers. In: Proc. of the 25th EUPVSEC (2010), 1984-1990
- [108] Schütz, V.; Horn, A.; Stute, U.: High-throughput process parallelization for laser surface modification on Si-Solar cells: determination of the process window. In: Proc. SPIE (2012), 82440
- [109] Schütz, V.; Horn, A.; Stute, U.: Black silicon solar cell processing with high repetitive laser systems. In: 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2012), 1864-1866
- [110] Schütz, V.; Stute, U.; Horn, A.: Thermodynamic investigations on the laser ablation rate of silicon over five fluence decades. In: Physics Procedia (2013), 41, 633-642
- [111] Shockley, W.; Queisser, H.: Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. In: Journal of applied physics (1961), 32-3, 510-519
- [112] Siegel, F.; Klug, U.; Kling, R.; Ostendorf, A.: Extensive Micro-Structuring of Metals using Picosecond Pulses-Ablation Behavior and Industrial Relevance. In: J. Laser Micro/Nanoengineering (2009), 4-2, 104-110
- [113] Siegel, F.; Schütz, V.; Stute, U.; Kling, R.: Large-Scale Riblet Surfaces using Multi-Spot Micro Machining. In: Proc. 29th ICALEO (2010), M305
- [114] Siegman, A.; Fauchet, P.: Stimulated Wood's anomalies on laser-illuminated surfaces. In: Quantum Electronics, IEEE Journal of (1986), 22-8, 1384-1403
- [115] Simon, P.; Ihlemann, J.: Machining of submicron structures on metals and semiconductors by ultrashort UV-laser pulses. In: Applied Physics A (1996), 63-5, 505-508

- [116] Skantzakis, E.; Zorba, V.; Papazoglou, D.; Zergioti, I.; Fotakis, C.: Ultraviolet laser microstructuring of silicon and the effect of laser pulse duration on the surface morphology. In: *Applied surface science* (2006), 252-13, 4462-4466
- [117] Skolski, J.; Römer, G.; Mitko, V.; Obona, J.; Ocelik, V.; Hosson, J.: Modeling of laser induced periodic surface structures. In: *Journal of Laser Micro/Nanoengineering* (2010), 5-3, 263-268
- [118] Sokolowski-Tinten, K.; Barty, A.; Boutet, S.; Shymanovich, U.; Chapman, H.; Bogan, M.; Marchesini, S.; Hau-Riege, S.; Stojanovic, N.; Bonse, J.: Short-pulse Laser Induced Transient Structure Formation and Ablation Studied with Time-resolved Coherent XUV-scattering. In: *AIP Conference Proceedings* (2010), 1230
- [119] Straub, M.; Afshar, M.; Feili, D.; Seidel, H.; König, K.: Surface plasmon polariton model of high-spatial frequency laser-induced periodic surface structure generation in silicon. In: *Journal of Applied Physics* (2012), 111-12, 124315
- [120] Suttman, O.: *Laserverfahren zur Strukturierung von metallischen Dünnschicht-Dehnungssensoren*, Leibniz Univ. Hannover, Diss. (2013)
- [121] Sze, S.: *Semiconductor devices: physics and technology*. Wiley (2002)
- [122] Tan, B.; Venkatakrisnan, K.: A femtosecond laser-induced periodical surface structure on crystalline silicon. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* (2006), 16-5, 1080
- [123] Tatsumi, Y.; Ohsaki, H.: Density of crystalline and amorphous Si. In: *Properties of silicon* (1987), 3-6
- [124] Tönshoff, H.; Ostendorf, A.; Bärsch, N.: Processing of semiconductors with femtosecond lasers. In: *International Symposium on High-Power Laser Ablation* (2002), 326-334
- [125] Tull, B.: *Femtosecond laser ablation of silicon: nanoparticles, doping and photovoltaics*, Harvard University Cambridge, Massachusetts, Diss. (2007)
- [126] Varel, H.; Wähmer, M.; Rosenfeld, A.; Ashkenasi, D.; Campbell, E.: Femtosecond laser ablation of sapphire: time-of-flight analysis of ablation plume. In: *Applied surface science* (1998), 127, 128-133
- [127] Von Allmen, M.; Lau, S.; Poate, J.; Mayer, J.: *Laser Annealing of Semiconductors*. Academic Press (1982)
- [128] Wagner, T.: *Abtragen von kristallinem Silizium mit ultrakurzen Laserpulsen*, Leibniz Univ. Hannover, Diss. (2002)

