

Direkte Laserablation von dünnen, auf Silizium abgeschiedenen Siliziumnitridschichten durch nichtlineare Absorption

Dissertation zur Erlangung
des akademischen Grades doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
Institut für Physik
Fachgebiet Experimentalphysik 1
der Technischen Universität Ilmenau

von Herrn Gerrit Heinrich, M.Sc.

1. Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Gerhard Gobsch
2. Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Thomas Hannappel
3. Gutachter: PD Dr. rer. nat. habil. Fritz Falk

Tag der Einreichung: 08.01.2014

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 09.07.2014

Abstract

In dem Produktionsprozess von hocheffizienten kristallinen Silizium-Solarzellen werden lokale Öffnungen in dünnen dielektrischen Schichten benötigt. An Stelle von teuren und aufwändigen Photolithographieschritten scheint die direkte Laserablation geeignet zu sein, diese dielektrischen Schichten kostengünstig und schnell zu öffnen.

In der vorliegenden Arbeit wird die Ultra-Kurzpuls Laserablation von dielektrischen Schichten am Beispiel von dünnen Siliziumnitrideinzelschichten sowie von Aluminiumoxid/Siliziumnitrid-Mehrschichten auf Siliziumproben untersucht. Dafür werden zuerst die optischen und strukturellen Eigenschaften der verwendeten dielektrischen Schichten analysiert. Anschließend wird der Einfluss verschiedener Schichteigenschaften (Brechungsindex, Wasserstoffgehalt), Lasereinstellungen (Fluenz, Pulsdauer, Wellenlänge) und Siliziumeigenschaften (Dotierung, Topographie) auf das Ablationsverhalten sowie auf die laserinduzierten Siliziumkristallschäden beschrieben und diskutiert. Aus diesen Ergebnissen wird ein neuartiges Absorptionsmodell erarbeitet, das die Ursache für die mit dieser Arbeit zum ersten Mal beschriebene direkte Ablation von dünnen dielektrischen Schichten auf Silizium erklärt.

Die Erkenntnisse aus den Ablationsuntersuchungen werden in zwei verschiedenen Zelldemonstratoren angewendet und diskutiert. Hierfür werden Solarzellen zum einen nach dem PERC-Konzept und zum anderen nach einem Metallisierungsverfahren, basierend auf der nasschemischen Abscheidung von Nickel, Kupfer und Zinn, hergestellt.

Zusätzlich wird in dieser Arbeit ein Programm entwickelt, mit dem das Reflexionsverhalten des ablatierten Bereiches simuliert werden kann.

In the production process of high efficiency crystalline silicon solar cells, local openings in thin dielectric layers are required. Instead of photolithography, direct laser ablation seems to be suitable to open these dielectric layers locally in a low-cost mass production step.

In this work, the ultra-short-laser-pulse ablation of thin dielectric silicon nitride layers and stacks of aluminum oxide and silicon nitride on silicon is investigated. For that, first the optical and structural properties of these layers are analyzed. Afterwards, the influence of layer properties (refractive index, hydrogen content), laser parameters (fluence, pulse duration, wavelength) and silicon properties (doping, topography) on the ablation behavior as well as on the laser-induced damage to the silicon crystal are described and discussed. From these results, a novel absorption model is developed which describes the reason of the direct ablation of thin dielectric layers on silicon.

The knowledge of these ablation investigations are applied in two different solar cell concepts: PERC solar cells and wet chemical deposited solar cells with nickel, copper and tin.

Add to these points, a computer program is developed which simulate the reflection behavior of the laser ablated areas.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Kristalline Silizium-Solarzelle	4
2.1	Aufbau der klassischen siebgedruckten Silizium-Solarzelle	4
2.2	Elektrische Kenndaten und Kennlinie einer Silizium-Solarzelle	5
2.3	Solarzellkonzepte mit strukturierten dielektrischen Funktions-schichten	7
3	Laserablation von dielektrischen Schichten	10
3.1	Charakteristik der Laserstrahlung	10
3.2	Überblick zu den Absorptionsmechanismen	11
3.3	Ablationsmechanismen	12
3.4	Ablationsmechanismen von dielektrischen Schichten	17
3.5	Simulation von Laserkratern	18
3.6	Unterschied zwischen planer und texturierter Oberfläche	22
4	Experimentelles Vorgehen	24
4.1	Verwendete Proben	24
4.2	Verwendete Lasersysteme und Untersuchungsmethoden	25
4.3	Verwendete Prozesse	31
5	Ablation von SiN_x -Einzelschichten mit ultra-kurzen Laserpulsen	33
5.1	Untersuchung der optischen und strukturellen Eigenschaften der verwendeten SiN_x -Schichten	33
5.2	Ablationsverhalten	35
5.3	Detaillierte Untersuchung der Ablation	37
5.4	Einfluss der Wasserstoffkonzentration	57
5.5	Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit	61
5.6	Einfluss der Topografie	63
5.7	Einfluss der Wellenlänge	68
5.8	Zwischenzusammenfassung und Schlussfolgerungen	70
6	Ablation von $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ -Mehrfachschichten mit ultra-kurzen Laserpulsen	72
6.1	Charakterisierung des verwendeten Mehrfachschichtsystems	72
6.2	Licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen nach IR-fs-Laserablation	72
6.3	Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit	74
6.4	Zwischenzusammenfassung und Schlussfolgerungen	75
7	Zelldemonstrator	76
7.1	$\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ -Mehrfachschicht-Ablation für das PERC-Konzept	76

7.2	SiN _x -Einzelschicht-Ablation für das LaPlaKon-Konzept	81
8	Zusammenfassung	85
	Literaturverzeichnis	87
	Eigene Veröffentlichungen	95
	Liste der Abkürzungen	96
	Danksagung	98

1 Einleitung

Seit ungefähr 2007 werden Strukturierungsprozesse von dielektrischen Funktionsschichten in den industriellen Produktionsprozess von kristallinen Silizium-Solarzellen eingeführt. Der Grund dafür ist die Verwendung von fortgeschrittenen Solarzellkonzepten wie *Passivated-Emitter-and-Rear-Cell* (PERC) [1], *selektiver Emitter* [2] sowie eines selbst-justierenden Metallisierungsverfahrens, bei dem die herkömmlichen kostenintensiven Silberkontakte durch galvanisch abgeschiedene Nickel/Kupfer/Zinn-Kontakte [3] ersetzt werden. Im Vergleich zu dem klassischen Standard-Solarzellendesign mit Siebdruckmetallisierung auf Vorder- und Rückseite ermöglichen diese Solarzellkonzepte, den Wirkungsgrad von Solarzellen deutlich zu steigern und gleichzeitig die Materialkosten zu reduzieren.

Die Funktionen der dielektrischen Schichten sind bei den oben genannten Solarzellkonzepten vielfältig. Einmal werden sie als Spiegel für Photonen verwendet, ein anderes Mal als Antireflexionsschicht oder als Passivierschicht, um offene Siliziumbindungen abzusättigen und somit die Rekombinationsverluste zu verringern, wieder ein anderes Mal als Maske im Herstellungsprozess, um nur an ganz bestimmten Bereichen bestimmte Prozesse ablaufen zu lassen. Für die Strukturierung dieser dielektrischen Funktionsschichten wird der Einsatz von Lasern schon seit mehr als 20 Jahren untersucht. Das große Interesse an Laserprozessen liegt darin begründet, dass Laser exakt, kontaktfrei, schnell und daher kostengünstig arbeiten. Erstmals schlug Dubé et al. [4] 1990 die Anwendung der Laserablation zur Strukturierung von dielektrischen Antireflexionsschichten vor. Anschließend veröffentlichten zahlreiche voneinander unabhängige Forschergruppen (z.B. [5–14]) Ablationsergebnisse von verschiedenen dielektrischen Schichten, bei denen eine Vielzahl von Lasersystemen verwendet wurden. Für die Ablation der dielektrischen Schichten wurden Nanosekunden-Pulslaser (ns-Pulslaser) mit verschiedenen Wellenlängen im infraroten (IR), sichtbaren (VIS) und ultravioletten (UV) Spektralbereich eingesetzt. Die Ergebnisse waren allerdings stets ähnlich: Die Struktur des kristallinen Siliziums wird durch den nahezu ausschließlichen Energieeintrag des Laserpulses in das Silizium negativ beeinflusst, da das Silizium schmilzt und nicht vollständig rekristallisiert. Somit entstehen laserinduzierte Kristallschäden, an denen die Minoritätsträger rekombinieren und so den Wirkungsgrad der Solarzellen verringern.

Seit ungefähr 2009 wird der Einsatz von Ultra-Kurzpulslasersystemen mit Pulsdauern im Femto- und Pikosekundenbereich (fs/ps-Bereich) für die Ablation von dielektrischen Schichten intensiv untersucht [9; 15–22]. Ein Grund dafür ist, dass mit diesen Lasern die Ablationsmechanismen detailliert analysiert werden können. Denn das eingestrahlte Laserlicht interagiert nicht mit dem schon verdampften Material, wie es bei Nanosekunden-Laserpulsen der Fall ist. Der wichtigere Grund ist allerdings, dass Ultra-Kurzpulslaser vielversprechende Werkzeuge für eine selektive und dadurch schädigungsfreie Entfernung von dielektrischen Schichten sind. Denn bei diesen sehr intensiven Laserpulsen mit Intensitäten von über 1 GW/cm^2 treten nichtlineare Absorptionsmechanismen auf [23], mit denen ansonsten transparente Medien hoch absorbierend und daher direkt abgetragen werden können. Dies wurde in der Literatur für dielektrische Festkörper (Dicke $\gg 1 \mu\text{m}$) schon berichtet [24–27]. Wenn die direkte Ablation von dielektrischen Festkörpern auf dielektrische Schichten im System dielektrische Schicht/Silizium überführt werden könnte, sollte ein Energieeintrag in das Silizium nicht stattfinden. In der Literatur wurde bisher jedoch nur die indirekte Ablation von *dünnen* dielektrischen Schichten mit ultra-kurzen Laserpulsen als

Ablationsmechanismus beschrieben [9; 28–36]. Dabei absorbiert nahezu ausschließlich das Silizium die Laserpulsenergie, während die dielektrische Schicht transparent ist. Daher schmilzt und verdampft das Silizium. Durch den steigenden Druck des verdampfenden Siliziums wird die oberhalb liegende dielektrische Schicht abgesprengt. Dabei werden allerdings im Siliziumkristall laserinduzierte Defekte [9] erzeugt. Eine direkte Ablation wurde hingegen nur für *dicke* Siliziumnitridschichten (Dicke = 350 nm) mit UV-Nanosekunden-Laserpulsen beschrieben [10].

Der direkte Abtrag von dielektrischen Schichten auf Silizium ist also bisher kaum und für die in der Photovoltaik relevanten Schichtdicken von unter 200 nm nicht untersucht worden.

Daraus entstand die Aufgabenstellung für diese Arbeit: Es soll die Ultra-Kurzpuls laserablation von dielektrischen Schichten am Beispiel von dünnen Siliziumnitrideinzelschichten sowie von Aluminiumoxid/Siliziumnitrid-Mehrfachschichten auf Silizium untersucht werden. Folgende Fragen sollen dabei beantwortet werden:

- Hat eine Änderung der chemischen Zusammensetzung von Siliziumnitrideinzelschichten einen Einfluss auf das Ablationsverhalten mit ultra-kurzen Laserpulsen?
- Kann eine direkte Ablation von Siliziumnitrideinzelschichten erreicht werden und wie läuft diese Ablation ab?
- Was sind die zugrundeliegenden Absorptionsmechanismen?
- Hat das unterliegende Silizium einen Einfluss auf das Ablationsverhalten der Siliziumnitrideinzelschicht?
- Wie wird der Siliziumkristall durch die Laserpulse geschädigt?
- Können diese Schäden durch eine direkte Ablation der dielektrischen Schicht verhindert werden?
- Welche Änderungen im Ablationsverhalten treten bei Mehrfachschichtsystemen auf?

Um diese Fragen zu beantworten, werden in dieser Arbeit mikroskopische Untersuchungen mit Licht-, Rasterelektronen- und Transmissionselektronen-Mikroskopie sowie elektrische Charakterisierungen mit Minoritätsladungsträgerlebensdauer-, SunsVoc- und Strom-Spannungsmessungen durchgeführt. Zusätzlich wird ein Programm entwickelt, mit dem das Reflexionsverhalten des ablatierten Bereiches simuliert werden soll. Daraus werden die für die Reflexion verantwortlichen Schichtdicken extrahiert und mit den gemessenen Werten aus den mikroskopischen Untersuchungen verglichen.

In **Kapitel 2** wird der Aufbau der klassischen siebgedruckten Silizium-Solarzelle beschrieben. Anschließend werden kurz die wichtigsten elektrischen Kenndaten einer Silizium-Solarzelle vorgestellt. Am Ende des Kapitels werden die oben genannten fortgeschrittenen Solarzellkonzepte beschrieben, bei denen die Strukturierung von dielektrischen Funktionsschichten notwendig ist.

Da diese Strukturierungsprozesse in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe von Lasern realisiert werden sollen, wird in **Kapitel 3** die Laserablation von dielektrischen Schichten beschrieben. Dabei werden die zugrundeliegenden Absorptions- sowie die daraus resultierenden Ablationsmechanismen gezeigt. Zusätzlich wird das in dieser Arbeit entwickelte Simulationsprogramm vorgestellt.

Nachdem in **Kapitel 4** das experimentelle Vorgehen beschrieben wird, widmet sich **Kapitel 5** der Ablation von Siliziumnitrideinzelschichten. In diesem Kapitel werden zuerst die optischen und strukturellen Eigenschaften der verwendeten Siliziumnitrideinzelschichten untersucht. Anschließend

wird der Einfluss verschiedener Schichteigenschaften (Brechungsindex, Wasserstoffgehalt), Lasereinstellungen (Fluenz, Pulsdauer, Wellenlänge) und Siliziumeigenschaften (Dotierung, Topographie) auf das Ablationsverhalten sowie auf die laserinduzierten Siliziumkristallschäden beschrieben und diskutiert. Aus diesen Ergebnissen wird ein neuartiges Absorptionsmodell erarbeitet, das die Ursache für die direkte Ablation von dünnen dielektrischen Schichten erklärt.

In **Kapitel 6** werden die Ablationsergebnisse eines Mehrschichtsystems aus Aluminiumoxid und Siliziumnitrid vorgestellt und diskutiert. Dabei wird das neue Absorptionsmodell aus Kapitel 5 angewendet und überprüft.

In **Kapitel 7** werden die Erkenntnisse aus den zwei vorangegangenen Kapiteln 5 und 6 in zwei verschiedenen Zelldemonstratoren angewendet und diskutiert. Hierfür werden Solarzellen zum einen nach dem PERC-Konzept und zum anderen nach dem Metallisierungsverfahren, basierend auf der nasschemischen Abscheidung von Nickel, Kupfer und Zinn, hergestellt.

In **Kapitel 8** werden die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst.

2 Kristalline Silizium-Solarzelle

In diesem Kapitel wird der Aufbau der klassischen siebgedruckten Silizium-Solarzelle beschrieben. Anschließend werden die wichtigsten elektrischen Kenndaten einer Silizium-Solarzelle vorgestellt. Am Ende des Kapitels werden die in der Einleitung genannten, fortgeschrittenen Solarzellkonzepte beschrieben, bei denen die Strukturierung von dielektrischen Funktionsschichten notwendig ist.

2.1 Aufbau der klassischen siebgedruckten Silizium-Solarzelle

Das am weitesten verbreitete industrielle Verfahren zur Herstellung von monokristallinen Silizium-Solarzellen war bis ungefähr 2010 die einfache siebgedruckte Silizium-Solarzelle. Das Herstellungsverfahren dieser Solarzelle gliedert sich in die in Abbildung 1 dargestellten fünf Prozessschritte [37]. Die dafür verwendeten monokristallinen Siliziumscheiben, sogenannte Wafer, sind 180 μm dick und mit Bor dotiert. Im ersten Prozessschritt werden auf der Waferoberfläche in einem Bad aus Kaliumhydroxid und Isopropanol (KOH/IPA) viele kleine, bis zu 10 μm hohe, Pyramiden erzeugt. Mit dieser sogenannten Textur werden durch Mehrfachreflexion die Reflexionsverluste des Wafers verringert. Im nächsten Prozessschritt wird in einem Diffusionsofen bei Temperaturen von bis zu 900°C prozessbedingt auf der gesamten Waferoberfläche ein ca. 300 nm tiefer Phosphor-Emitter in die Bor-dotierte Silizium-Basis eingetrieben. Dadurch bildet sich zwischen der Bor-dotierten Basis und dem Phosphor-Emitter eine Raumladungszone mit ortsfesten Ladungen aus, der sogenannte pn-Übergang. Nach dem Diffusionsschritt wird auf der Wafervorderseite eine 75 nm dicke amorphe wasserstoffhaltige Siliziumnitrid-Antireflexionsschicht ($\text{a-SiN}_x\text{:H}$) im PECVD¹-Verfahren abgeschieden, um die Reflexionsverluste weiter zu verringern.

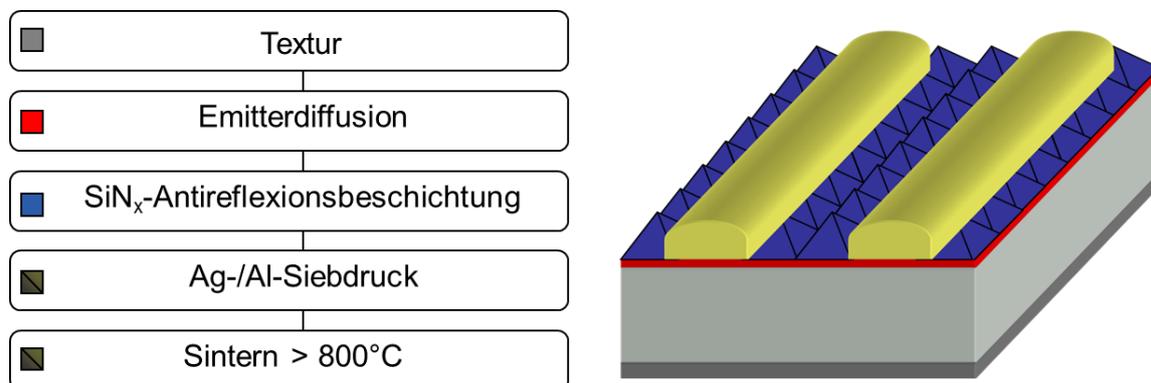


Abbildung 1: Aufbau und Herstellungsschritte einer Silizium-Solarzelle

Im anschließenden Prozessschritt wird die Metallkontaktierung der Vorder- und Rückseite realisiert. Dafür wird auf der Vorderseite eine gitterähnliche Finger-Busbar-Struktur aus Silber und auf der Rückseite eine vollflächige Aluminiumschicht im Siebdruck-Verfahren aufgedruckt. Im folgenden Sinterschritt mit Temperaturen von über 800°C bildet sich auf der Vorder- und Rückseite der Metallkontakt zum Silizium aus. Für die Metallkontaktausbildung auf der Vorderseite ätzt sich die in der Silberpaste befindliche Glasfritte durch die SiN_x -Antireflexionsschicht. Während dessen wird auf der gesamten Waferrückseite der allseitige Phosphoremitter durch eine hoch aluminiumdotierte Siliziumschicht am Kontakt zur Aluminiumpaste ersetzt. Durch die hoch aluminiumdotierte

¹ PECVD steht für Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (Plasma verstärkte Abscheidung aus der Gasphase)

Siliziumschicht wird das sogenannte *Back Surface Field* (BSF) aufgebaut. Da sich durch die Phosphordiffusion der Phosphoremitter auch an den Waferkanten befindet, besteht ein Kurzschluss zwischen Vorder- und Rückseite. Daher muss im abschließenden Produktionsschritt ein schmaler Isolationsgraben am Rand der Wafervorderseite mit einem Laser erzeugt werden.

2.2 Elektrische Kenndaten und Kennlinie einer Silizium-Solarzelle

Für die mathematische Beschreibung der Stromdichte-Spannungs-Abhängigkeit einer beleuchteten Silizium-Solarzelle wird in der Literatur [37] häufig das Ein-Dioden-Modell verwendet. Dieses Modell soll daher an dieser Stelle kurz beschrieben werden. Das zugehörige Ersatzschaltbild ist in Abbildung 2 dargestellt. Durch die Bestrahlung der Solarzelle werden freie Ladungsträger - Elektronen und Löcher - erzeugt. Diese Ladungsträgergeneration führt zu einer Photostromdichte J_{ph} , die proportional zur Bestrahlungsstärke ist. Die generierte Photostromdichte kann allerdings nicht vollständig an einen externen Verbraucher abgeführt werden, da innerhalb der Solarzelle Verluste auftreten, die mit dem Ein-Dioden-Modell berücksichtigt werden. Eine Verlustquelle ist dabei die strahlende Rekombination [37] der Ladungsträger im Volumen der Solarzelle, bzw. an Störstellen innerhalb der Raumladungszone, die durch die Diode im Ersatzschaltbild symbolisiert wird. Als weitere Verlustquellen befinden sich in diesem Ersatzschaltbild der Parallelwiderstand R_{sh} , der Verluste durch lokale Kurzschlüsse berücksichtigt, und der Serienwiderstand R_s , der Ohm'sche Verluste im Silizium und in den Metallkontakten berücksichtigt [37].