- [129] Wagemann, H.G.; Eschrich, H.: Photovoltaik. Solarstrahlung und Halbleitereigenschaften Solarzellenkonzepte und Aufgaben. Bd. 1. BG Teubner Verlag GWV Fachverlage GmbH (2007)
- [130] Wagner, R.: Erzeugung von periodischen Subwellenlängen-Strukturen und Wellenleitern in Dielektrika mit Laserstrahlung ultrakurzer Pulsdauer, RWTH Aachen, Diss. (2008)
- [131] Wang, W.; Lu, Y.; An, C.; Hong, M.; Chong, T.: Controllable periodic structures on silicon wafer by CO₂ laser irradiation. In: Applied surface science (2002), 186-1, 594-598
- [132] Wang, X.; Lim, G.; Ng, F.; Liu, W.; Chua, S.: Femtosecond pulsed laser-induced periodic surface structures on GaN/sapphire. In: Applied surface science (2005), 252-5, 1492-1497
- [133] Wellershoff, S.: Untersuchungen zur Energierelaxationsdynamik in Metallen nach Anregung mit ultrakurzen Laserpulsen, Freie Univ. Bonn, Diss. (2000)
- [134] Witte, R.; Liebers, R.; Moser, T.: Micro drilling with Nd:YAG lasers in the nanosecond regime. In: International congress on applications of lasers & electro-optics (2007), 1, 260-268
- [135] Wojakowski, B.; Klug, U.; Kling, R.: Large-area production of dynamically scaled microstructures using diffractive optical elements. In: 30th International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics (2011), 933-940
- [136] Wu, B.; Zhou, M.; Li, J.; Ye, X.; Li, G.; Cai, L.: Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser. In: Applied surface science (2009), 256-1, 61-66
- [137] Wybourne, M.: Thermal conductivity of Si. In: Properties of silicon (1987), 37-39
- [138] Zechner, C.: Mechanisch texturierte Solarzellen und Rückkontaktsolarzellen aus kristallinem Silizium, Univ. Konstanz, Diss. (1999)
- [139] Zhu, J.; Yin, G.; Zhao, M.; Chen, D.; Zhao, L.: Evolution of silicon surface microstructures by picosecond and femtosecond laser irradiations. In: Applied surface science (2005), 245-1, 102-108

Datenblätter

- [140] Edgewave GmbH; Datenblatt Lasersystem: PX-Serie; www.edge-wave.de abgerufen am 11.03.2015
- [141] Edgewave GmbH; Projektpromotion: "Femtosekundenlaser höchster Leistung (FOKUS)"; www.edge-wave.de abgerufen am 14.08.2013
- [142] EPS Stromversorgung GmbH; Datenblatt Labornetzgerät: EA-PS 2032-025; www.distrelec.de abgerufen am 27.02.2013
- [143] Jenoptik AG; Datenblatt f-theta Objektiv: JENar 255-532-233; www.jenoptik.com abgerufen am 03.04.2009
- [144] Laser Components GmbH; Datenblatt Diffractive Beam Splitters: MS-232-Q-x-A; www.lasercomponents.com abgerufen am 27.02.2013
- [145] Lumera Laser GmbH; Datenblatt Lasersystem: Rapid; www.lumera-laser.com abgerufen am 27.02.2013
- [146] PerkinElmer; Dokumentation Anwendungssoftware: UV/VIS/NIR Spektrometer; www.ascanis.com abgerufen am 16.04.2012
- [147] Plano GmbH; Produktkatalog REM Zubehör: G302 Schnelltrocknendes Leitsilber ACHESON 1415; <http://www.plano-em.de> abgerufen am 28.03.2013
- [148] Qioptiq Photonics GmbH & Co. KG; Datenblatt f-theta Objektiv: f-theta-Ronar f = 100 mm; Produkt-CD erhalten am 03.02.2011
- [149] Qioptiq Photonics GmbH & Co. KG, Modulare Strahlaufweitungen: VIS-YAG bm.x Einsatz 3x; www.qioptiq-shop.com abgerufen am 27.02.2013
- [150] Scanlab AG; Datenblatt Galvoscaner: hurrySCAN 20; www.scanlab.de abgerufen am 08.03.2012
- [151] Thorlabs Inc; Handbuch Si-Photodetektor: DET10A; www.thorlabs.de abgerufen am 28.02.2013
- [152] Trumpf GmbH + Co. KG; Datenblatt Lasersystem: TruMicro5050; www.trumpf-laser.com abgerufen am 27.02.2013

Publikationsliste

- Haupt, O.; **Schuetz, V.**; Schoonderbeek, A.; Richter, L.; Kling, R.: High quality laser cleaving process for mono-and polycrystalline silicon. In: SPIE LASE: Lasers and Applications in Science and Engineering (2009), 72020
- Schütz, V.**; Dudziak, S.; Herzog, D.; Kling, R.: Analytically solvable model for process parameter estimation in laser sintering. In: 5th International WLT-Conference on Lasers in Manufacturing (2009), 483-488
- Haupt, O.; **Schütz, V.**; Kling, R.: Improved laser edge isolation of crystalline silicon solar cells using a high power picosecond laser. In: Proc. 28th ICALEO (2009), M903
- Schütz, V.**; Haupt, O.; Kling, R.: Analytical model for cw-laser cleaving of semiconductors. In: Proc. 28th ICALEO (2009), M305
- Haupt, O.; Nagel, H.; **Schütz, V.**; Kling, R.; Bagus, S.; Hefner, W.; Schmidt, W.; Massa, S.; Stute, U.; Schlenker, T.: Excellent Edge Isolation of Crystalline Silicon Solar Cells Obtained by High-Power Picosecond Laser. In: Proc. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2009), 1803-1806
- Schoonderbeek, A.; **Schütz, V.**; Haupt, O.; Stute, U.: Laser processing of thin films for photovoltaic applications. In: Journal of Laser Micro/Nanoengineering (2010), 5, 248-255
- Schütz, V.**; Haupt, O.; Stute, U.; Nagel, H.; Lorenz, G.: Laser edge isolation with a focus on damage reduction by the use of ultra-short pulse lasers. In: Proc. of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2010), 1984-1990
- Haupt, O.; **Schütz, V.**; Stute, U.: Ultra-Kurzpulslaser (UKP) für die Bearbeitung von kristallinen Solarzellen. In: DVS Berichte (2010), 193197
- Siegel, F.; **Schütz, V.**; Stute, U.; Kling, R.: Large-Scale Riblet Surfaces using Multi-Spot Micro Machining. In: Proc. 29th ICALEO (2010), M305
- Haupt, O.; **Schütz, V.**; Stute, U.: Multi-spot laser processing of crystalline solar cells. In: SPIE LASE (2011), 79210
- Schütz, V.**; Haupt, O.; Stute, U.: Atmospheric Components and Dopant Carry-Over Influence During Laser Ablation. In: Energy Procedia (2011), 8, 360-364
- Schütz, V.**; Stute, U.: The Influence of Atmospheric Components During Laser Edge Isolation. In: Proc. 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2011), 1735-1738
- Schütz, V.**; Horn, A.; Stute, U.: Investigations into laser edge isolation (LEI) of mc-Si solar cells using ns- and ps-laser radiation. In: Photovoltaics International (2011), 14, 71-78