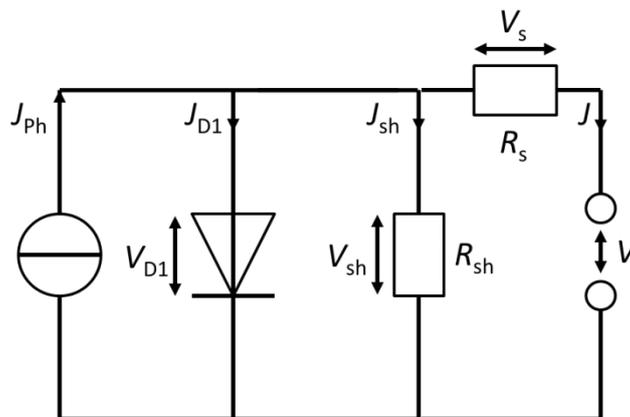


Abbildung 2: Ein-Dioden-Ersatzschaltbild einer Solarzelle

Aus dem Ersatzschaltbild in Abbildung 2 lässt sich eine Stromdichte-Spannungs-Beziehung für Solarzellen ableiten. Dabei gilt:

$$J = -J_{ph} + J_{D1} + J_{sh} \quad \text{Gl. 1}$$

mit den Stromdichten $J_{sh} = \frac{V_{sh}}{R_{sh}}$ und $J_{D1} = J_0 \left(e^{\frac{qV_{D1}}{kT}} - 1 \right)$. Dabei ist J_0 die Sättigungsstromdichte der Diode, q die Elementarladung, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Die Sättigungsstromdichte J_0 verhält sich umgekehrt proportional zur Diffusionslänge L der Ladungsträger $J_0 \sim \frac{1}{L}$ [37]. Natürlich muss diese Diffusionslänge größer als die Dicke der Solarzelle sein, damit die Ladungsträger die Metallkontakte erreichen können. Allerdings können Kristalldefekte und offene

Bindungen an den Grenzflächen die Diffusionslänge stark heruntersetzen. Dadurch nimmt die Sättigungsstromdichte J_0 stark zu.

Nach der Betrachtung der Diodensättigungsstromdichte soll nun die Stromdichte-Spannungs-Beziehung für eine beleuchtete Solarzelle weiter aus dem Ersatzschaltbild abgeleitet werden. Dafür wird zur Vereinfachung an dieser Stelle die Temperaturspannung $V_T = \frac{kT}{q} \approx 26 \text{ mV}$ bei 300 K eingeführt. Dafür gilt

$$V_{D1} = V_{sh} = V - JR_s. \quad \text{Gl. 2}$$

Mit Gleichung Gl. 1 folgt daraus für die Stromdichte-Spannungs-Beziehung einer beleuchteten Solarzelle:

$$J = -J_{Ph} + J_0 \left(e^{\frac{V-JR_s}{V_T}} - 1 \right) + \frac{V - JR_s}{R_{sh}}. \quad \text{Gl. 3}$$

Eine nach Gleichung Gl. 3 berechnete Stromdichte-Spannungs-Kennlinie ist in Abbildung 3 mit der zugehörigen Leistungskurve $P = JV$ zu sehen. Die wichtigsten Kenndaten sind dabei die Kurzschlussstromdichte J_{sc} , die Leerlaufspannung V_{oc} sowie der Punkt maximaler Leistung² P_{mpp} mit den zugehörigen Stromdichte- J_{mpp} und Spannungswerten V_{mpp} .

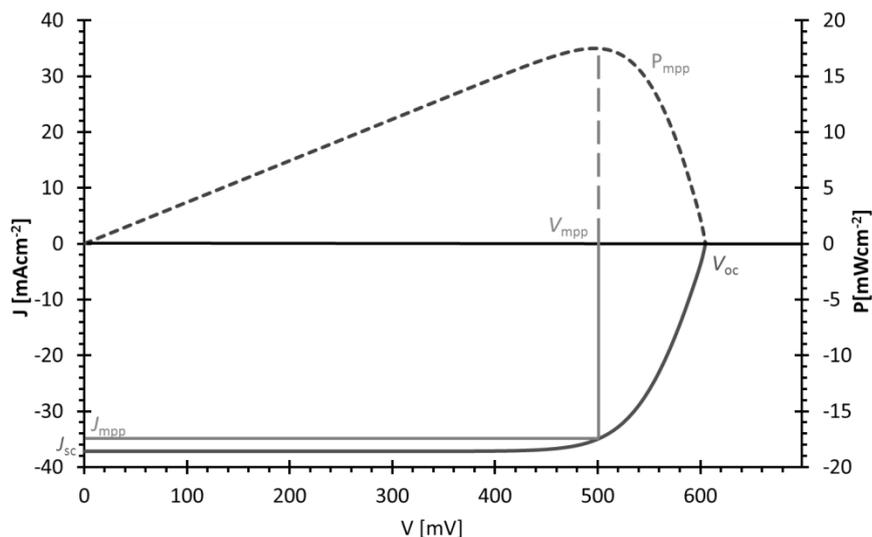


Abbildung 3: Stromdichte-Spannungs-Kennlinie einer beleuchteten Solarzelle; $P_{mpp} = U_{mpp} J_{mpp}$ gibt den Punkt maximaler Leistung an; Parameter: $J_{PH} = 37 \text{ mA/cm}^2$, $J_{01} = 1 \text{ pA/cm}^2$, $J_{02} = 26 \text{ nA/cm}^2$, $R_s = 1 \text{ } \Omega\text{cm}^2$, $R_{sh} = 450 \text{ } \Omega\text{cm}^2$

Aus diesen Kenndaten lässt sich der Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{P_{mpp}}{P_{Licht}} = \frac{J_{mpp} V_{mpp}}{P_{Licht}} \quad \text{Gl. 4}$$

berechnen. Er spiegelt das Verhältnis der von der Solarzelle maximal erzeugbaren elektrischen Leistung P_{mpp} zur einfallenden Lichtleistung wieder.

² Engl. **M**aximum **p**ower **p**oint daher mpp

2.3 Solarzellkonzepte mit strukturierten dielektrischen Funktionsschichten

Mit der klassischen siebgedruckten Silizium-Solarzelle, wie sie in Abschnitt 2.1 vorgestellt wurde, können in der industriellen Massenproduktion Wirkungsgrade von bis zu 18 %³ realisiert werden. Das theoretische Wirkungsgradmaximum einer Silizium-Solarzelle beträgt allerdings nach Würfel [38] 33 %³. Dieses Maximum ergibt sich durch die Absorptionseigenschaften des Siliziums und durch die intrinsischen Rekombinationsverluste. Der bisher höchste erreichte Wirkungsgrad beträgt 25 % [39]. Er wurde für eine unter Laborbedingungen an der Universität von New South Wales hergestellte, 4 cm² große Silizium-Solarzelle erreicht. Dieser hohe Wirkungsgrad war allerdings nur möglich, indem ein sehr aufwändiges Solarzellkonzept, das sogenannte *Passivated Emitter, Rear locally Diffused*-Konzept (PERL-Konzept) [40; 41], verwendet wurde.

Der Aufbau dieser Weltrekord-PERL-Solarzelle weicht stark von dem in Abschnitt 2.1 vorgestellten Konzept der klassischen siebgedruckten Silizium-Solarzelle ab. So befinden sich auf der Solarzellenvorderseite *invertierte Pyramiden* [42]. Im Gegensatz zu den unregelmäßig großen Pyramiden der klassischen siebgedruckten Silizium-Solarzelle verbessern die invertierten Pyramiden die Lichteinkopplung durch Mehrfachreflexion. Ein weiterer Unterschied ist, dass ein *selektiver Emitter* [2] statt eines homogenen Phosphor-Emitters verwendet wird. Beim selektiven Emitter wird zum einen unter den Metallkontakten eine hohe Phosphor-Dotierung ($N_{\text{Phosphor}} \approx 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) angestrebt, um den Kontaktwiderstand vom Silizium zum Metall gering zu halten. Zum anderen wird unter der nicht-metallisierten Fläche eine niedrige Phosphor-Dotierung ($N_{\text{Phosphor}} \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) angestrebt, um nur geringe Rekombinationsverluste zu zulassen. Auf diesem selektiven Emitter wird statt einer einfachen SiN_x-Antireflexionsschicht ein dielektrisches Mehrschichtsystem aus Siliziumoxid, Magnesiumfluorid und Zinksulfid verwendet, um noch geringere Reflexionsverluste zu erzeugen. Für die Vorderseiten-Metallkontakte wird die gitterähnliche Finger-Busbar-Struktur nicht per Siebdruck aufgebracht. Hier muss zuerst das dielektrische Mehrschichtsystem an den späteren Kontaktstellen entfernt werden, um anschließend die Metallkontakte nasschemisch abzuscheiden. Schmalere und leitfähigere Kontakte sind damit im Vergleich zur Siebdruckmetallisierung möglich. Ein weiterer Unterschied zwischen der Weltrekord-Solarzelle und der klassischen siebgedruckten Silizium-Solarzelle befindet sich auf der Rückseite. Dort wird kein ganzflächiges Aluminium-BSF verwendet. Stattdessen befindet sich dort, wie auch auf der Vorderseite, eine dünne Siliziumoxidschicht, die nur an wenigen kleinen Stellen entfernt wird, um genau an diesen Stellen eine hoch Bor-dotierte Siliziumschicht einzutreiben. Weiterhin wird auf der Rückseite die Aluminiumschicht nicht per Siebdruck aufgebracht, sondern per Verdampfen (PVD-Verfahren). Anschließend wird der rückseitige Kontakt nur an den Stellen ausgebildet, an denen vorher eine hoch Bor-dotierte Siliziumschicht erzeugt wurde. Durch diesen Rückseitenaufbau werden im Vergleich zur klassischen siebgedruckten Silizium-Solarzelle die Rekombinationsverluste verringert. Zusätzlich werden mit diesem Rückseitenaufbau langwellige Photonen, die nach dem ersten Durchlaufen der Solarzelle noch nicht absorbiert sind, durch den dielektrischen Spiegel wieder zurück in die Solarzelle reflektiert. Die effektive Absorberdicke wird somit erhöht. Das führt dazu, dass der langwellige Spektralbereich besser ausgenutzt werden kann. Um all diese Verbesserungen im Vergleich zur klassischen siebgedruckten Solarzelle zu realisieren, sind kosten- und zeitintensive Photolithografieschritte [43] notwendig, unter anderem für die Strukturierung von dielektrischen

³ Dieser Wirkungsgrad gilt bei einer Beleuchtung von einer Sonne mit einer Intensität 1000 W/m² und einem AM 1,5g Spektrum.

Schichten. Eine kostengünstige und großflächige Massenproduktion ist so nicht möglich. Daher wurden in den letzten Jahren industrietaugliche Konzepte in der Literatur [1–3; 44–47] vorgestellt, die einzelne oder mehrere Aspekte des PERL-Konzepts aufgegriffen und mit dem Konzept der klassischen siebgedruckten Silizium-Solarzelle kombiniert haben. In diesen Konzepten wurde die Photolithographie zur Strukturierung von dielektrischen Funktionsschichten durch schnellere und kostengünstigere Verfahren ersetzt, wie zum Beispiel das selektive Ätzen mit einer Ätzpaste [48]. Diese Paste wird direkt mit Hilfe des Siebdrucks auf die dielektrische Schicht aufgedruckt. In einem Temperprozess ätzt sich anschließend die Paste durch die dielektrische Schicht. Die übrig gebliebenen Pastenreste müssen danach durch einen Reinigungsschritt entfernt werden. Aufgrund dieser recht zeitaufwändigen Ofen- und Reinigungsschritte wird bisher das Verfahren allerdings nicht weitläufig eingesetzt. Zeit- und ressourcensparender als das Ätzen mit einer Ätzpaste ist hingegen die Verwendung der Laserablation für die Strukturierung von dielektrischen Funktionsschichten. Im Vergleich zur Ätzpaste kann die dielektrische Schicht direkt mit dem Laser entfernt werden. Die Ofen- und Reinigungsschritte entfallen somit. Zusätzlich können durch die Laserablation feinere und gleichmäßigere Strukturen entfernt werden [49]. Daher konzentriert sich diese Arbeit nur auf die Untersuchung der Laserablation zur Strukturierung von dielektrischen Schichten. Die selektiv-wirkende Ätzpaste wird in der vorliegenden Arbeit allerdings als laserschadenfreier Referenzprozess verwendet.

Ein Beispiel für die erfolgreiche Überführung eines einzelnen Aspektes des PERL-Konzeptes in die Massenproduktion ist das *Passivated-Emitter-and-Rear-Cell*-Konzept (PERC-Konzept) [1]. Mit diesem Konzept konnten bisher unter Produktionsbedingungen schon Wirkungsgrade von über 20 % [50; 51] realisiert werden. Anders als im PERL-Konzept wird hier auf der Rückseite ein dielektrisches Mehrschichtsystem strukturiert und anschließend vollflächig mit einer Aluminiumsiebdruckpaste bedruckt. Im anschließenden Hochtemperaturschritt bildet sich nur an den Stellen ein Kontakt zwischen Silizium und Aluminium in Form eines lokalen BSFs aus, an denen die Mehrschicht vorher entfernt wurde. Damit können, ähnlich dem PERL-Konzept, Rekombinationsverluste auf der Rückseite verringert und zusätzlich die effektive Absorberdicke erhöht werden. Der schematische Aufbau dieses Konzeptes ist in Abbildung 4 a) dargestellt. In dieser Arbeit wird in Abschnitt 7.1 das PERC-Konzept als Zelldemonstrator verwendet, um die Erkenntnisse aus der Laserablationsuntersuchung von Mehrschichtsystemen anzuwenden. In der vorliegenden Arbeit wird als dielektrisches Mehrschichtsystem Aluminiumoxid und Siliziumnitrid verwendet.

Ein weiteres Konzept, das die Überführung eines einzelnen Aspektes des PERL-Konzeptes in die Massenproduktion ermöglicht und die einfache siebgedruckte Silizium-Solarzelle verbessert, betrifft die Vorderseitenmetallisierung. Es handelt sich dabei um ein selbst-justierendes Metallisierungsverfahren, bei dem die kostenintensiven Silbersiebdruckkontakte durch galvanisch abgeschiedene Nickel/Kupfer/Zinn-Kontakte [3; 52–57] ersetzt werden. Mit diesem Konzept kann der Wirkungsgrad gesteigert werden bei gleichzeitiger Reduzierung der Materialkosten. Das Kosteneinsparungspotential ist in dem Fall hoch, da Silber etwa 100-mal⁴ teurer als Kupfer der gleichen Masse ist. Ähnlich dem PERL-Konzept, wird in diesem Fall die Antireflexionsschicht oberhalb des Phosphor-Emitters an den Stellen der späteren Metallkontakte entfernt, um anschließend außenstromlos Nickel selektiv in den geöffneten Bereichen abzuscheiden. Nach einem kurzen Tempersschritt zur Kontaktausbildung wird die Nickelschicht mit einer sehr gut leitenden, galvanisch abgeschiedenen Kupferschicht verstärkt. Zum Abschluss wird eine dünne Zinnschicht galvanisch

⁴ Kupfer: 7,14 \$/kg; Silber 744\$/kg; Stand 12.09.2013 von www.finanzen.net

abgeschieden, um die Kupferschicht vor einer Oxidation zu schützen und um eine lötbare Grundlage für die spätere Verschaltung der Solarzelle im Modul zu schaffen. Der schematische Aufbau dieses Konzeptes ist in Abbildung 4 b) dargestellt. In dieser Arbeit wird in Abschnitt 7.2 dieses Konzept als Zelldemonstrator verwendet, um die Erkenntnisse aus der Laserablationsuntersuchung von Siliziumnitrideinzelschichten anzuwenden.

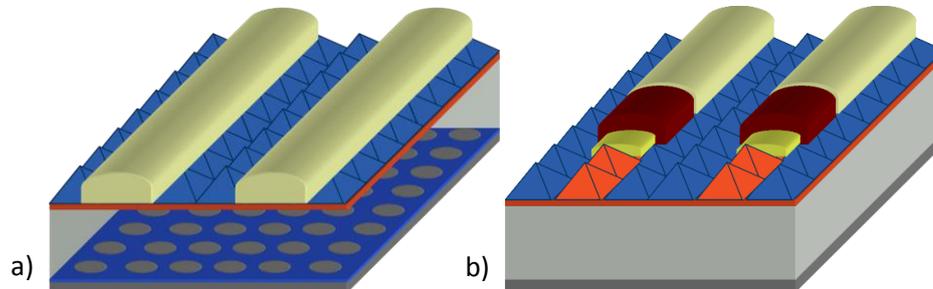


Abbildung 4: Schematischer Aufbau einer Solarzelle nach dem a) PERC-Konzept und b) Nickel/Kupfer/Zinn-Konzept mit grau: Bor-dotiertes Silizium; rot Phosphor-Emitter; blau: dielektrische Funktionsschichten; dunkelgrau: Aluminiumschicht

Der Vollständigkeit halber soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass es auch noch eine Vielzahl von weiteren Solarzellkonzepten gibt, die sich zum Teil stark vom PERL-Konzept unterscheiden. Mit diesen Konzepten können ebenfalls höhere Wirkungsgrade erreicht werden, als jene, die mit der klassischen siebgedruckten Silizium-Solarzelle möglich sind. Zu diesen Konzepten zählen unter anderen *Hetero-Junction*-Solarzellkonzepte [58], eine Kombination aus einem kristallinen Siliziumwafer mit amorphen Siliziumschichten, oder rückkontaktierte Solarzellkonzepten wie *Interdigitated Back Contact* (IBC) [59], *Emitter-Wrap Through* (EWT) [60], *Metal-Wrap Through* (MWT) [61] und *RISE-EWT* [62]. Bei den rückkontaktierten Solarzellen wird komplett auf die vorderseitigen Metallkontakte verzichtet. Dadurch werden die Abschattungsverluste durch die Metallkontakte vollständig vermieden. Für den Großteil dieser Konzepte sind ebenfalls Strukturierungen von dielektrischen Schichten notwendig.

3 Laserablation von dielektrischen Schichten

Im 2. Kapitel wurden innovative Solarzellenkonzepte vorgestellt, die Strukturierungsprozesse von dielektrischen Funktionsschichten benötigen. Zusätzlich wurde darauf eingegangen, dass diese Strukturierung von dielektrischen Schichten zeit- und ressourcensparend mit Lasern realisiert werden kann. Daher soll in diesem Kapitel die Laserablation von dielektrischen Schichten beschrieben werden. Dabei werden die zugrundeliegenden Absorptionsmechanismen sowie die daraus resultierenden Ablationsmechanismen vorgestellt. Zusätzlich wird ein Simulationsprogramm detailliert präsentiert, das in dieser Arbeit entwickelte wurde.

3.1 Charakteristik der Laserstrahlung

Für die Laserablation von dünnen dielektrischen Schichten ist es notwendig, die Wechselwirkung von Laserstrahlung mit Materie zu betrachten. Diese Wechselwirkung wird durch die pro Volumenelement eingetragene Energie bestimmt. Zwei charakteristische Größen sind hierbei die Fluenz F und die Intensität I . Die Zusammenhänge für gepulste Laserstrahlung zwischen Pulsenergie E_p , Fluenz F und Intensität I lassen sich ganz allgemein wie folgt darstellen:

$$F(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x, y, t) dt \quad \text{und} \quad \text{Gl. 5}$$

$$E_p = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F(x, y) dx dy, \quad \text{Gl. 6}$$

mit t als Zeit. Die Variablen x und y spannen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung z ein orthogonales Koordinatensystem auf. Für ein zirkulares Strahlprofil kann durch eine Koordinatentransformation mit r als Radius und φ als Azimutwinkel die Berechnung vereinfacht werden:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F(x, y) dx dy = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} rF(r) dr d\varphi = \int_0^{\infty} 2\pi rF(r) dr. \quad \text{Gl. 7}$$

Für Gauß'sche Laserpulse mit einem zirkularen Strahlprofil kann die räumliche Verteilung der Fluenz durch

$$F(x, y) = F(r) = F_0 e^{-2\frac{r^2}{w_0^2}} \quad \text{Gl. 8}$$

mit F_0 als Maximalfluenz und w_0 als Gauß'schen Strahlradius beschrieben werden. Daraus folgt für die Pulsenergie nach Gleichung Gl. 6

$$E_p = \int_0^{\infty} 2\pi F_0 e^{-2\frac{r^2}{w_0^2}} dr = \frac{w_0^2 F_0 \pi}{2}. \quad \text{Gl. 9}$$

Daraus folgt schließlich für die Maximalfluenz F_0 als Funktion von der Pulsenergie E_p und dem Strahlradius w_0

$$F_0 = \frac{2E_p}{w_0^2 \pi}. \quad \text{Gl. 10}$$

Die zeitliche Intensitätsverteilung in einem zeitlich Gauß-förmigen Laserpuls mit der Maximalintensität I_0 kann durch

$$I(t) = I_0(x, y) e^{-4\ln(2)\frac{t^2}{\tau_p^2}} \quad \text{Gl. 11}$$

beschrieben werden. Wird nun Gleichung Gl. 11 in Gleichung Gl. 5 eingesetzt, ergibt das

$$F(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} I_0 e^{-4\ln(2)\frac{t^2}{\tau_p^2}} dt = \sqrt{\frac{\pi}{\ln(2)}} \frac{\tau_p}{2} I_0 \quad \text{Gl. 12}$$

Für die Maximalintensität ergibt sich somit als Funktion von der Pulsenergie E_p und dem Strahlradius w_0

$$I_0 = \frac{4}{\tau_p w_0^2} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi^3}} E_p. \quad \text{Gl. 13}$$

3.2 Überblick zu den Absorptionsmechanismen

Am absoluten Nullpunkt ($T = 0$ K) sind in idealen defektfreien Halbleitern und Dielektrika alle Elektronen gebunden und befinden sich im Valenzband - ihrem elektronischen Grundzustand. Zwischen dem Valenzband und dem höher energetischen Leitungsband besteht in idealen Halbleitern und Dielektrika eine Bandlücke, in der keine elektronischen Zustände erlaubt sind. Valenzelektronen können nur durch Absorption von Photonen oder durch Stöße mit freien Elektronen in das Leitungsband angeregt werden. Dabei muss stets die Anregungsenergie größer als die Energie der Bandlücke E_g sein.

Wenn die Anregung eines Valenzelektrons ausschließlich über die Absorption von *einem* Photon mit einer Photonenenergie $E_{ph} > E_g$ realisiert wird, wird die stattfindende Absorption als lineare Absorption bezeichnet (siehe Abbildung 5 a)). Ist bei der Absorption von Photonen die Photonenenergie E_{ph} allerdings kleiner als die Bandlückenenergie, kann die Absorption nur durch nichtlineare Absorptionsmechanismen erfolgen [23; 63; 25]. Nichtlineare Absorptionseffekte sind zum einen die Mehrphotonenabsorption und zum anderen die Lawinenionisation. Diese Effekte treten nur bei sehr hohen Laserintensitäten (> 1 GW/cm² [23]) auf. Bei der Mehrphotonenabsorption wird, wie in Abbildung 5 b) dargestellt, ein Valenzelektron von mehreren Photonen nahezu gleichzeitig in das Leitungsband angeregt. Im Falle der Lawinenionisation müssen im Leitungsband schon „Saatelektronen“ vorhanden sein. Diese werden durch die Laserphotonen weiter angeregt, bis sie ihrerseits durch Stoßanregung weitere Elektronen aus dem Valenzband anregen können (siehe Abbildung 5 c)). Dieser Prozess verstärkt sich somit wie eine Lawine. Die Mehrphotonenabsorption und die Lawinenionisation können bei Laserintensitäten im Bereich von 10 bis 1000 GW/cm² auch parallel auftreten. So werden durch die Mehrphotonenabsorption „Saatelektronen“ generiert, die dann die Lawinenionisation auslösen [23]. Damit werden ansonsten transparente Medien hoch absorbierend [26; 27; 63].

Der Vollständigkeit halber soll an dieser Stelle noch die Absorption über Störstellen erwähnt werden. In realen Halbleitern und Dielektrika sind stets Störstellen wie besetzte Zwischengitterplätze, Versetzungen oder Verunreinigungen vorhanden. Über diese Energieniveaus können Valenzelektronen neben den oben erwähnten Mechanismen in das Leitungsband gelangen.

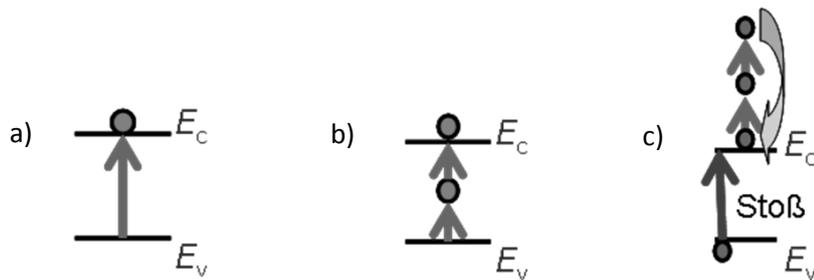


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Absorptionsmechanismen mit E_C als Leitungsbandenergie und E_V als Valenzbandenergie: von links nach rechts a) lineare Absorption, b) Mehrphotonenabsorption, c) Lawinenionisation mit Stoßanregung

3.3 Ablationsmechanismen

Im allgemeinen geben die eingestrahnten Laserphotonen durch die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Absorptionsmechanismen ihre Energie an die Leitungsband- und Valenzbandelektronen der Materialien ab und regen diese an. Die so angeregten „heißen“ Elektronen transferieren ihre Energie durch Stöße an die „kalten“ Ionen. Das bestrahlte Material heizt sich somit auf. Wenn dabei die Verdampfungstemperatur des Materials überschritten wird, setzt der Materialabtrag, also die Ablation, ein. Im Folgenden werden die Ablationsmodelle für Halbleiter und Dielektrika aus der Literatur präsentiert, mit denen anschließend diskutiert werden soll, wie die Elektronen angeregt werden und was nach der Anregung der Elektronen passiert. Die Betrachtung der Ablationsmodelle erfolgt für Halbleiter und Dielektrika getrennt, da die fs-Laserpuls-Material-Wechselwirkung von der elektronischen Struktur abhängt.

3.3.1 Halbleiter

In Halbleitern werden die eingestrahnten Laserphotonen von den Leitungsband- und Valenzbandelektronen absorbiert. Dadurch entsteht ein oberflächennahes, dichtes, hochangeregtes Elektronen-Loch-Plasma. Als Absorptionsmechanismen werden neben der linearen Absorption vor allem für infrarote Laserpulse die Zweiphotonenabsorption [64] und die Lawinenionisation [65] in der Literatur angegeben. Durch die Erzeugung des dichten Elektronen-Loch-Plasmas am Anfang des Laserpulses wird die Eindringtiefe der folgenden Laserphotonen stark reduziert. Als Ergebnis wird die Laserpulsenergie innerhalb der ersten 10 bis 50 nm des Halbleiters deponiert. Das ist eine sehr geringe Eindringtiefe im Vergleich zu der, die durch lineare Absorption möglich wäre: z.B. beträgt die Eindringtiefe für Silizium für eine Wellenlänge von 1025 nm ca. 450 μm [66]. Nach der Erzeugung des Elektronen-Loch-Plasmas wird im Zeitbereich von einigen 10 fs durch Elektronen-Elektronen-Stöße innerhalb des Elektronensystems ein Gleichgewicht erreicht [67]. Um eine genauere Vorstellung über die zeitlichen Effekte nach der Gleichgewichtseinstellung des Elektronensystems bei der fs-Laserpulsablation von Halbleitern zu erhalten, sollen an dieser Stelle die Ergebnisse von der Gruppe um von der Linde beschrieben werden.

Die Gruppe um von der Linde untersuchte an der Universität Essen in den 1990er Jahren die fs-Laserpuls Ablation von Silizium mit Hilfe der zeitaufgelösten Mikroskopie [64; 68–73]. Bei der zeitaufgelösten Mikroskopie wird aus dem zur Ablation führenden ultra-kurzen Laserpuls, dem sogenannten Pumpimpuls, mit Hilfe eines Strahlteilers ein Laserpuls mit geringer Intensität, der sogenannte Abtastpuls, herausgekoppelt. Der Abtastpuls wird zeitlich so verschoben, dass er erst nach einer definierten Zeit nach dem Pumpimpuls auf die Probe auftrifft. Über eine Kamera werden

anschließend die von der Probe reflektierten Photonen des Abtastpulses aufgenommen. Somit konnten der Anregung des Elektronen-Loch-Plasmas, dem Schmelzen und Verdampfen des Siliziums, sowie dem Verfestigen des Siliziums einzelne Zeiten zugeordnet werden. So zeigte Bialkowski [74] mit einem ca. 100 fs langen Pumpimpuls, dass

- nach 400 fs ein ultra-schnelles Schmelzen,
- nach 2 ps das thermische Schmelzen,
- nach 100 ps das Verdampfen und
- nach 30 ns das Verfestigen

des Siliziums begannen. Beim ultra-schnellen Schmelzen sind mehr als 10 % der Valenzelektronen des involvierten Siliziumvolumens angeregt [74]. Dadurch wird der Siliziumkristall instabil gegenüber Schubspannungen und verhält sich so wie eine Flüssigkeit. Das ultra-schnelle Schmelzen tritt allerdings nur bei intensiver fs-Laserbestrahlung auf [74]. Im Gegensatz zum ultra-schnellen Schmelzen wird beim thermischen Schmelzen die Energie des hochangeregten Elektronen-Loch-Plasmas im Pikosekundenbereich durch Stöße (Elektronen- bzw. Loch-Phonon-Wechselwirkung) an das Siliziumkristallgitter weitergegeben. Somit heizt der Siliziumkristall auf und schmilzt. Die dafür notwendige Fluenz wird in der Literatur als Schmelzschwelle $F_{th_Schmelz}$ bezeichnet. Werden höhere Fluenzen verwendet, die den Siliziumkristall über die Verdampfungstemperatur erhitzen, setzt die Ablation ein – die sogenannte Ablationsschwelle $F_{th_Ablation}$ wird dabei überschritten. Für Fluenzen zwischen $F_{th_Schmelz}$ und $F_{th_Ablation}$ wird das involvierte, stark überhitzte Siliziumvolumen in das thermodynamisch-instabile Zwei-Phasen-Gebiet überführt, in dem Flüssigkeit und Gas koexistieren [71; 75]. Mit Hilfe der Time-of-flight-mass-Spektroskopie konnte dabei festgestellt werden, dass in diesem Zwei-Phasen-Gebiet kleine Cluster von Ionen sublimiert werden [68]. Dieses Phänomen liefert allerdings keinen signifikanten Beitrag zur Ablation. Oberhalb der Ablationsschwelle werden in der Literatur thermische Mechanismen als dominante Kraft für die Ablation von Halbleitern angesehen [76]. In der Nähe der Ablationsschwelle führt der Energieübertrag von den Elektronen zum Kristall zu einer plötzlichen thermischen Expansion. Dies produziert eine Verdünnungswelle, die in das Material hineinläuft und so die Nukleation von stabilen Lücken im Kristall durch Ansammlung von Kristallfehlstellen erleichtert [76]. Die Lücken verschmelzen miteinander und bilden einige 10 nm unterhalb der Oberfläche eine Region mit geringer Dichte aus, die den Auswurf einer flüssigkeitsähnlichen Schicht von der Oberfläche erlaubt [64; 70; 76]. Für höhere Fluenzen ($> 2,5 F_{th_Ablation}$) zeigen Time-of-flight-mass-Spektroskopieuntersuchungen, dass die Ablation in zwei Schritten abläuft: Anfänglich werden schnelle „suprathermische“ Ionen⁵ ($\sim 10^5$ m/s) von der Oberfläche ausgeworfen, die von den langsamen thermischen Bestandteilen des Ablationsplasmas ($\sim 10^4$ m/s) gefolgt werden [68]. Das Ablationsplasma nimmt dadurch die Gestalt eines zwei-Phasen-Fluides an, in dem flüssige Tropfen miteinander verschmelzen und in einem Dampf aus Ionen auseinandergetrieben werden [71]. Dieses Fluenzeregime wird mit einem Anstieg des Materialabtrages begleitet [77].

Die nicht-ablatierten, nur geschmolzenen Gebiete verfestigen sich anschließend. Die in der Dissertation von Bialkowski [74] angegebenen Zeiten gelten grundsätzlich nur für intensive ultra-kurze Laserpulse. Für längere Pulse ($\tau_p \approx$ ns) muss innerhalb der Pulsdauer erst die Energie absorbiert werden, die zum Überschreiten der Ablationsschwelle führt. Sollte schon vor Ende des längeren Pulses diese Schwelle überschritten sein, beginnt die Ablation und der restliche Laserpuls

⁵ Das sind die weiter oben angedeuteten Cluster

wechselwirkt mit dem ablatierten Material. Somit wird der Laserpuls gestreut und defokussiert. Der Energieeintrag wird dann ineffizient. Zudem werden Bereiche der Probe durch den Laser beeinflusst, die nicht bestrahlt werden sollten.

3.3.2 Dielektrika

Wie auch für Halbleiter entsteht für Dielektrika durch die im vorhergehenden Abschnitt 3.2 beschriebenen Absorptionsmechanismen bei ausreichend intensiver Laserstrahlung ein hochangeregtes Elektronen-Loch-Plasma. Allerdings wird für Dielektrika, anders als für Halbleiter, die Ablationsschwelle nach Erreichen einer kritischen Leitungsbandelektronenkonzentration n_{th} überschritten [25]. Um dieser Konzentration n_{th} eine Schwellintensität I_{th} zuzuordnen, muss die Generationsrate von Leitungsbandelektronen bekannt sein. In Anlehnung an Krüger et al. [78] kann die laserinduzierte Generation von Leitungsbandelektronen in Dielektrika durch die Ratengleichung

$$\frac{dn(t)}{dt} = \beta_{(1)}I + \sum_{k>1} \beta_{(k)}I^k + \gamma In(t) - \rho n^2(t) - \delta n(t) \quad \text{Gl. 14}$$

mit der Leitungsbandelektronenkonzentration $n(t)$ und der in das Volumenelement einfallenden Laserintensität I beschrieben werden. Dabei steht der erste Term auf der rechten Seite für die Erzeugung von Leitungsbandelektronen durch lineare Absorption. Der zweite Term repräsentiert den Beitrag der Mehrphotonenabsorption zur Erzeugung der Leitungsbandelektronen. In diesen beiden Fällen ist $\beta_{(k)}$ proportional zum k -Photonen-Absorptionsquerschnitt. Der dritte Term berücksichtigt die Generation von Leitungsbandelektronen durch Lawinenionisation. Dabei ist γ die Anregungswahrscheinlichkeit. Die letzten beiden Terme beschreiben die Elektronenverluste durch Rekombination und Diffusion mit den Parametern ρ für die Elektronen-Loch-Rekombination und δ für die Elektronendiffusion.

In der Vergangenheit wurde die Ablationsschwelle vieler dielektrischen Materialien untersucht [25–27; 79]. So hat Bloembergen [25] 1974 für den Pulsdauerbereich $1 \text{ ps} \leq \tau_p \leq 10 \text{ ns}$ die Abhängigkeit von $I_{th}(\tau_p)$ aus Ablationsdaten für Alkalihalogenidkristalle analysiert. Damals wurde die These aufgestellt, dass die Lawinenionisation der entscheidende Absorptionsmechanismus für die Ablation von Dielektrika im Pulsdauerbereich $1 \text{ ps} \leq \tau_p \leq 10 \text{ ns}$ ist. Die Mehrphotonenabsorption wäre erst im Pulsdauerbereich $\tau_p < 100 \text{ fs}$ der dominierende Absorptionsmechanismus [79].

Auf der Grundlage der Arbeit von Bloembergen [25] wurde 1995 von Niemz [80] ein einfaches Modell für die Ablation von defektfreien Dielektrika mit großer Bandlücke vorgestellt, das Gleichung Gl. 14 vereinfacht. In diesem Modell werden nur die Lawinenionisation, die Elektronen-Loch-Rekombination und die Elektronendiffusion berücksichtigt. Das zeitliche Verhalten der Konzentration der freien Elektronen im Leitungsband $n(t)$ kann danach mit der Ratengleichung

$$\frac{dn(t)}{dt} = \gamma I(t)n(t) - \rho n^2(t) - \delta n(t) \quad \text{Gl. 15}$$

beschrieben werden. Als Vereinfachung wird für die Intensität

$$I(t) = \begin{cases} I & \text{für } t \leq \tau_p \\ 0 & \text{für } t > \tau_p \end{cases} \quad \text{Gl. 16}$$

angenommen. Die Lösung der Ratengleichung Gl. 15 ergibt für die Schwellintensität $I_{th}(\tau_p)$ [80]

$$I_{th}(\tau) = \frac{1}{\gamma} \left(\frac{s}{2\tau_p} + \frac{1}{\tau_D} + \sqrt{\left(\frac{s}{2\tau_p} \right)^2 + \frac{1}{2\tau_p\tau_R}} \right). \quad \text{Gl. 17}$$

Dabei wurde die Schwellbedingung aus der Arbeit von Bloembergen [25]

$$s = \ln \left(\frac{n_{th}}{n_0} \right), \quad \text{Gl. 18}$$

verwendet. n_0 steht dabei für die Leitungsbandelektronenkonzentration vor der Bestrahlung des Materials mit dem Laserpuls. Zusätzlich wurden die Parameter für die Elektronen-Loch-Rekombination ρ und für die Elektronendiffusion δ wie in der Arbeit von Niemz [80] in

$$\rho = \frac{1}{n_{th}\tau_R} \quad \text{und} \quad \delta = \frac{1}{\tau_D} \quad \text{Gl. 19}$$

umgeformt. Hierbei ist τ_R die Lebensdauer der angeregten Elektronen im Leitungsband, bevor sie durch Rekombination in das Valenzband zurückgelangen. Niemz [80] sowie Krüger et al. [78] schätzten diese Lebensdauer fälschlicherweise mit $\tau_R \approx 1$ fs aus der Arbeit von Bloembergen [25] ab. Bloembergen gab den Zeitwert von 1 fs allerdings als Kollisionszeit von hochangeregten Elektronen an, die zur Verfügung steht, um ein Valenzbandelektron durch Elektronenstoß anzuregen. Sollte in dieser Zeit kein Valenzelektron angeregt worden sein, verliert das hochangeregte Leitungsbandelektron einen Teil seiner Energie durch Wechselwirkung mit dem Gitter unter Erzeugung von akustischen Phononen [25]. Das Elektron rekombiniert dabei jedoch nicht und kann durch weitere Photonen wieder weiter im Leitungsband angeregt werden. Dieser Sachverhalt hat daher einen Einfluss auf die Anregungswahrscheinlichkeit γ , die dadurch reduziert wird, und nicht auf die Lebensdauer τ_R . Aus diesem Grund muss die Lebensdauer der hochangeregten Leitungsbandelektronen von dem Wert, den Niemz [80] abgeschätzt hat, abweichen. In Anlehnung an den Hochanregungsfall bei Halbleitern, bei dem die Auger-Rekombination [81; 82] dominiert und die Ladungsträgerlebensdauer umgekehrt proportional zum Quadrat der Leitungsbandelektronenkonzentration ist ($\tau_A \sim n^{-2}$), kann der Wert von τ_R mit 10 fs abgeschätzt werden.

Neben der Lebensdauer τ_R wurde in Gleichung Gl. 19 noch die Diffusionszeit τ_D eingeführt. Sie gibt die Zeit an, die die Elektronen benötigen, um aus dem Hochanregungsbereich heraus zu diffundieren [25]. Sie stehen so für die Lawinenionisation nicht mehr zur Verfügung. Niemz [80] postuliert, dass diese Diffusionszeit im Bereich der Plasmalebensdauer liegt und schätzt daher τ_D mit 500 ps [83] ab. Mit den angeführten Werten für τ_R und τ_D sowie mit $s = \ln \left(\frac{n_{th}}{n_0} \right) = 25$ [26] kann I_{th} berechnet werden. Die Lösung zeigt Abbildung 6. Zusätzlich sind in Abbildung 6 die Rekombinations- und Diffusionsanteile von Gleichung Gl. 17 dargestellt. So ist leicht erkennbar, in welchem Pulsdauerbereich die Rekombination bzw. die Diffusion den Verlauf der Funktion $I_{th}(\tau_p)$ dominiert. Die Abhängigkeit der Schwellintensität von der Pulsdauer ist so:

$$\begin{aligned} I_{th} &\sim \text{konst.} \quad \text{für } \tau_p > 300 \mu\text{s} \quad (\text{Diffusion dominiert}), \\ I_{th} &\sim \tau_p^{-0,5} \quad \text{für } 7 \text{ ps} < \tau_p < 5 \mu\text{s} \quad (\text{Rekombination dominiert}) \quad \text{und} \\ I_{th} &\sim \tau_p^{-1} \quad \text{für } \tau_p < 100 \text{ fs} \quad (\text{Vernachlässigung der Verluste}). \end{aligned} \quad \text{Gl. 20}$$

Allerdings zeigten Stuart et al. [27] und Lenzer et al. [79], dass im Pulsdauerbereich $\tau_p < 100$ fs die Mehrphotonenabsorption dominiert. Somit weicht der reale Verlauf $I_{th}(\tau_p)$ von dem hier gezeigten Verlauf ab. Im Übergangsbereich von 100 fs bis 7 ps wird die Saatelektronenkonzentration für die Lawinenionisation durch die Mehrphotonenabsorption erhöht [23]. So sollte dort der reale Verlauf von $I_{th}(\tau_p)$ ebenfalls von dem hier gezeigten Verlauf abweichen.