Horn, A; Kalmbach, C.C.; Gonzalez Moreno, J.; **Schütz, V.**; Stute, U.; Overmeyer, L.: Laser-Surface-Treatment for Photovoltaic Applications. In: Physics Procedia (2012), 39, 709-716

Schütz, V.; Horn, A.; Nagel, H.; Stute, U.: Black silicon solar cell processing with high repetitive laser systems. In: 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2012), 1864-1866

Schütz, V.; Horn, A.; Stute, A.: High-throughput process parallelization for laser surface modification on Si-Solar cells: determination of the process window. In: Proc. SPIE (2012), 82440

Schütz, V.; Stute, U.; Horn, A.: Thermodynamic investigations on the laser ablation rate of silicon over five fluence decades. In: Physics Procedia (2013), 41, 633-642

Overmeyer, L.; **Schütz, V.**; Horn, A.; Stute, U.: Laser induced quasi-periodical microstructures with external field modulation for efficiency gain in photovoltaics. In: CIRP Annals-Manufacturing Technology (2013), 62-1, 207-210

Schütz, V.; Koch, J.; Suttman, O.; Overmeyer, L.: Investigations on repetition rate and laser wavelength for efficient generation of black silicon solar cells. In: Proc. International Conference on Sustainable Design and Manufacturing (2014), SDM14-077

Schütz, V.; Sittinger, V.; Götzendörfer, S.; Kalmbach, C.C.; Fu, R.; von Witzendorff, P.; Britze, C.; Suttman, O.; Overmeyer, L.: NIR-CW-Laser Annealing of Room Temperature Sputtered ZnO:Al. In: Physics Procedia (2014), 56, 1073-1082

Schütz, V.; Koch, J.; Suttman, O.; Overmeyer, L.: Investigation and application of laser induced surface functionalization with pulse delays between 40ns and 50µs on silicon and steel foils. In: 8th International WLT-Conference on Lasers in Manufacturing (2015)

Patentanmeldung: „Verfahren zum Erzeugen von Strukturen auf einer Oberfläche eines Werkstückes“ veröffentlicht am 03.06.2014; WO2014/102008 A2

Im Rahmen dieser Arbeit betreute studentische Abschlussarbeiten:

Balbach, J.: Oberflächenstrukturierung von Silizium mit Ultrakurzpulslasern bei Variation der Orts- und Zeitdömane, BA, 2012

Patel, C. M.: Investigations on laser radiation and external E-field induced microstructure on silicon, MA, 2013

Brief, S.: Laserinduzierte Oberflächenstrukturen auf Silicium unter Einfluss externer elektrischer Felder, BA, 2014

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Viktor Schütz
Geburtsdatum, -ort	30.03.1983 in Slawjanka/Kasachstan
Nationalität	deutsche Staatsangehörigkeit
Familienstand	verheiratet, 2 Kinder

Berufliche Tätigkeit

seit 10/2008	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Laser Zentrum Hannover e.V.
09/2007 – 09/2008	Hilfswissenschaftlicher Mitarbeiter und Praktikant am Laser Zentrum Hannover e.V.

Studium

11/2008 – 03/2010	Leibniz Universität Hannover, Fachbereich Maschinenbau, Zulassung zur Promotion
20.08.2008	Diplomprüfung und Abschluss zum Dipl.-Ing. (FH)
09/2004 – 08/2008	Studium der Photonik an der Hochschule Emden/Leer

Wehrdienst

07/2003 – 04/2004	Bundeswehrstandort: Mayen Zentrum Operative Information
-------------------	--

Schulbildung

24.06.2003	Allgemeine Hochschulreife
08/1996 – 06/2003	Gymnasium Bersenbrück