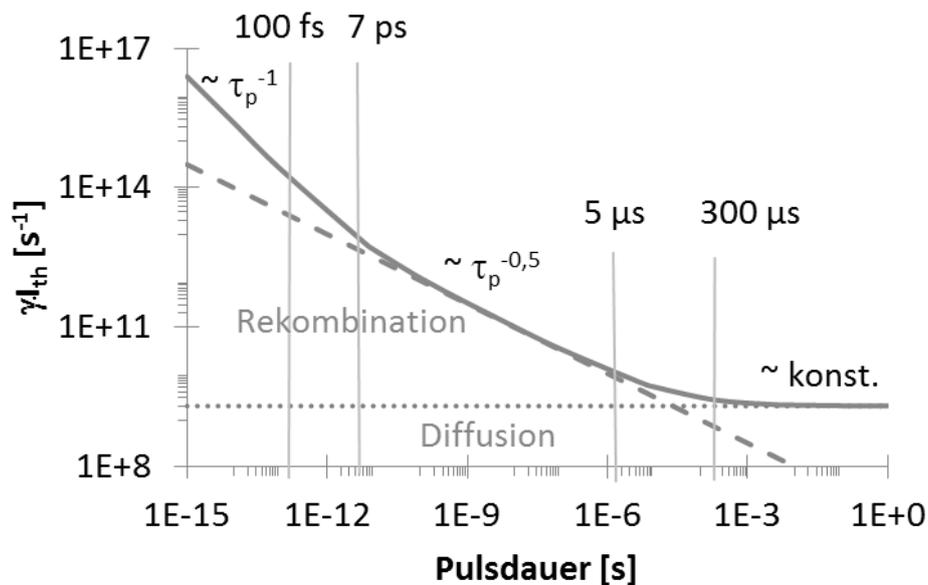


Abbildung 6: Abhängigkeit der Schwellintensität von der Pulsdauer nach Gl. 17

Nachdem die kritische Leitungsbandkonzentration n_{th} in Dielektrika überschritten ist, beginnt die Ablation des Materials. Für die Erklärung der Ablation von dielektrischen Festkörpern mit ultrakurzen Laserpulsen wurde in der Literatur ein Mechanismus namens Coulomb-Explosion vorgeschlagen [84; 85]. Für die Coulomb-Explosion wird die Energie des eingestrahlten Laserpulses an die oberflächennahen Elektronen abgegeben. Diese Elektronen werden aus dem Material herausbeschleunigt und hinterlassen eine Region mit positiv geladenen Ionen. In dielektrischen Festkörpern ist die Mobilität von freien Ladungsträgern gering. Daher haben Elektronen aus dem angrenzenden Material nicht genügend Zeit, um in die elektronenverarmte Region zu wandern, bevor das hochgeladene Material aufgrund der abstoßenden Coulombkraft nach außen hin explodiert [84; 85]. In Halbleitern und Metallen ist ein Materialabtrag durch die Coulomb-Explosion ausgeschlossen, da der Ladungsträgertransport schnell genug ist, um die Verarmungszone zu neutralisieren [86]. An dieser Stelle muss allerdings festgehalten werden, dass die Coulomb-Explosion nur für die Beschreibung der Ablation in der Nähe der Ablationsschwelle geeignet ist. Für Fluenzen, die die Ablationsschwelle weit überschreiten, muss die Ablation mit klassischen thermischen Mechanismen beschrieben werden [84]. Dabei werden Phononen durch die hochangeregten Elektronen angeregt. Das führt zu einer Erwärmung des involvierten Materials bis zu einem Materialabtrag, wenn die erzeugte Temperatur die Verdampfungstemperatur überschreitet [87].

3.4 Ablationsmechanismen von dielektrischen Schichten

Nachdem in den vorhergehenden Abschnitten gezeigt wurde, wie die Absorption von Laserphotonen in Halbleitern und Dielektrika abläuft, sollen nun die Konsequenzen für die Ablation von dielektrischen Schichten beschrieben werden.

Für die Ablation von dielektrischen Schichten auf Silizium sind grundsätzlich zwei Szenarien möglich, die vom Ort des Laserenergieeintrages abhängen: Zum einen die *indirekte Ablation*, bei der die Laserenergie ausschließlich im Silizium eingetragen wird und zum anderen die *direkte Ablation*, bei der die Laserenergie ausschließlich in der dielektrischen Schicht deponiert wird. In Abbildung 7 sind die Ablationsmechanismen, indirekte und direkte Ablation, für einen ultra-kurzen Laserpulsenergieeintrag dargestellt. Die indirekte Ablation läuft generell so wie die Ablation von Silizium ab, die in Abschnitt 3.3 beschrieben wurde. Es wird im Silizium ein hochangeregtes Elektronen-Loch Plasma erzeugt, wodurch ein zwei-Phasen-Fluid entsteht. Durch das expandierende zwei-Phasen-Fluid wird die dielektrische Schicht nach oben hin abgesprengt. Somit werden Bruchstücke der Schicht rund um den Ablationskrater verstreut. Die hier in Analogie zur Siliziumablation aufgeführte Erklärung für die indirekte Ablation wurde für Siliziumoxidschichten von zwei unabhängigen Gruppen [33; 88] mit Hilfe der zeitaufgelösten Mikroskopie bereits bestätigt.

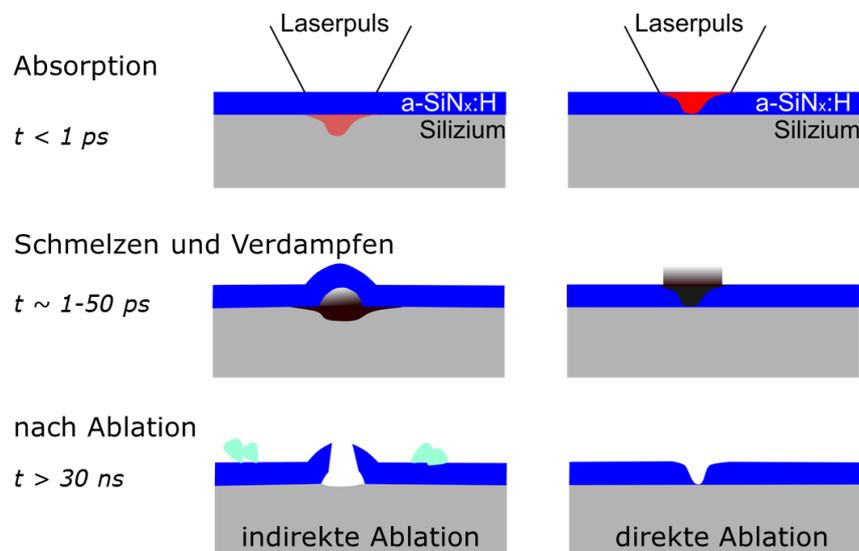


Abbildung 7: Ablationsmechanismen für eine dünne dielektrische Schicht von Silizium

Im Gegensatz zur indirekten Ablation muss für die direkte Ablation der Energieeintrag des Laserpulses in der dielektrischen Schicht erfolgen. Diese Bedingung ist nicht ohne weiteres realisierbar, da das unterliegende Silizium im gesamten Spektralbereich stets einen höheren linearen Absorptionskoeffizienten als die dielektrische Schicht aufweist und die Eindringtiefe der Laserstrahlung in die dünne Schicht stets wesentlich größer als die Schichtdicke ist. Somit kann der direkte Energieeintrag in die dielektrische Schicht nur dadurch erfolgen, wenn die Eindringtiefe des Laserlichts in der dielektrischen Schicht geringer als deren Schichtdicke ist, was durch nichtlineare Absorptionsmechanismen ermöglicht wird. Nach dem Energieeintrag findet dann die Ablation statt. Bisher wurde in der Literatur die direkte Ablation von dünnen dielektrischen Schichten auf Silizium noch nicht beschrieben. Eine erstmalig grundlegende Beschreibung der direkten Ablation von dielektrischen Schichten auf Silizium soll in dieser Arbeit in Kapitel 5 am Beispiel von

Siliziumnitrideinzelschichten erarbeitet werden. Dort werden auch die Ergebnisse der zeitaufgelösten Mikroskopie vorgestellt. Der dafür verwendete Aufbau wird in Abschnitt 4.2.2 näher beschrieben. Er ähnelt dem, den die Gruppe von der Linde für die Ablationsuntersuchungen von Silizium verwendet hat.

3.5 Simulation von Laserkratern

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie die Reflexionsänderungen (Farbänderungen) von Laserkratern infolge der direkten bzw. der indirekten Ablation simuliert werden können. Dafür wird erst der spektrale Reflexionsgrad für ein gegebenes Mehrschichtsystem berechnet. Anschließend wird dieser spektrale Reflexionsgrad in die entsprechende Farbe im computergrafiktypischen RGB-Wertesystem konvertiert. Das zu modellierende Mehrschichtsystem besteht aus einer halbusendlich dicken Luft-Schicht, einer bis zu 150 Nanometer dicken Siliziumnitrid- (SiN_x) und einer halbusendlich dicken kristallinen Silizium-Schicht (siehe Abbildung 8). Hierbei wird mit dem Transfermatrixformalismus [89] der spektrale Reflexionsgrad berechnet. Danach werden die spektralen Reflexionsgrade mit den CIE-genormten Empfindlichkeitskurven [90] der drei Farbrezeptoren rot, grün und blau des menschlichen Auges gefaltet. Anschließend werden Kraterprofile für die indirekte, die partiell-indirekte und die direkte Ablation simuliert.

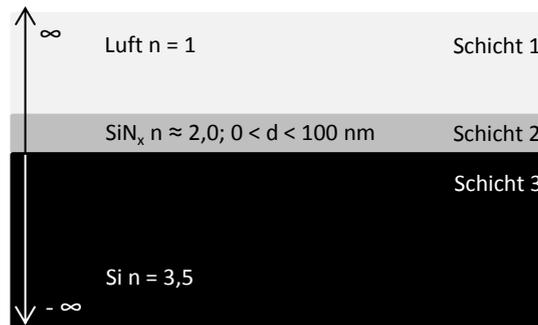


Abbildung 8: Schichtsystem

3.5.1 Bestimmung des spektralen Reflexionsgrades

Für die Berechnung des spektralen Reflexionsgrades einer Grenzfläche von der Schicht i in die Schicht k werden die Fresnel'schen Formeln [89] für den Reflexionskoeffizienten von senkrecht und parallel polarisiertem Licht verwendet. Es gilt

$$r_{s\ i,k} = \frac{n_i^* \cos \alpha_i - n_k^* \cos \alpha_k}{n_i^* \cos \alpha_i + n_k^* \cos \alpha_k} \quad r_{p\ i,k} = \frac{n_k^* \cos \alpha_i - n_i^* \cos \alpha_k}{n_k^* \cos \alpha_i + n_i^* \cos \alpha_k} \quad \text{Gl. 21}$$

$$t_{s\ i,k} = \frac{2n_i^* \cos \alpha_i}{n_i^* \cos \alpha_i + n_k^* \cos \alpha_k} \quad t_{p\ i,k} = \frac{2n_i^* \cos \alpha_k}{n_k^* \cos \alpha_i + n_i^* \cos \alpha_k} \quad \text{Gl. 22}$$

Dabei ist n^* der komplexe Brechungsindex $n^* = n + j\kappa$ mit dem realen Brechungsindex n und dem Absorptionskoeffizienten κ . Beide Komponenten des Brechungsindex n und κ sind Funktionen der

Lichtwellenlänge λ . Mit der Beziehung $\cos^2 x + \sin^2 x = 1$ und dem Snelliusschen Brechungsgesetz

$$\frac{\sin \alpha_i}{\sin \alpha_k} = \frac{n_k^*}{n_i^*} \text{ folgt}$$

$$r_{a i,k} = \frac{\frac{n_b^{*2}}{n_i^{*2}} \sqrt{\frac{n_i^{*2} - n_i^{*2} \sin^2 \alpha_i}{n_k^{*2} - n_i^{*2} \sin^2 \alpha_i}} - 1}{\frac{n_b^{*2}}{n_i^{*2}} \sqrt{\frac{n_i^{*2} - n_i^{*2} \sin^2 \alpha_i}{n_k^{*2} - n_i^{*2} \sin^2 \alpha_i}} + 1} \quad \text{Gl. 23}$$

wenn a = s dann b = i; wenn a = p dann b = k

Für die Berechnung des gesamten spektralen Reflexionsgrades eines Mehrschichtsystems ist der Transfermatrixformalismus geeignet. Dafür müssen die Übergangsmatrizen für die einzelnen Grenzflächen mit

$$\mathbf{I}_{a i,k} = \frac{1}{t_{a i,k}} \begin{pmatrix} 1 & r_{a i,k} \\ r_{a i,k} & 1 \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 24}$$

berechnet werden. Dabei ist a gleich s oder p. Zusätzlich werden die Ausbreitungsmatrizen innerhalb der einzelnen Schichten durch

$$\mathbf{L}_i = \begin{pmatrix} e^{j \frac{n_i^*}{\lambda} \sqrt{1 - \sin^2 \alpha_i} d_i} & 0 \\ 0 & e^{-j \frac{n_i^*}{\lambda} \sqrt{1 - \sin^2 \alpha_i} d_i} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 25}$$

gegeben. In den Ausbreitungsmatrizen werden die Brechung und Absorption der jeweiligen Schichten berücksichtigt.

Die Transfermatrix wird schließlich als Matrixmultiplikation der Übergangsmatrizen und Ausbreitungsmatrizen berechnet. Für das konkrete Mehrschichtsystem, entsprechend Abbildung 8, ergibt sich

$$\mathbf{S}_a = \mathbf{I}_{a 0,1} \mathbf{L}_1 \mathbf{I}_{a 1,2} \mathbf{L}_2 \mathbf{I}_{a 2,3} \quad \text{Gl. 26}$$

Der spektrale Reflexionsgrad $R_a(\lambda)$ ergibt sich anschließend aus dem Betragsquadrat der Division der Matrixelemente $S_{a 21}$ und $S_{a 11}$

$$R_a(\lambda) = \left| \frac{S_{a 21}}{S_{a 11}} \right|^2 \quad \text{Gl. 27}$$

Ein simulierter Reflexionsgradverlauf in Abhängigkeit von der Wellenlänge ist in Abbildung 9 für ein Schichtsystem aus Luft / SiN_x (n = 2,1; d = 100 nm) / c-Si auf einer planen Oberfläche dargestellt.

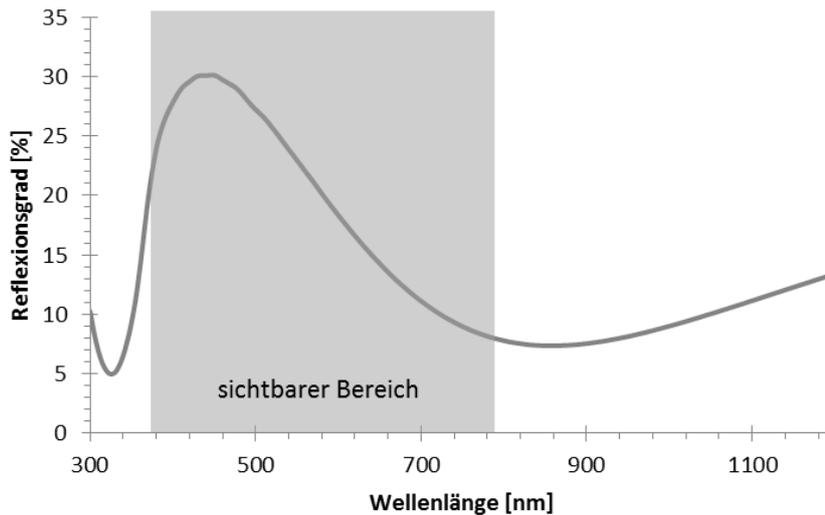


Abbildung 9: Simulierter Reflexionsgradverlauf in Abhängigkeit von der Wellenlänge für ein Schichtsystem aus Luft / SiN_x ($n = 2,1$; $d = 100 \text{ nm}$) / c-Si

3.5.2 Farbkonvertierung des Reflexionsgrades

Um aus den spektralen Reflexionsgraden des sichtbaren Bereichs von 380 nm bis 780 nm entsprechende Farbe im computergrafiktypischen RGB-Wertesystem zu ermitteln, müssen die spektralen Reflexionsgrade mit den CIE-genormten Empfindlichkeitskurven der drei Farbrezeptoren rot: $x(\lambda)$, grün: $y(\lambda)$ und blau: $z(\lambda)$ des menschlichen Auges gefaltet werden. Die Empfindlichkeitskurven sind in Abbildung 10 dargestellt.

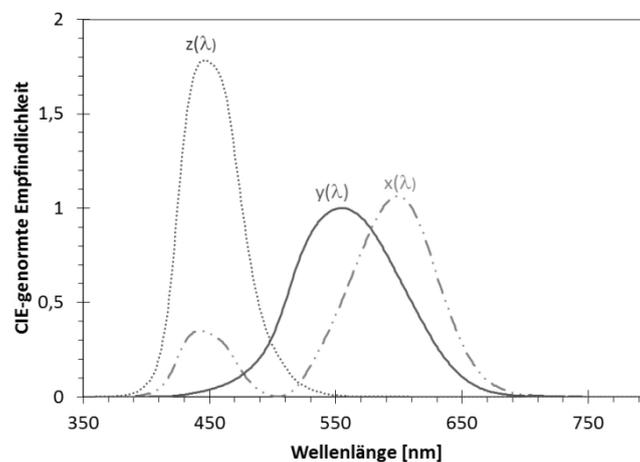


Abbildung 10: CIE-genormte Empfindlichkeitskurven des menschlichen Auges gemäß ISO 11664-3:2012 [90]

Aus der Faltung von spektralen Reflexionsgrad und den Empfindlichkeitskurven ergeben sich die Primärvalenzen X,Y und Z:

$$\begin{aligned}
 X &= \int_{380}^{780} R_a(\lambda) x(\lambda) d\lambda \\
 Y &= \int_{380}^{780} R_a(\lambda) y(\lambda) d\lambda \\
 Z &= \int_{380}^{780} R_a(\lambda) z(\lambda) d\lambda
 \end{aligned}
 \tag{Gl. 28}$$

Anschließend werden aus den Primärvalenzen in Anlehnung an Fairman et al. [91] mit

$$\begin{pmatrix} R \\ G \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 6,028 & -2,286 & -1,193 \\ -1,314 & 3,636 & 0,226 \\ 0,013 & -0,036 & 2,573 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}
 \tag{Gl. 29}$$

die RGB-Werte für einen 2°-Beobachter berechnet. 2°-Beobachter bedeutet hierbei, dass der Beobachter auf eine Fläche mit einem Sichtfeld von 2° mittig zur Hauptblickrichtung blickt. Die RGB-Werte sind so definiert, dass sie nur Werte im Bereich von 0 bis 255 annehmen. Diese Berechnung wird nun für alle relevanten Schichtdicken durchgeführt. Anschließend wird eine Kraterprofilfunktion (z.B. eine Gauß-Funktion für eine direkte Ablation) vorgeben und das Kraterprofil ausgegeben. Der zugehörige Programmablaufplan ist in Abbildung 11 dargestellt.

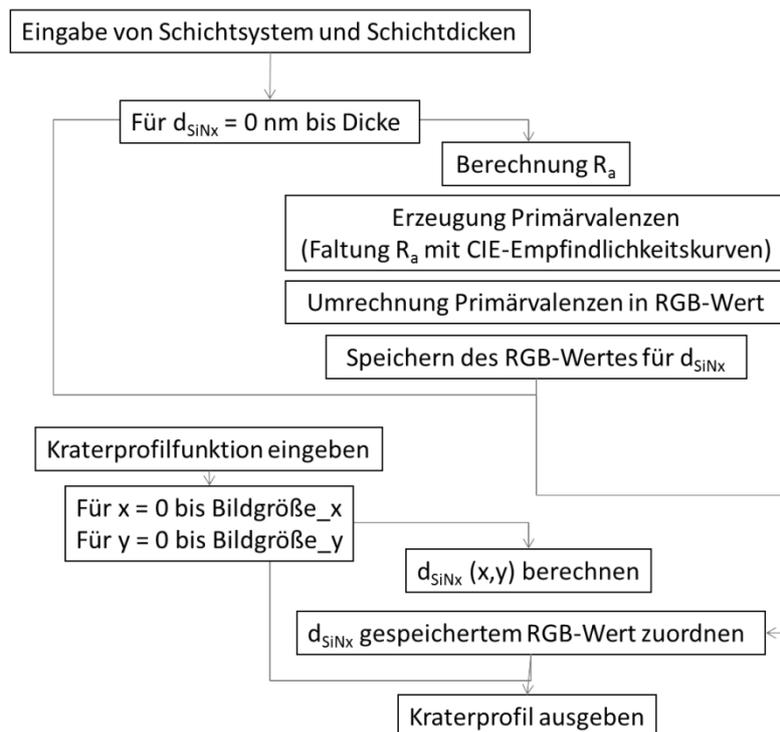


Abbildung 11: Programmablaufplan

Abbildung 12 zeigt simulierte Kraterprofile für die direkte und die indirekte Ablation mit der jeweils zugehörigen Kraterprofilfunktion. Bei der direkten Ablation entsteht ein Farbverlauf, der zum Zentrum die Farbe des Siliziums annimmt. In der Simulation wurde angenommen, dass sich die chemische Zusammensetzung der SiN_x-Schicht durch die Ablation nicht ändert. Bei der indirekten Ablation hingegen ist im ablatierten Gebiet nur die Farbe des Siliziums zu sehen.

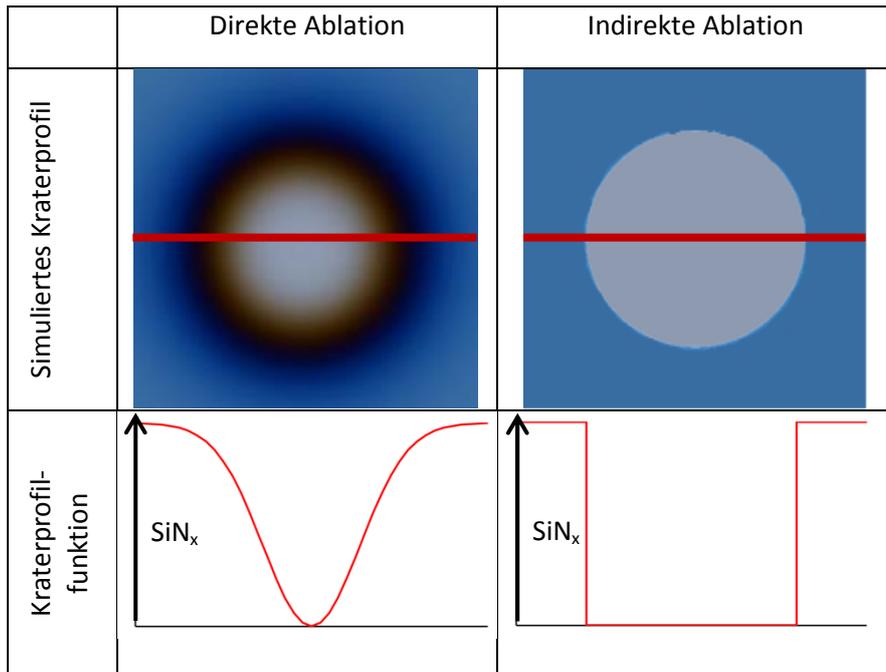


Abbildung 12: Simulierte Kraterprofile für direkte und indirekte Ablation mit zugehöriger Kraterprofilfunktion entlang der roten Linie im Kraterprofilbild für SiN_x -Schicht mit $n=1,9$

3.6 Unterschied zwischen planer und texturierter Oberfläche

Die Ablation an texturierten Oberflächen ist nach Abschnitt 2.3 ein wichtiger Untersuchungsgegenstand. Um die Vorderseitenmetallisierung von kristallinen Silizium-Solarzellen mit Hilfe der nasschemischen Metallabscheidung zu realisieren, muss die dielektrische SiN_x -Antireflexionsschicht an den späteren Metallkontaktflächen von einer texturierten Siliziumoberfläche ablatiert werden. Dabei erweisen sich die Pyramiden der Textur als großes Hindernis für eine schädigungsfreie Ablation [9; 92; 93]. Durch Reflexion an gegenüberliegenden Pyramidenflächen tritt Interferenz auf. Dieser Sachverhalt ist schematisch in Abbildung 13 a) dargestellt. Aufgrund der Interferenz befinden sich neben Bereichen mit hoher Intensität Bereiche mit niedriger Intensität. Im Fall der indirekten Ablation liegen somit Bereiche, in denen das Silizium schmilzt und verdampft und Bereiche in denen das Silizium nur erwärmt wird, sehr nah bei einander. Als Folge des Schmelzens wird die Oberfläche, in dem Fall die Form der Pyramiden, verändert, in dem eine Lamellenform ausgebildet wird. Diese Lamellenform wird in der Literatur auch als Rippel-Nanostrukturen [94–96] bezeichnet. An den Pyramidenspitzen und –flanken ist die Intensitätsüberhöhung durch die Brechung, wie sie in Abbildung 13 b) zu sehen ist, so hoch, dass dort ein großes Siliziumvolumen geschmolzen wird. Dadurch werden die Pyramidenspitzen und –flanken abgerundet [10; 97].

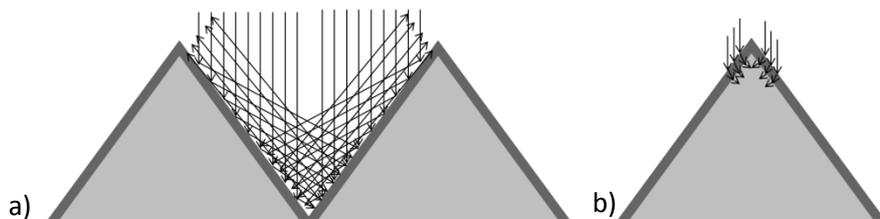


Abbildung 13: Laserstrahlengänge an Pyramiden der Textur durch a) Interferenz; b) Brechung

Die Pyramidenspitzen und –flanken werden dabei allerdings nicht nur abgerundet. Nach Hermann et al. [9] bilden sich dort hohe Kristalldefektdichten, wie sie in Abbildung 14 (entnommen aus der Arbeit von Hermann et al. [9]) zu sehen sind. Die Defekte reichen vertikal bis 1 μm tief in das Silizium hinein. Diese laserinduzierten Kristallschäden sind rekombinationsaktiv und beeinflussen die Solarzellkennndaten negativ. Als Erklärung für die laserinduzierte Kristalldefektentstehung geben Hermann et al. [9] an, dass die Rekristallisierungsgeschwindigkeit in $\{111\}$ -Kristallorientierung langsamer als in $\{100\}$ -Kristallorientierung ist. Dabei muss beachtet werden, dass die Pyramidenoberflächen aufgrund des Texturierungsprozesses in Kaliumhydroxid/Isopropanol eine $\{111\}$ -Kristallorientierung aufweisen. An planen, $\{100\}$ -orientierten Oberflächen detektierten Hermann et al. [9] keine Kristalldefekte.

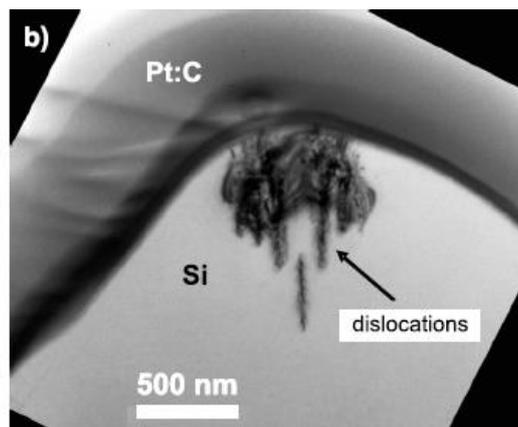


Abbildung 14: TEM-Aufnahme einer Pyramidenspitze nach VIS ps-Laserbestrahlung ($\lambda = 532 \text{ nm}$; $\tau_p = 10 \text{ ps}$); entnommen aus der Arbeit von Hermann et al. [9]

Für den Fall der direkten Ablation von dielektrischen Schichten an texturierten Oberflächen und deren Einfluss auf die laserinduzierte Kristallschädigung im Silizium gibt es bisher noch keine Untersuchungen. Eine erstmalig grundlegende Beschreibung der direkten Ablation von dielektrischen Schichten an texturierten Oberflächen soll in dieser Arbeit in Abschnitt 5.6 am Beispiel von Siliziumnitrideinzelschichten erarbeitet werden.

4 Experimentelles Vorgehen

4.1 Verwendete Proben

Um die grundlegenden Ablationsmechanismen zu untersuchen, werden in Kapitel 5 fünf verschiedene SiN_x -Schichten mit einem Ultra-Kurzpuls-Laser punktwise mit einzelnen Laserpulsen ablatiert. Dieser Laser wird in Abschnitt 4.2.2 vorgestellt. Bei den SiN_x -Schichten werden der Brechungsindex im Bereich von 1,9 bis 2,4 und der Wasserstoffgehalt im Bereich von $1,2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ bis $2,5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ variiert. Als Proben werden 0,5 - 3 $\Omega \text{ cm}$ Bor-dotierte (p-typ, $N_{\text{Bor}} \approx 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) Czochralski (Cz)-Siliziumwafer sowie polierte 5-10 $\Omega \text{ cm}$ Phosphor-dotierte (n-typ, $N_{\text{Phosphor}} \approx 8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) Floatzone (Fz)-Siliziumwafer benutzt. Die Kristallorientierung beträgt jeweils $\{100\}$. Um den Einfluss der Siliziumdotierung auf das Ablationsverhalten zu untersuchen, werden in Abschnitt 5.3.3 zusätzlich Proben mit unterschiedlicher Dotierung des Siliziums verwendet. Neben der Bor-Basisdotierung werden Proben verwendet, die im ersten Fall eine hoch Phosphor-dotierte Siliziumschicht (n^{++} -Silizium; $N_{\text{Phosphor}} \approx 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; $d = 300 \text{ nm}$) und im zweiten Fall eine hoch Bor-dotierte Siliziumschicht (p^{++} -Silizium; $N_{\text{Bor}} \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$; $d = 1 \mu\text{m}$) zwischen Bor-dotierter Basis und SiN_x -Schicht aufweisen. Die Cz-Wafer erhalten eine Sägeschadenätze in Kaliumhydroxid. Anschließend werden alle Proben RCA⁶-gereinigt und danach beidseitig mit SiN_x im PECVD-Verfahren mit einer Roth und Rau SiNA[®] beschichtet. Die verwendeten Prozessgase waren dabei Silan SiH_4 und Ammoniak NH_3 . Die Zielschichtdicke beträgt dabei 100 nm. Die Probenstruktur nach Laserbestrahlung mit Einzellaserpulsen an Luftatmosphäre ist in Abbildung 15 dargestellt. Dieser Probenaufbau wird neben den Ablationsuntersuchungen auch dafür verwendet, um die laserinduzierte Schädigung mit Hilfe der Bestimmung der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit zu untersuchen. Um über diese Untersuchungen hinaus den Einfluss der Siliziumtopografie auf das Ablationsverhalten zu analysieren, werden in den Abschnitten 5.6 und 5.7 zusätzlich Proben mit einer KOH/IPA-Textur verwendet. In Abschnitt 5.7 werden zudem alle in Abschnitt 4.2.2 vorgestellten Laser verwendet, um den Einfluss von Pulsdauer und Wellenlänge auf das Ablationsverhalten an texturierten Oberflächen mit n^{++} -Siliziumschicht zu studieren. Die letztgenannte Teststruktur beinhaltet die wichtigsten Bestandteile, die für die Untersuchung der Ablation einer SiN_x -Antireflexionsschicht für die Etablierung von Nickel/Kupfer/Zinn-Kontakten (Vgl. Abschnitt 2.3) notwendig sind. Einige der planen bzw. der texturierten Proben mit n^{++} -Siliziumschicht erhalten einen Aluminiumrückseitenkontakt und werden als SunsVoc-Proben verwendet, um die laserinduzierte Schädigung zu analysieren.

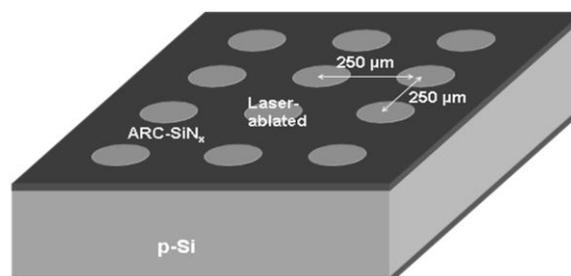


Abbildung 15: Probenstruktur

⁶ RCA: zweigliedriges Standardreinigungsverfahren zum Entfernen von metallischen und organischen Verunreinigungen auf der Siliziumoberfläche [98]

In Kapitel 6 sollen die Erkenntnisse aus Kapitel 5 auf die Ablation eines Mehrschichtsystems ausgeweitet werden. Dafür wird ein Schichtsystem aus einer Aluminiumoxidschicht (AlO_x -Schicht) und einer SiN_x -Schicht verwendet. Als Proben werden 0,5 - 3 Ω cm p-typ Cz-Siliziumwafer genutzt. Die Wafer erhalten eine Sägeschadenätze in Kaliumhydroxid und werden anschließend beidseitig im PECVD-Verfahren in einer Roth und Rau MAiA[®] mit AlO_x ($n = 1,6$; $d = 15$ nm) und SiN_x ($n = 2,09$; $d = 75$ nm) beschichtet. Die Probenstruktur ist ähnlich wie in Abbildung 15. Die Ablation des Mehrschichtsystems erfolgt wie oben mit einem Ultra-Kurzpuls laser punktwise mit einzelnen Laserpulsen. Diese Teststruktur beinhaltet die wichtigsten Komponenten einer PERC-Solarzelle (Vgl. Abschnitt 2.3) und dient somit für die grundlegenden Untersuchungen, um dieses Konzept zu realisieren.

In Kapitel 7 werden die Erkenntnisse aus den Kapiteln 5 und 6 in Zelldemonstratoren in Form des PERC-Konzeptes sowie von Nickel/Kupfer/Zinn-(Ni/Cu/Sn)-Kontakten angewendet. Als Proben werden dafür generell 0,5 - 2 Ω cm p-typ Cz-Siliziumwafer mit einer Dicke von 180 μm und einer Fläche von 156 x 156 mm^2 genutzt. Der Aufbau der Proben ist dabei ähnlich wie in Abschnitt 2.3: einseitige Textur sowie einseitiger 50 Ω/sq . Phosphoremitter (n^{++} -Siliziumschicht; $N_{\text{Phosphor}} \approx 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; $d = 300$ nm) und SiN_x -Antireflexionsschicht ($n = 2,09$; $d = 75$ nm). Die PERC-Proben besitzen auf der Rückseite eine $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ -Mehrschicht ($n_{\text{AlO}_x} = 1,6$; $d_{\text{AlO}_x} = 15$ nm; $n_{\text{SiN}_x} = 2,09$; $d_{\text{SiN}_x} = 100$ nm). Auf der Vorderseite der PERC-Proben befinden sich siebgedruckte Silberkontakte und auf der Rückseite eine ganzflächige siebgedruckte Aluminiumschicht. Als Referenz werden PERC-Proben mit einem Aluminiumfolien-*Laser-fired-Contact*-Verfahren, das in Abschnitt 4.3 vorgestellt wird, hergestellt. Die Rückseite der Ni/Cu/Sn-Proben besteht aus einer $\text{SiO}_x/\text{SiN}_x$ -Mehrschicht ($n_{\text{SiO}_x} = 1,4$; $d_{\text{SiO}_x} = 20$ nm; $n_{\text{SiN}_x} = 2,09$; $d_{\text{SiN}_x} = 75$ nm) und einem Rückseitenkontakt, der im Aluminiumfolien-*Laser-fired-Contact*-Verfahren hergestellt wird.

4.2 Verwendete Lasersysteme und Untersuchungsmethoden

4.2.1 Charakterisierung der dielektrischen Schichten

Spektrale Ellipsometrie

Mit Hilfe der spektralen Ellipsometrie [99] werden in der vorliegenden Arbeit die linearen Absorptionskoeffizienten sowie die Brechungsindizes und die Schichtdicken der dielektrischen Schichten an den polierten Fz-Proben bestimmt. Dafür wird ein Woollam T-Solar[™] im Wellenlängenbereich von 300 bis 1200 nm verwendet. Die Absorptionskoeffizienten und Brechungsindizes können mit dieser Methode jedoch nicht direkt gemessen werden. Stattdessen wird die Änderung des Polarisationszustandes eines an der Probe reflektierten Eingangsstrahls, bekannter Polarisation, gemessen. Mit Hilfe der in Abschnitt 3.5 vorgestellten Transfermatrix-Methode werden anschließend der lineare Absorptionskoeffizient sowie der Brechungsindex der dielektrischen Schicht für jede Wellenlänge so angepasst, dass die ellipsometrische Grundgleichung [99]

$$\rho = \frac{r_s}{r_p} = \tan \psi e^{i\Delta} \quad \text{Gl. 30}$$

mit den gemessenen ellipsometrischen Winkeln Ψ und Δ erfüllt wird. In dieser Gleichung gibt $\tan \Psi$ das Amplitudenverhältnis der p- und s-Polarisationen und Δ den Phasenunterschied beider Polarisationsrichtungen an. Zu Beginn der Datenanpassung muss über die eben vorgestellte Methode zusätzlich zum Absorptionskoeffizienten und zum Brechungsindex die Schichtdicke der dielektrischen Schicht für eine Wellenlänge bestimmt werden. Zur Anpassung des Absorptionskoeffizienten und des Brechungsindizes an die gemessenen ellipsometrischen Winkel wird in dieser Arbeit das Modell GenOsc (Gaussian Oscillator Equation) verwendet [100]. Aus den so ermittelten linearen Absorptionskoeffizienten $\beta_{(1)}$ wird anschließend über einen sogenannten Tauc-Plot die optische Bandlücke $E_{g,opt}$ ermittelt. Dafür wird die Beziehung

$$\sqrt{\beta_{(1)}(E)E} \sim (E - E_{g,opt}) \text{ mit } E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Gl. 31}$$

verwendet, die Tauc et al. [101] erarbeitet haben.

Fourier-Transformierte Infrarot Spektroskopie

An den polierten SiN_x beschichteten Fz-Proben werden neben der spektralen Ellipsometrie auch Messungen mit Hilfe der Fourier-Transformierten Infrarot Spektroskopie (FTIR) [102] durchgeführt, um die Wasserstoff-, Stickstoff- und Siliziumkonzentration zu bestimmen. Dafür wird in dieser Arbeit das Bruker Tensor 27 FTIR Spektrometer verwendet. Für die Auswertung der FTIR-Spektren wird die folgende Gleichung angewendet [103; 104]

$$[A - B] = \frac{1}{d \cdot \sigma_{A-B}} \int A_{A-B}(\nu) d\nu . \quad \text{Gl. 32}$$

Dabei ist $[A-B]$ die Bindungskonzentration (z.B. $[Si-H]$), d die Dicke der SiN_x -Schicht, σ_{A-B} der Einfangquerschnitt und A_{A-B} die Absorbanz. Für die Dicken der Schichten werden die ermittelten Schichtdicken aus der spektralen Ellipsometrie benutzt. Für die Berechnung der Einfangquerschnitte werden die folgenden Werte $\sigma_{Si-N} = 2,1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-2}$; $\sigma_{Si-H} = 7,4 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^{-2}$ und $\sigma_{N-H} = 5,3 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^{-2}$ genutzt [104]. Aus den Bindungskonzentrationen können anschließend die Konzentrationen für

$$\text{Wasserstoff } [H] = [Si - H] + [N - H] \text{ und} \quad \text{Gl. 33}$$

$$\text{Stickstoff } [N] = \frac{[Si - N] + [N - H]}{3}$$

bestimmt werden [104]. Für die Bestimmung der Siliziumkonzentration muss allerdings die empirische Gleichung von Dauwe [105] mit dem Brechungsindex n verwendet werden:

$$[Si] = \frac{n - 1,35}{0,74} [N]. \quad \text{Gl. 34}$$

4.2.2 Verwendete Lasersysteme und Charakterisierung der laserbestrahlten Bereiche

In der folgenden Tabelle 1 sind die technischen Daten der Lasersysteme aufgeführt, die in dieser Arbeit verwendet werden. Alle Lasersysteme verfügen über Galvanometer-Scanner, die zur Bewegung des Laserstrahls über die statisch positionierte Probe verwendet werden.

Tabelle 1: Technische Daten der verwendeten Lasersysteme

	UV-fs-Laser	fs-Laser	ps-Laser	ns-Laser	Faser-Laser
Wellenlänge λ	343 nm	1025 nm (IR) 513 nm (VIS)	1064 nm	1064 nm	1070 nm
Aktives Medium	Yb:KGW	Yb:KGW	Nd:YAG	Nd:YAG	Yb:Glas
Max. Leistung P_{av}	1,5 W	3,3 W (IR) 1,5 W (VIS)	0,4 W	20 W	75 W
Rep. Frequenz	1000 kHz	30 - 200 kHz	5 kHz	10 - 60 kHz	100 kHz
Pulsdauer τ_p	0,25 ps	0,3 - 12 ps (IR) 0,2 ps (VIS)	800 ps	200 ns	10 μ s bis CW
maximale Pulsenergie E_p	50 μ J	33 μ J (IR) 15 μ J (VIS)	80 μ J	20.000 μ J	750 μ J
Strahlprofil	Gauß $M^2 < 1,7$	Gauß $M^2 < 1,2$	Gauß $M^2 < 1,2$	Gauß $M^2 < 1,2$	Gauß $M^2 < 1,2$
Bezeichnung	StarFemto FX	fs- Demonstrator	Piccolo AOT 1	Powerline 100D	SP-75C
Hersteller	Rofin-Sinar	Jenoptik	Innolas	Rofin-Sinar	SPI Lasers

Bestimmung der Schwellfluenz

Wie in Abschnitt 3.3 zu sehen war, muss für einen Materialabtrag eine Fluenz F_0 größer als die Ablationsschwelle $F_{th_Ablation}$ verwendet werden. In dieser Arbeit werden neben der Ablationsschwelle noch weitere Schwellfluenzen in Kapitel 5 eingeführt. Für die Bestimmung all dieser Schwellfluenzen wird in der vorliegenden Arbeit jeweils die Methode von Liu [106] verwendet, die im Folgenden am Beispiel der Ablationsschwelle für die indirekte Ablation von dielektrischen Schichten beschrieben wird. Bei dieser Schwellfluenz wird die dielektrische Schicht im bestrahlten Bereich vollständig vom Substrat (im vorliegenden Fall Silizium) abgesprengt. Es muss bei dieser Methode allerdings beachtet werden, dass sie nur für Gauß-förmige Laserpulse verwendet werden kann. Um die Ablationsschwelle mit der Methode von Liu zu bestimmen, wird für verschiedene Pulsenergien E_p in Lichtmikroskop-Aufnahmen der Ablationsdurchmesser D gemessen. Aufgrund des Gauß-förmigen Intensitätsprofils nimmt mit steigender Pulsenergie und somit mit steigender Fluenz nach überschreiten der Ablationsschwelle die ablatierte Fläche zu (siehe Abbildung 16). Aus den so ermittelten D - E_p -Wertepaaren lässt sich nun mit Hilfe der folgenden Regressionsgleichung

$$D^2 = a \ln((1 - R)E_p) + b \quad \text{Gl. 35}$$

die Ablationsschwelle $F_{th_Ablation}$ bestimmen. Dabei ist $(1-R)E_p$ die verwendete Pulsenergie ohne Reflexionsanteil. Diese Regressionsgleichung entsteht durch Umstellung von Gleichung Gl. 8

$$D^2 = 2w_0^2 \ln\left(\frac{F_0}{F_{th_Ablation}}\right) = 2w_0^2 \ln\left(\frac{(1-R)E_p}{E_{th_Ablation}}\right) \quad \text{Gl. 36}$$

$$= 2w_0^2 \ln((1-R)E_p) - 2w_0^2 \ln(E_{th_Ablation}).$$

Dabei ist w_0 der Gauß'sche Strahldurchmesser und $E_{th_Ablation}$ die Schwellpulsenergie. Für die Regressionsparameter a und b gilt somit

$$a = 2w_0^2 \quad \text{und} \quad b = 2w_0^2 \ln(E_{th_Ablation}). \quad \text{Gl. 37}$$

Mit Berücksichtigung von Gleichung Gl. 10 kann so die Ablationsschwelle

$$F_{th_Ablation} = \frac{4e^{-\frac{b}{a}}}{\pi a} \quad \text{Gl. 38}$$

durch die Regressionsparameter a und b berechnet werden.

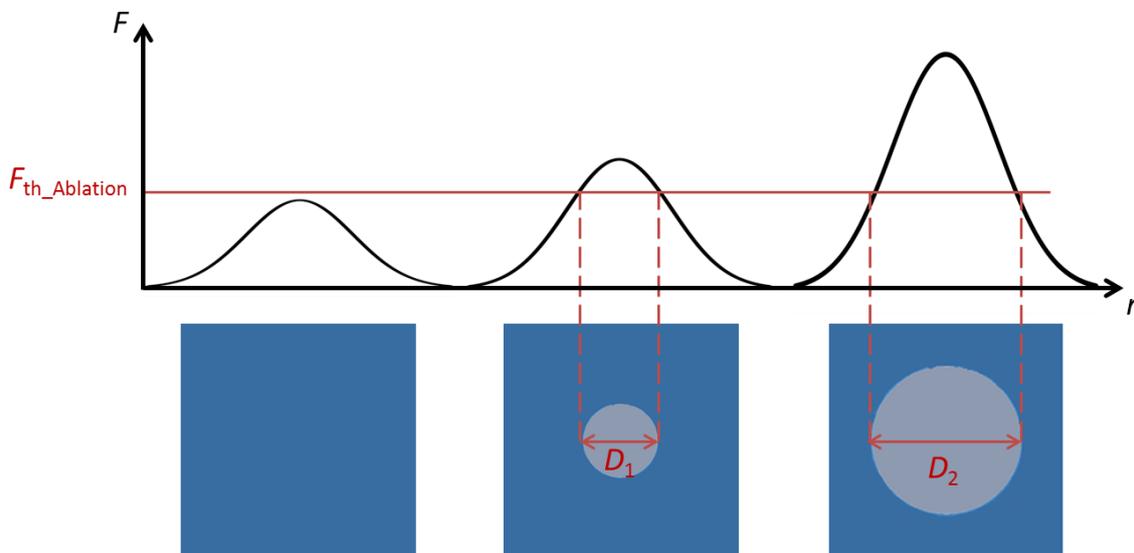


Abbildung 16: Schematische Darstellung zur Bestimmung der Schwellfluenz

Für die Lichtmikroskop-Aufnahmen wird in dieser Arbeit ein Leica DM 6000 M Lichtmikroskop verwendet. Die Bestimmung der Pulsenergie erfolgt mit einem Coherent Labmax Top mit einem Coherent PM 30 Sensor.

Zeitaufgelöste Mikroskopie

Um ein tieferes Verständnis für die Ablation zu erwerben, werden für die vorliegende Arbeit an der Hochschule München zeitaufgelöste mikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Dafür wird ein Lasersystem mit einer Wellenlänge von 1053 nm und einer Pulsdauer von 660 fs genutzt. Einen Überblick des Messaufbaues zeigt Abbildung 17 und stammt aus den Arbeiten von Rapp et al. [33] und Domke et al. [107]. Dieser Aufbau ähnelt dem Aufbau, den die Gruppe von der Linde [69] verwendet hat, und der in Abschnitt 3.4 beschrieben wurde. Die fs-Laserpulse werden zuerst durch

einen Strahlteiler in die Pump- und Abtastpulse geteilt. Einzelne Pumppulse, die die Ablation auslösen, werden danach durch eine Klappe separiert und durch eine Linse auf den Proben Tisch fokussiert. Die Abtastpulse werden für die Beleuchtung der mit dem Pumpuls bestrahlten Fläche genutzt. Diese Abtastpulse werden dafür zuerst in einer SHG⁷-Einheit frequenzverdoppelt und anschließend durch einen linear-verschiebbaren Spiegel Aufbau optisch bis zu 4 ns gegenüber dem Pumpuls verzögert. Für Verzögerungszeiten über 4 ns werden ps-Laserpulse einer weiteren Laserquelle mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Pulsdauer von 600 ps genutzt. Diese ps-Pulse werden mit einem Strahlteiler in den Abtast-Zweig eingekoppelt werden. Die fs-Abtastpulse werden in diesem Fall an einer Klappe blockiert. Die Reflexion der zeitlich verzögerten Beleuchtung der Probenfläche, die mit dem Pumpuls bestrahlt wurde, wird anschließend über ein Mikroskop-Objektiv auf eine CCD-Kamera abgebildet. Um den gesamten zeitlichen Verlauf der Ablation zu untersuchen, muss eine Serie von Aufnahmen mit verschiedenen Verzögerungszeiten aufgenommen werden.

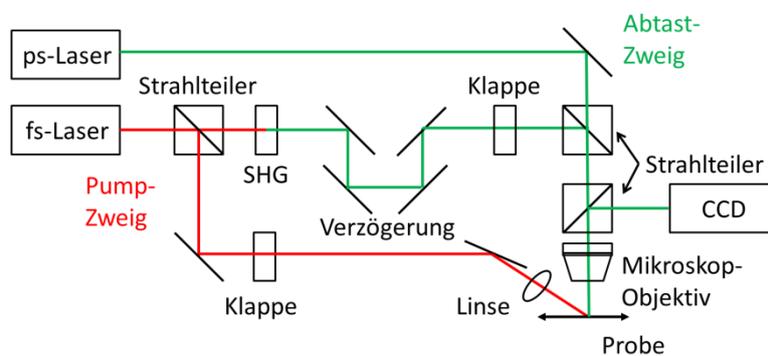


Abbildung 17: Aufbau des zeitaufgelösten Mikroskops

Rasterelektronenmikroskop (REM)

Um eine detaillierte Untersuchung der laserbestrahlten Gebiete durchzuführen, werden in der vorliegenden Arbeit REM-Aufnahmen mit einem Zeiss Auriga 60 mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV angefertigt. Zusätzlich wird mit einem dort eingebauten EDX⁸-Detektor die chemische Zusammensetzung der dielektrischen Schichten vor und nach der Laserbestrahlung analysiert. Darüber hinaus werden mit einer integrierten fokussierten Ionenstrahl-Einheit (FIB-Einheit) Querschnitte der laserbestrahlten Gebiete präpariert, die anschließend mit REM und EDX untersucht werden.

Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Für eine ausführliche Analyse des laserbestrahlten Gebietes sowie für die Bestimmung der laserinduzierten Kristallschädigung werden in dieser Arbeit TEM-Lamellen mit einem Zeiss Crossbeam 1540 präpariert. Die Analyse dieser Lamellen erfolgt am Helmholtz-Zentrum Berlin mit einem Zeiss LIBRA 200 FE Transmissionselektronenmikroskop im Hellfeld mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV. Die chemische Zusammensetzung der dielektrischen Schicht sowie des Siliziums wird in

⁷ SHG: Second Harmonic Generation (Erzeugung der zweiten Harmonischen)

⁸ EDX: energy dispersive X-ray spectroscopy (Energie-dispersive Röntgenspektroskopie)

Energie-gefilterten TEM-Chemie-Karten bestimmt. Zusätzlich werden hochauflösende TEM-Aufnahmen erstellt, um amorphe von kristallinen Bereichen zu unterscheiden.

4.2.3 Elektrische Charakterisierung der laserinduzierten Kristallschäden

Bestimmung der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit

In dieser Arbeit wird die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit als ein Maß dafür verwendet, wie viele rekombinationsaktive Defekte durch den Laser generiert werden. Dafür werden die beidseitig beschichteten Teststrukturen aus Abschnitt 4.1 verwendet. Die Bestimmung der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit läuft dabei wie folgt ab: Vor und nach dem Laserschritt wird die Minoritätsladungsträgerlebensdauer der Proben mittels QSSPC [108] mit einem WCT 100 von Sinton Consulting, Inc. gemessen. Dabei gilt allgemein

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{S_1 + S_2}{W} \quad \text{Gl. 39}$$

mit τ_{eff} als effektive Ladungsträgerlebensdauer, τ_{bulk} als Volumenlebensdauer des Siliziums, S_i als Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit der jeweiligen Seite und W als Dicke des Wafers. Da die Volumenlebensdauer mit einem Wert im Bereich von einigen Millisekunden abgeschätzt werden kann, kann der Betrag $\frac{1}{\tau_{bulk}}$ vernachlässigt werden. Das heißt, die Rekombination läuft nahezu ausschließlich über die Oberfläche ab. Da im unbeeinflussten Fall $S_1 = S_2 = S_{max}$ gilt, folgt

$$S_{max} = \frac{W}{2\tau_{eff}}. \quad \text{Gl. 40}$$

Nach einem einseitigen Laserprozess gilt für die laserbeeinflusste Seite der Proben dann

$$S_2 = \frac{W}{\tau_{eff}} - S_{max}. \quad \text{Gl. 41}$$

SunsVoc

Um den Einfluss der laserinduzierten Schädigung des Siliziums auf die Solarzellkenndaten zu analysieren, ohne eine fertige Solarzelle zu prozessieren, werden in dieser Arbeit SunsV_{oc}-Proben hergestellt. Die dielektrischen Schichten werden dafür mit den Lasern aus Abschnitt 4.2.2 in Form einer Punkt-Rasteröffnung mit einem Pitch von 100 µm auf einer Fläche von 1 cm² ablatiert. Mit der SunsV_{oc}-Methode [109] kann an diesen Proben der Solarzellenkennwert Leerlaufspannung V_{oc} ermittelt werden, in dem für einen zeitlich abklingenden Lichtpuls der Spannungsabfall über einer Probe gemessen wird. Der Spannungsabfall bei einer Lichtintensität von einer Sonne entspricht dabei dem hier angegebenen V_{oc} -Wert, der in dieser Arbeit als ein Maß für die laserinduzierte Schädigung verwendet wird. Denn nach Gleichung Gl. 3 gilt für die Leerlaufspannung

$$\frac{V_{oc}}{R_{sh}} = J_{Ph} - J_0 \left(e^{\frac{V_{oc}}{V_T}} - 1 \right). \quad \text{Gl. 42}$$

Somit hängt die Leerlaufspannung neben dem Parallelwiderstand auch von der Sättigungsstromdichte ab, die nach Abschnitt 2.2 auf Kristalldefekte reagiert. Um ein Gefühl für diese Abhängigkeit zu bekommen, kann mit der folgenden Annahme $R_{sh} \gg 100 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ Gleichung Gl. 42 in

$$V_{oc} = V_T \ln\left(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1\right) \approx V_T \ln\left(\frac{J_{ph}}{J_0}\right) \sim \ln L \quad \text{Gl. 43}$$

vereinfacht werden. Es ist leicht zu sehen, dass die Leerlaufspannung abnehmen muss, wenn die Diodensättigungsstromdichte J_0 aufgrund der verringerten Diffusionslänge L der Ladungsträger durch laserinduzierte Kristalldefekte zunimmt.

Aufnahme der Stromdichte-Spannungskennlinie

Um den Einfluss der laserinduzierten Schädigung des Siliziums auf die Solarzellendaten zu analysieren, werden in dieser Arbeit Stromdichte-Spannungskennlinien von den Zelldemonstratoren aufgenommen. Für die Aufnahme der Stromdichte-Spannungskennlinien wird ein Messplatz von h.a.l.m. elektronik verwendet. Aus den aufgenommenen Kennlinien werden für die vorliegende Arbeit die Leerlaufspannung V_{oc} und der Wirkungsgrad η extrahiert.

4.3 Verwendete Prozesse

4.3.1 Lasergefeuerte Kontakte mit Aluminiumfolien

Als Referenz zu dem siebgedruckten Rückseitenkontakt wird in dieser Arbeit ein einfaches Rückseitenmetallisierungskonzept verwendet. Es beinhaltet die Verwendung einer Aluminiumfolie und wurde 2010 von Nekarada et al. [110] vorgestellt. Dafür wird auf die Rückseite der PERC- sowie der Ni/Cu/Sn-Proben und somit direkt auf die dielektrische Mehrfachschicht eine ca. 10 μm dicke Aluminiumfolie aufgelegt und fixiert. Nach der Fixierung der Aluminiumfolie auf der Probe wird mit dem IR Nanosekunden Laser Rofin Sinar Powerline 100 D mit Pulsenergien von ca. 1 mJ und einem Punkt-zu-Punkt-Abstand von 400 μm x 400 μm die Anzahl der Pulse pro Punkt variiert, um gerade so einen Kontakt zu erzeugen.

4.3.2 Nasschemische Metallabscheidung

In der vorliegenden Arbeit wird für die Vorderseitenmetallisierung von Solarzellen ein selbstjustierendes Metallisierungsverfahren verwendet, bei dem die Kontakte nasschemisch abgeschieden werden. In Tabelle 2 sind die technischen Daten der dafür verwendeten, kommerziellen Bäder aufgeführt. Zu Beginn der nasschemischen Abscheidung wird in den Bereichen, in denen die Antireflexionsschicht entfernt wurde, außenstromlos Nickel abgeschieden. Um die Abscheidung zu initialisieren, wird in dieser Arbeit ein Stromstoß für 2 s mit 100 mA zwischen der Probe und einer Nickelelektrode durchgeführt. Nach der Nickelabscheidung wird die Probe für 5 min bei 350°C in einer Stickstoffatmosphäre getempert, damit der Kontakt zum Silizium ausgebildet wird. Anschließend werden erst eine Kupferschicht und danach eine Zinnschicht galvanisch abgeschieden.

Tabelle 2: Technische Daten der verwendeten Bäder für die nasschemische Metallabscheidung

	Nickel	Kupfer	Zinn
Art der Abscheidung	Chemisch (außenstromlos bzw. Stromstoß)	galvanisch	galvanisch
Temperatur	90°C	25°C	25°C
pH-Wert	4,4	1	2
Stromdichte	-	3 A/dm ²	2 A/dm ²
Zielschichtdicke	1 µm	10 µm	2 µm
Abscheidegeschwindigkeit	0,25 µm/min	1 µm/min	1 µm/min
Bezeichnung	SLOTONIP 30-3	HELIOFAB™ CU-300C	HELIOFAB™ SN-370
Hersteller	Schlötter	Enthone	Enthone

5 Ablation von SiN_x-Einzelschichten mit ultra-kurzem Laserpuls

Um die grundlegenden Ablationsmechanismen zu untersuchen, wurden in diesem Kapitel fünf verschiedene SiN_x-Schichten mit dem IR-fs-Laser punktwise mit einzelnen Laserpulsen an Luftatmosphäre ablatiert. Bei den SiN_x-Schichten wurden der Brechungsindex und der Wasserstoffgehalt variiert. Als Proben wurden 0,5 - 3 Ω cm p-typ Cz-Siliziumwafer sowie polierte 5 - 10 Ω cm n-typ Fz-Siliziumwafer genutzt. Die Kristallorientierung betrug jeweils {100}. Die Cz-Wafer erhielten eine Sägeschadenätze in Kaliumhydroxid. Anschließend wurden alle Proben RCA-gereinigt und danach beidseitig mit SiN_x beschichtet. Für die Abscheidung wurden als Prozessgase Silan SiH₄ und Ammoniak NH₃ verwendet. Die gesetzten Zielabscheideparameter für die verschiedenen SiN_x-Schichten sind in Tabelle 3 dargestellt. Für alle Gruppen wurde eine Zielschichtdicke von 100 nm angestrebt.

Tabelle 3: Zielabscheideparameter für die SiN_x-Schichten

Gruppe	Zielbrechungsindex n (@633 nm)	Wasserstoffkonzentration [10^{22}cm^{-3}]
1	2,1	2,0
2	2,1	1,5
3	1,9	1,0
4	2,4	2,5
5	2,1	1,0

5.1 Untersuchung der optischen und strukturellen Eigenschaften der verwendeten SiN_x-Schichten

Zu Beginn der Charakterisierung der SiN_x-Schichten wurden mit Hilfe der spektralen Ellipsometrie an den polierten Fz-Proben die komplexen Brechungsindizes und daraus die linearen Absorptionskoeffizienten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 18 zusammengefasst. Zum Vergleich ist dort der lineare Absorptionskoeffizient von Silizium mit im Diagramm angegeben [66]. Zur Auswertung der spektralen Ellipsometriedaten wurde das Modell GenOsc (Gaussian Oscillator Equation) [100] verwendet.

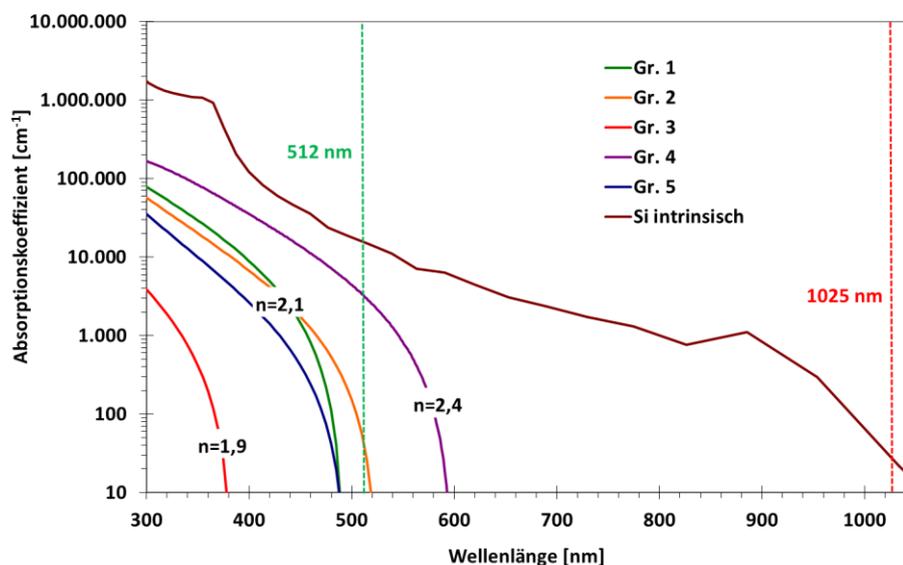


Abbildung 18: Absorptionskoeffizient der Siliziumnitride; Silizium als Vergleich aus Lide [66]

In Tabelle 4 sind die Brechungsindizes, Schichtdicken und die optischen Bandlücken (aus Tauc-Plot) der SiN_x -Schichten zusammengefasst. Zusätzlich wird dort der gemessene Reflexionsgrad des optischen Systems aus SiN_x -Schicht und Silizium dargestellt. Die angestrebten Zielbrechungsindizes und -schichtdicken konnten erreicht werden. Für die optischen Bandlücken ergeben sich Werte im Bereich von 2,1 bis 3,3 eV. Die ermittelten Reflexionsgrade liegen für eine Wellenlänge von 1025 nm im Bereich von 5 - 11 %.

Tabelle 4: Brechungsindex, Schichtdicke sowie optische Bandlücke der verwendeten SiN_x -Schichten und Reflexionsgrad des optischen Systems aus SiN_x -Schicht und Silizium

Gruppe	Brechungsindex n (@633 nm)	Schichtdicke d [nm]	Optische Bandlücke $E_{g,opt}$ [eV]	Reflexionsgrad R [%] @ 1025 nm
1	2,09	115	2,5	11
2	2,09	106	2,4	10
3	1,93	103	3,3	5
4	2,43	97	2,1	7
5	2,09	110	2,5	9

Neben der spektralen Ellipsometrie wurden an den polierten Fz-Proben FTIR-Messungen durchgeführt, um die Wasserstoff-, Stickstoff- und Siliziumkonzentration zu bestimmen. Die Konzentration von Wasserstoff, Stickstoff und Silizium sind in Abbildung 19 zu sehen. Als eine andere Darstellung sind die Konzentrationen in Tabelle 5 als Koeffizienten der Summenformel SiN_xH_y dargestellt. Für die Dicken der Schichten wurden die ermittelten Schichtdicken aus Tabelle 4 benutzt.

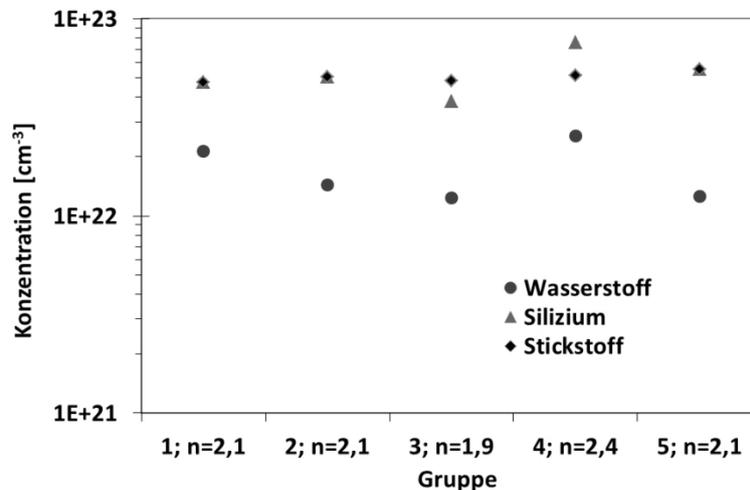


Abbildung 19: berechnete Wasserstoffkonzentration aus den FTIR-Spektren der verwendeten SiN_x -Gruppen

Tabelle 5: Koeffizienten der Summenformel SiN_xH_y für die einzelnen Siliziumnitridschichtgruppen

Gruppe	1; n = 2,1	2; n = 2,1	3; n = 1,9	4; n = 2,4	5; n = 2,1
x	1,00	1,00	1,28	0,69	1,00
y	0,45	0,28	0,33	0,34	0,23

Tabelle 6 fasst die Wasserstoffkonzentration der SiN_x-Schichten zusammen. Die angestrebten Wasserstoffkonzentrationen konnten annäherungsweise erreicht werden.

Tabelle 6: Wasserstoffkonzentration der verwendeten SiN_x-Schichten

Gruppe	Wasserstoffkonzentration [10^{22}cm^{-3}]
1	2,1
2	1,4
3	1,2
4	2,5
5	1,3

5.2 Ablationsverhalten

Nach der Untersuchung der SiN_x-Schichten wurde das Ablationsverhalten dieser Schichten analysiert. In Abbildung 20 sind für jede SiN_x-Schicht lichtmikroskopische Aufnahmen der Ablationskrater nach der IR-fs-Laserbestrahlung mit einer Wellenlänge von 1025 nm und einer Pulsdauer von 0,3 ps zu sehen. In diesem Fall wurden die Cz-Proben verwendet.

Für die unterschiedlichen SiN_x-Schichten ergeben sich unterschiedliche Ablationsbilder. So zeigt die SiN_x-Schicht der Gruppe 3 als einzige Schicht für alle dargestellten Pulsenergien eine homogene Farbe im Ablationskrater. Dies deutet auf eine indirekte Ablation hin, wie sie in Abschnitt 3.4 beschrieben wurde. Neue Untersuchungen und Erkenntnisse zur indirekten Ablation werden in dieser Arbeit weiter unten im Abschnitt 5.3.1 beschreiben.

Generell zeigen alle Gruppen einen ausgeprägten hellen Ring um den Ablationskrater herum, dessen Flächenanteil mit zunehmender Pulsenergie im Vergleich zum Flächenanteil des Ablationskraters abnimmt. Eine Untersuchung dieses hellen Ringes wird weiter unten im Abschnitt 5.3.1 vorgestellt.

Die Ablationsuntersuchungen an der SiN_x-Schicht der Gruppe 5 zeigen, dass diese Gruppe eine Sonderstellung in dieser Arbeit annimmt: Bei der Verwendung von kleinen Pulsenergien entstehen ähnliche Lichtmikroskop-Aufnahme, wie sie auch bei der SiN_x-Schicht der Gruppe 3 zu sehen sind. Das heißt, es handelt sich vermutlich um eine indirekte Ablation. Die Schicht wäre somit transparent. Bei höheren Pulsenergien und somit höheren Intensitäten bleibt eine blau-braune Schicht im Zentrum des Ablationskraters zurück, wie sie auch bei den SiN_x-Schichten der Gruppen 1, 2 und 4 im gesamten Ablationskrater auftritt. Wie in Abschnitt 3.5 gezeigt wurde, wird durch Verringerung der SiN_x-Schichtdicke das Reflexionsverhalten des Schichtsystems SiN_x/Si und daher der Farbeindruck verändert. Die blau-braune Schicht lässt somit die Vermutung zu, dass es sich hierbei um eine teilweise *direkt* abgetragene SiN_x-Schicht handelt. Das heißt, es besteht die Möglichkeit, dass die SiN_x-Schicht die Laserstrahlung direkt absorbiert hat. Die lineare Absorption kann dabei, wie in Abschnitt 5.1 gezeigt, nicht der dominierende Absorptionsmechanismus sein. Sollte sich die Vermutung der direkten Ablation bestätigen, wäre mit dieser Arbeit erstmalig der Nachweis für die direkte Ablation von dünnen SiN_x-Schichten erbracht. Daher wird die blau-braune Schicht in den folgenden Abschnitten ausführlich untersucht.

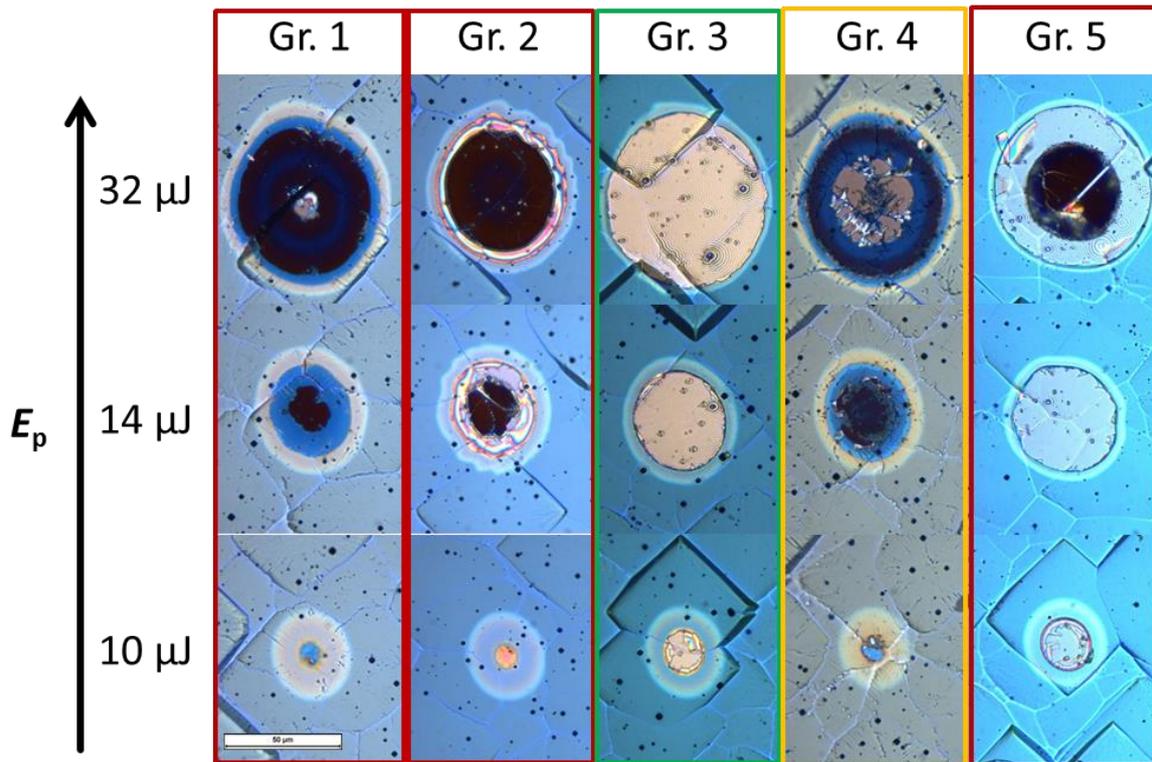


Abbildung 20: Lichtmikroskop-Aufnahmen der ablatierten Bereiche für alle verwendeten SiN_x -Schichten auf Cz-Siliziumproben: erzeugt mit IR-fs-Laser ($\lambda = 1025 \text{ nm}$ und $\tau_p = 0,3 \text{ ps}$); die Umrangungsfarben stehen für den jeweiligen Brechungsindex: grün = 1,9, rot = 2,1 und gelb = 2,4

Aus den Lichtmikroskopaufnahmen in Abbildung 20 kann festgehalten werden, dass unterschiedlichen Effekten, wie z.B. die Entstehung des hellen Rings oder die Entstehung der blau-braunen Schicht, unterschiedliche Pulsenergien bzw. Fluenzen zugeordnet werden können. So entsteht der helle Ring bereits bei sehr kleinen Fluenzen. Die blau-braune Schicht hingegen erst bei höheren Fluenzen. Um die Schwellfluenzen der einzelnen Effekte zu bestimmen, wurden die Durchmesser des hellen Rings, die Durchmesser der Ablationskrater durch indirekte Ablation sowie die Durchmesser der blau-braunen Schicht bestimmt. Die Skizze in Abbildung 21 verdeutlicht die einzelnen Bereiche.

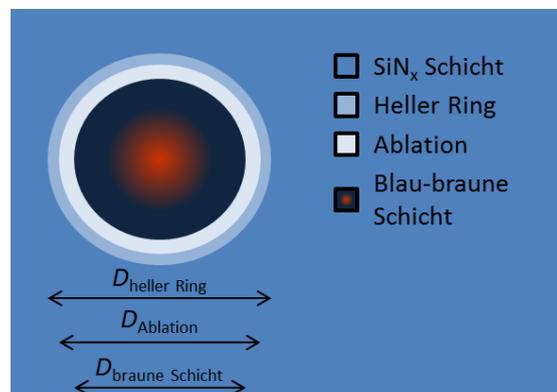


Abbildung 21: Skizze der laserbearbeiteten SiN_x -Schicht

Aus den bestimmten Durchmessern konnten anschließend die Schwellfluenzen $F_{th_heller\ Ring}$, $F_{th_Ablation}$ und $F_{th_braune\ Schicht}$ nach der Methode von Liu (siehe Abschnitt 4.2.2) berechnet werden. In Abbildung 22 sind die Schwellfluenzen für den IR-fs-Laser in Abhängigkeit vom Brechungsindex und von der Wasserstoffkonzentration der Schichten dargestellt. Die Reflexionsverluste wurden bei der Berechnung der Schwellfluenz korrigiert. Der Brechungsindex und somit die Bandlücke der SiN_x -Schicht zeigt im verwendeten Bereich keinen Einfluss auf die Schwellfluenz des hellen Ringes. Da für die Gruppen 1 und 4 keine Schwellfluenzen für die indirekte Ablation und für Gruppe 3 keine Schwellfluenz für die blau-braune Schicht ermittelt werden konnten, ist kein Trend für die Schwellfluenzen der indirekten Ablation und der blau-braunen Schicht erkennbar. Es kann hingegen festgestellt werden, dass mit höheren Brechungsindex bzw. kleinerer Bandlücke die Wahrscheinlichkeit zur Entstehung der blau-braunen Schicht zunimmt. Die Wasserstoffkonzentration zeigt im untersuchten Bereich nur einen kleinen Einfluss auf die Schwellfluenz des hellen Ringes. Für die Schwellfluenz der indirekten Ablation ist, wie weiter oben beschrieben, kein Trend erkennbar. Die Schwellfluenz, bei der die blau-braune Schicht entsteht, nimmt hingegen mit abnehmender Wasserstoffkonzentration zu. Dies gilt im Besonderen für die Proben mit gleichem Brechungsindex bzw. gleicher Bandlücke, also Gruppe 1, 2 und 5. Die Proben mit gleichem Brechungsindex sind im rechten Diagramm von Abbildung 22 eingekreist. Die Zusammenfassung der Schwellfluenergebnisse zeigt, dass die Wasserstoffkonzentration einen dominierenden Einfluss auf die Entstehung der blau-braunen Schicht und somit vermutlich auf die direkte Ablation der SiN_x -Schicht hat. Der Einfluss der Wasserstoffkonzentration wird daher in Abschnitt 5.4 näher untersucht. Ein höherer Brechungsindex bzw. eine kleinere Bandlücke bei noch höherer Wasserstoffkonzentration (Gruppe 4) resultiert in die, in dieser Arbeit, geringste bestimmte Schwellfluenz für die blau-braune Schicht.

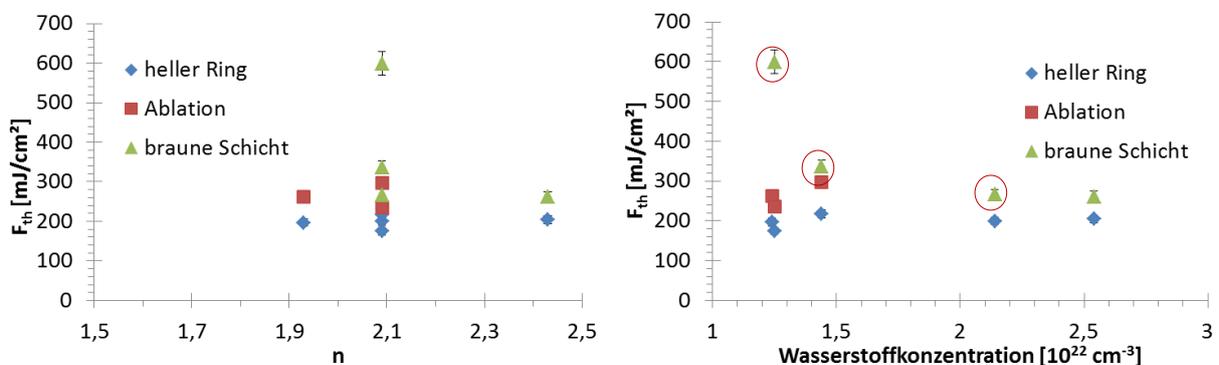


Abbildung 22: Schwellfluenzen für heller Ring, Ablation durch indirekte Ablation und blau-braune Schicht in Abhängigkeit vom Brechungsindex und vom Wasserstoffgehalt der SiN_x -Schicht auf Cz-Proben ($\lambda = 1025\text{ nm}$ und $\tau_p = 0,3\text{ ps}$)

5.3 Detaillierte Untersuchung der Ablation

Da die Gruppe 5 eine Sonderstellung zwischen indirekter und vermutlich direkter Ablation darstellt, wird die Ablation dieser SiN_x -Schicht auf den folgenden Seiten detaillierter beschrieben. Hierbei wurde als Laser der IR-fs-Laser und Cz-Siliziumwafermaterial verwendet.

5.3.1 Licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen nach IR-fs-Laserablation

Zu Beginn der Untersuchung wurden an Proben der Gruppe 5 Aufsicht-REM-Aufnahmen und EDX-Karten des Stickstoff K_{α} -Signals erstellt. Sie sind in Abbildung 23 zu sehen. Mit den EDX-Karten kann die Stickstoffverteilung im laserbestrahlten Bereich ermittelt werden. Rote Punkte bedeuten dabei Stickstoff und somit eine vorhandene SiN_x -Schicht und schwarze Punkte bedeuten kein Stickstoff-Signal und somit keine vorhandene SiN_x -Schicht.

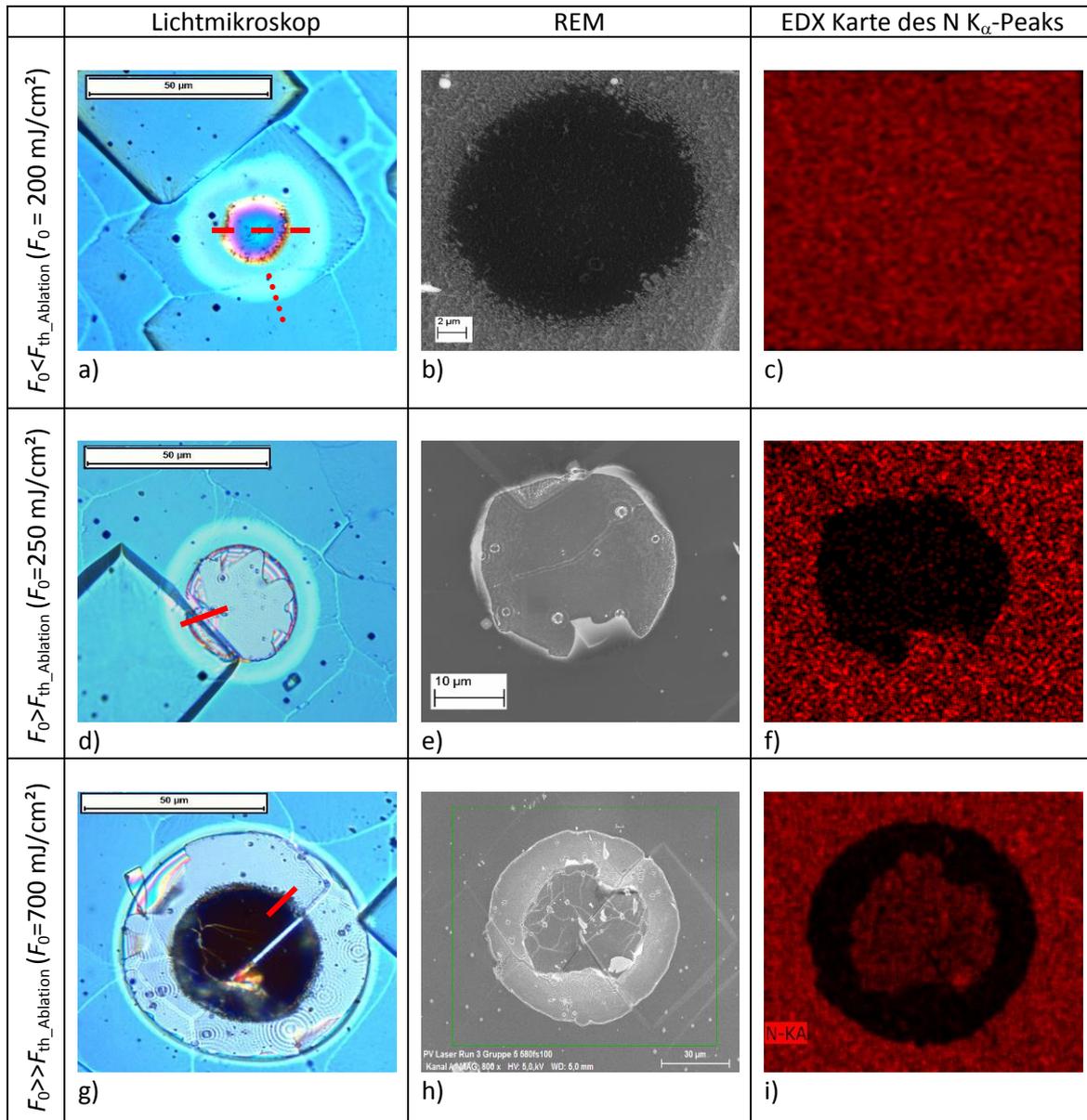


Abbildung 23: Lichtmikroskop-Aufnahmen [a), d), g)], REM-Aufnahmen [b), e), h)] und EDX-Karten [c), f), i)] von Probe der Gruppe 5 für drei unterschiedliche Fluenzen ($\lambda = 1025 \text{ nm}$ und $\tau_p = 0,3 \text{ ps}$)

Für sehr kleine Fluenzen ($F_0 < F_{th_Ablation}$) zeigt sich ein homogenes Stickstoffsignal über der ganzen Probe; somit befindet sich dort vermutlich eine intakte SiN_x -Schicht, obwohl die Lichtmikroskopaufnahme und die REM-Aufnahmen farbliche Änderungen aufweisen. So sind neben dem hellen Ring weitere Ringe mit Farben von gelb über rot zu blau in Abbildung 23 a) zu erkennen. Bei noch relativ kleinen Fluenzen ($F_0 > F_{th_Ablation}$) wurde im Ablationskrater in den Abbildung 23 d) – f) kein Stickstoff detektiert. Dort ist die SiN_x -Schicht durch indirekte Ablation entfernt wurden. An den

Rändern des ablatierten Gebietes sind in der Lichtmikroskopaufnahme Abbildung 23 d), wie schon in Abbildung 23 a), farbliche Ringe zu sehen. In diesem Fall ist die Anzahl der Ringe höher. Bei hohen Fluenzen ($F_0 \gg F_{th_Ablation}$) wurde im Kraterzentrum Stickstoff und somit eine SiN_x -Schicht detektiert. Der Bereich der detektierten SiN_x -Schicht korreliert mit der blau-braunen Schicht in den Lichtmikroskopaufnahmen. Die blau-braune Schicht ist daher SiN_x .

Um diesen Sachverhalt weiter zu untersuchen, wurden zusätzlich drei EDX-Spektren des Stickstoff K_{α} -Signals an den drei folgenden Positionen aufgenommen. Das sind wie in der EDX-Karte in Abbildung 24 zu sehen: 1 - die unbeeinflusste SiN_x -Schicht (außerhalb des hellen Rings), 2 - das Gebiet der indirekten Ablation und 3 – das Gebiet der direkten Ablation. Das Diagramm in Abbildung 24 zeigt eine Überlagerung der Stickstoff K_{α} -Signale. Bei der Messung wurde jeweils eine konstante Messzeit von 300 s bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV gewählt. Da in diesem Fall die EDX-Signaltiefe wenige Mikrometer beträgt, korreliert die Signalstärke mit der Stickstoffkonzentration. Somit kann aus dem Signalflächenverhältnis von Position 1 zu Position 3 die zurückbleibende SiN_x -Schichtdicke bestimmt werden. Dies gilt aber nur unter Annahme einer sonst nicht weiter laserbeeinflussten, zurückbleibenden SiN_x -Schicht. Das Signalflächenverhältnis ergibt einen Wert von 0,45. Für eine Ausgangsschichtdicke von 110 nm entspricht das einer zurückbleibenden Schichtdicke von ca. 50 nm. Die SiN_x -Schicht muss also in dem hohen Fluenz-Bereich die Laserenergie absorbiert haben und wurde somit direkt ablatiert.

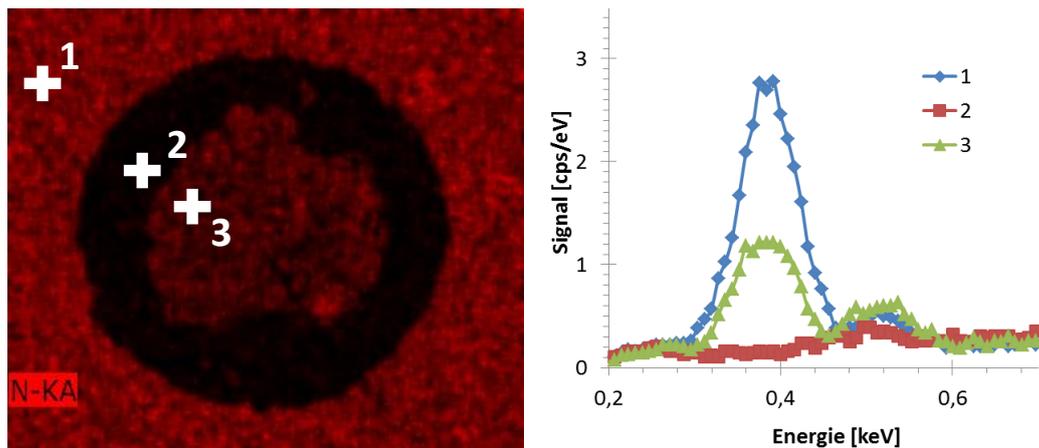


Abbildung 24: links: EDX-Karte des Stickstoff K_{α} -Signals aus Abbildung 23 i) mit Markierung der Bereiche: 1 - die unbeeinflusste SiN_x -Schicht (außerhalb des hellen Rings), 2 - das Gebiet der indirekten Ablation und 3 – das Gebiet der direkten Ablation; rechts: EDX-Spektrum des Stickstoff K_{α} -Signals für die markierten Bereiche der EDX-Karte

Anschließend wurden TEM-Lamellen sowie REM-Aufnahmen an FIB-Querschnitten erstellt, um ein tieferes Verständnis für die zwei unterschiedlichen Ablationsmechanismen der indirekten und direkten Ablation zu erarbeiten. Im Folgenden soll zuerst für die Fluenzbereiche $F_0 < F_{th_Ablation}$ sowie $F_0 > F_{th_Ablation}$ die indirekte Ablation analysiert werden, um die Ursache des hellen Ringes zu untersuchen und um den Ablationsvorgang detaillierter als in Abschnitt 3.4 beschreiben zu können. Danach wird der Fluenzbereich $F_0 > F_{th_braune\ Schicht}$ untersucht, um erstmalig die direkte Ablation von dünnen SiN_x -Schichten zu beschreiben.

Indirekte Ablation

Bei der indirekten Ablation treten, wie aus den vorhergehenden Lichtmikroskopaufnahmen zu sehen waren, bei sehr kleinen Fluenzen der helle Ring, bei kleinen Fluenzen die farblichen Ringe und bei höheren Fluenzen der Ablationskrater mit dem blanken Silizium auf. Die genannten Effekte sollen nun nacheinander untersucht werden.

Um den hellen Ring zu untersuchen, wurden TEM Untersuchungen durchgeführt. Die TEM-Lamellen wurden im Hellfeld analysiert. Abbildung 25 a) wurde an der Grenze der intakten SiN_x -Schicht aufgenommen. Die SiN_x -Schicht besteht prozessbedingt aus Schichten mit einer jeweiligen Schichtdicke von ca. 25 nm. Dass es sich dabei um die SiN_x -Schicht handelt, wurde mit Energiegefilterten TEM-Chemie-Karten verifiziert. So konnte nach Abbildung 25 c) die SiN_x -Schicht durch die Stickstoff-Karte nachgewiesen werden.

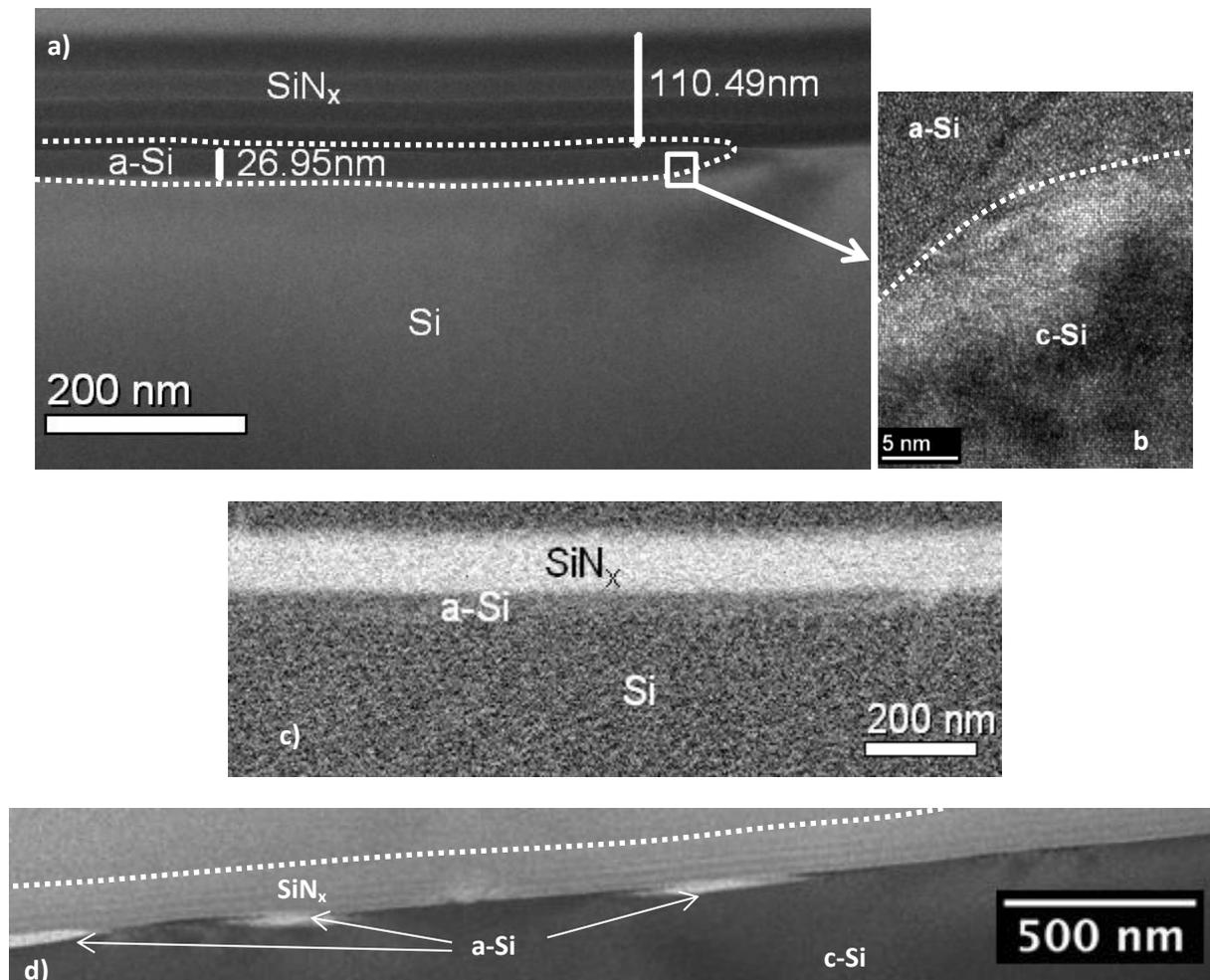


Abbildung 25: TEM-Aufnahmen bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV nach Laserbestrahlung ($F_0 < F_{\text{th_Ablation}}$; $\lambda = 1025 \text{ nm}$ und $\tau_p = 0,3 \text{ ps}$) aus der Probe von Abbildung 23 a) entlang der rot gepunkteten Linie für a); Energie gefilterten TEM Chemie Karten in b); hochozulösende TEM-Aufnahme in c) und TEM-Aufnahme der a-Si-Inseln in d); Kohlenstoff wurde als Schutzschicht für die FIB-Präparation abgeschieden

In Abbildung 25 a) ist ein Bereich der nicht-ablatierten SiN_x/Si Grenzfläche zusehen, die sich im Bereich des hellen Rings befindet (Vergleiche Abbildung 23 a) gepunktete Linie). Die SiN_x -Schicht wurde nicht durch den Laser beeinflusst, da sich die Schicht im Bild von links nach rechts nicht ändert. Im Gegensatz dazu kann eine weitere Schicht in der TEM-Aufnahme zwischen der SiN_x -

Schicht und dem unterliegenden Silizium festgestellt werden, die in der Aufnahme halb rechts beginnt und sich bis zum linken Rand durchzieht. Mit hochauflösenden TEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 25 b) konnte ermittelt werden, dass es sich hierbei um eine amorphe Silizium-Schicht (a-Si) handelt. Das Ende der a-Si-Schicht ist weit entfernt vom laserbestrahlten Gebiet nicht abrupt, wie es in Abbildung 25 d) zu sehen ist. Es befinden sich dort in einem Bereich von ca. 2 μm kleine a-Si-Inseln unterhalb der SiN_x -Schicht. Eine mögliche Erklärung für die a-Si-Inseln ist, dass durch Partikeln auf der Oberfläche Laserphotonen in dieses Gebiet gestreut werden. Die Position des Endpunktes dieser a-Si-Inseln korreliert mit dem äußeren Ende des hellen Rings, der in der Lichtmikroskopaufnahme Abbildung 23 a) zu sehen war.

Der helle Ring kann somit als Änderung eines kleinen Siliziumvolumens unterhalb der SiN_x -Schicht von monokristallinem Silizium zu amorphen Silizium verstanden werden. Ähnliche Ergebnisse wurden auch schon von Bonse et al. [111] und Liu et al. [112] bei der IR-fs- bzw. ps-Laserablation von Silizium und von Rublack et al. [113] bei der Ablation von SiO_2 -Schichten von Silizium dokumentiert. Für SiN_x -Schichten wurde die a-Si-Bildung bisher nur für die VIS ps-Laserablation ($\lambda = 532 \text{ nm}$) [9] berichtet. Die strukturelle Änderung des Siliziums führt im Fall von einer SiN_x -Schicht zu einer leicht erhöhten Lichtreflexion in den Lichtmikroskopaufnahmen, wie Simulationen des Reflexionsgrades in Abbildung 26 belegen. So reflektiert das unbeeinflusste Schichtsystem 20,3%⁹, das beeinflusste Schichtsystem mit einer 30 nm dicken a-Si-Zwischenschicht hingegen 22,3%⁹.

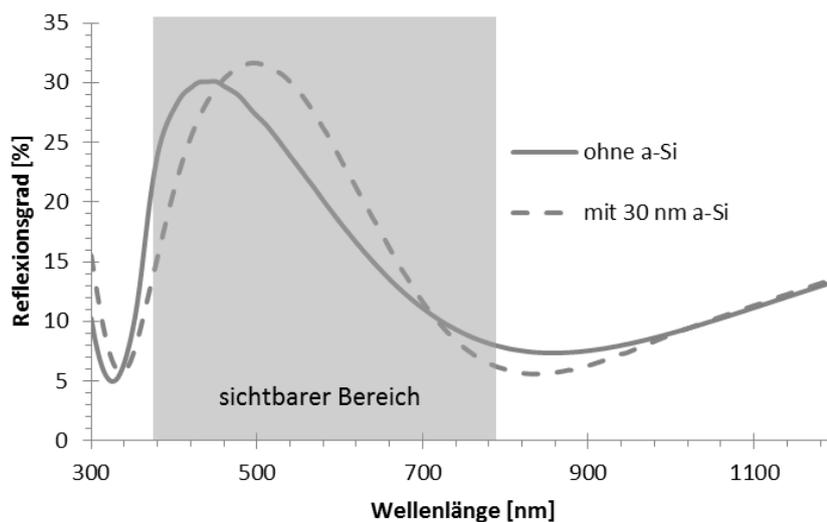


Abbildung 26: Simulierte Reflexionsgrade für ein Schichtsystem aus SiN_x ($n = 2,1$; $d = 100 \text{ nm}$) / a-Si ($d = 0$ bzw. $d = 30 \text{ nm}$) / c-Si

Durch das in Abschnitt 3.5 vorgestellte Simulationsprogramm ist es möglich, das Reflexionsverhalten des laserbestrahlten Gebietes mit der bis zu 30 nm dicken a-Si-Schicht zu simulieren. In Abbildung 27 ist ein Vergleich von realer Lichtmikroskopaufnahme und simuliertem laserbestrahltem Gebiet dargestellt. Dabei wurde ein Schichtsystem aus Luft/ SiN_x -Schicht ($n = 2,1$; $d = 110 \text{ nm}$)/a-Si-Schicht ($0 \text{ nm} \leq d \leq 30 \text{ nm}$)/c-Si angenommen. Das laserbestrahlte Gebiet kann sehr gut durch die Simulation wiedergegeben werden.

⁹ gefaltet mit dem AM1,5g Spektrum und gemittelt über das sichtbare Spektrum (380 – 780 nm)

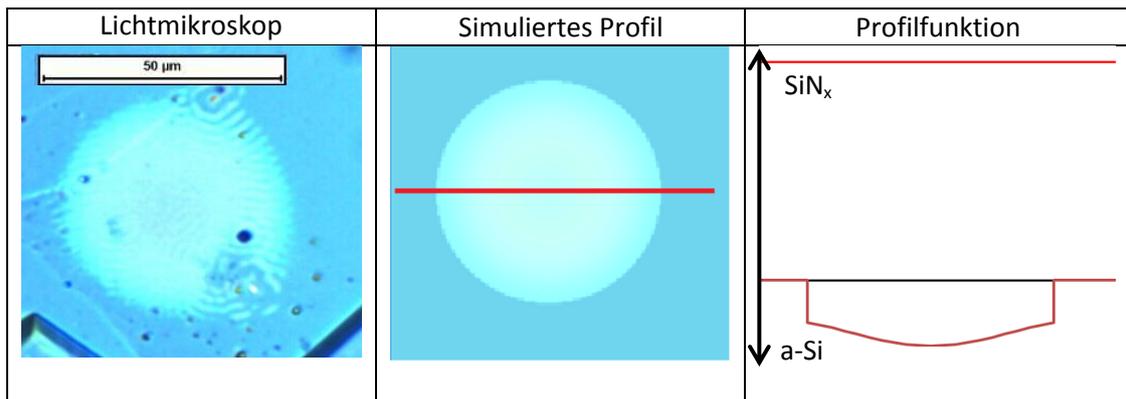


Abbildung 27: Vergleich von Lichtmikroskopaufnahme mit simulierten Profil des laserbestrahlten Gebietes

Bei der indirekten Ablation wird, wie in Abschnitt 3.4 gezeigt wurde, die Laserenergie ausschließlich im Silizium deponiert. Somit wird ein kleines Siliziumvolumen unterhalb der SiN_x -Schicht bei sehr kleinen Fluenzen ($F_0 > F_{\text{th_heller Ring}}$) erwärmt, bis es schmilzt. Da das geschmolzene Siliziumvolumen sehr klein ist und das umliegende Material Raumtemperatur aufweist, ist die Abkühlrate ($\approx 10^{13}$ K/s [112]) zwischen den beiden Temperaturbereichen groß. Dadurch kühlt das geschmolzene Siliziumvolumen schnell ab. Eine vollständige Rekristallisation ist daher nicht möglich. Das involvierte Siliziumvolumen wird amorph.

Um das laserbestrahlte Gebiet an Proben der Gruppe 5 für $F_0 < F_{\text{th_Ablation}}$ weiter zu untersuchen und somit ein tieferes Verständnis für die indirekte Ablation herauszuarbeiten, wurden Querschnitte der Probe von Abbildung 23 a) mit einer FIB-Präparation erstellt. Abbildung 28 zeigt eine REM-Aufnahme des Querschnittes. Die SiN_x -Schicht scheint dabei nicht von der Laserstrahlung beeinflusst zu sein. Sie wird lokal vom Silizium abgehoben. Unterhalb der aufgewölbten SiN_x -Schicht wurde eine ca. 200 nm dicke Siliziumschicht detektiert. Zusätzlich konnte zwischen der aufgewölbten Siliziumschicht und dem unterliegenden Silizium eine maximale Wölbungshöhe von 300 nm ermittelt werden. Somit entsteht eine Gesamtaufwölbungshöhe von 500 nm. Weiterhin konnten kleine Löcher zwischen der SiN_x -Schicht und dem unterliegenden Silizium im Randbereich gefunden werden (linke Seite in Abbildung 28)).

Wie in Abschnitten 3.3 und 3.4 für die indirekte Ablation gezeigt wurde, findet in der Nähe der Ablationsschwelle auf Grund des ausschließlichen Energieeintrages der Laserenergie ins Silizium ein Energieübertrag von den hochangeregten Elektronen zum Siliziumkristall statt. Das führt zu einer plötzlichen thermischen Expansion. Wodurch eine Verdünnungswelle produziert wird [71; 75], die in das Material hineinläuft. Dadurch wird eine Nukleation von stabilen Lücken im Kristall durch Ansammlung von Kristallfehlstellen erleichtert [76]. Die Lücken verschmelzen miteinander und bilden wenige 100 nm unterhalb der Oberfläche eine Region mit geringer Dichte aus, die den Auswurf einer flüssigkeitsähnlichen Schicht von der Oberfläche erlaubt. Die flüssigkeitsähnliche Schicht expandiert und wölbt die oberhalb liegende SiN_x -Schicht auf. Die absorbierte Laserenergie reicht allerdings nicht aus, um die SiN_x -Schicht abzusprengen.

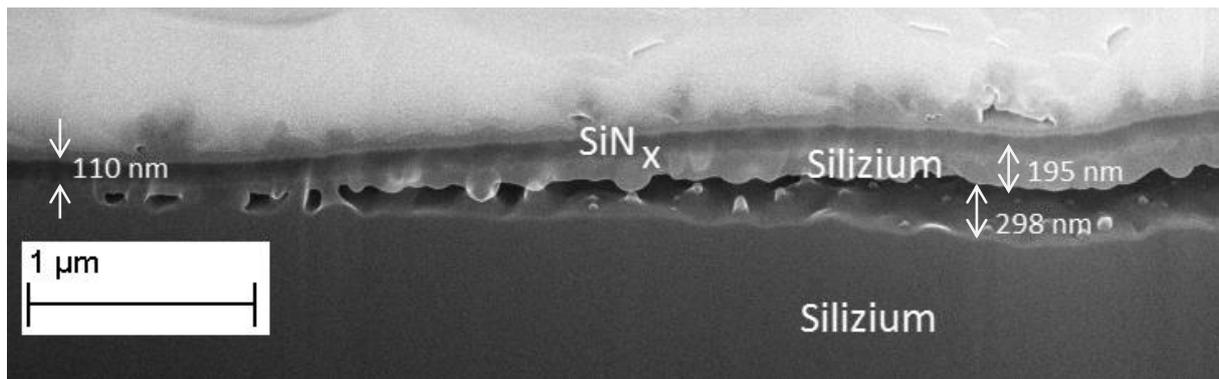


Abbildung 28: REM Aufnahme von Querschnitt nach Laserablation bei $F_0 < F_{th_Ablation}$ ($\lambda = 1025 \text{ nm}$ und $\tau_p = 0,3 \text{ ps}$); FIB-Präparation

In diesem Fall wurde auch das in Abschnitt 3.5 vorgestellte Simulationsprogramm verwendet, um das Reflexionsverhalten der Aufwölbung zu simulieren. Dabei wurde ein Schichtsystem aus Luft/SiN_x-Schicht ($n = 2,1$; $d = 110 \text{ nm}$)/Si-Schicht ($d = 200 \text{ nm}$)/Spalt ($n = 1$; $30 \text{ nm} \leq d \leq 330 \text{ nm}$ Gaußförmig)/Silizium angenommen. In Abbildung 29 ist ein Vergleich von realer Lichtmikroskopaufnahme und simulierten laserbestrahlte Gebiet dargestellt. Das laserbestrahlte Gebiet kann sehr gut durch die Simulation wiedergegeben werden. Wird nun die Spalthöhe erhöht ($d > 330 \text{ nm}$), werden die farblichen Interferenzringe erzeugt, die in Abbildung 23 d) zu sehen sind.

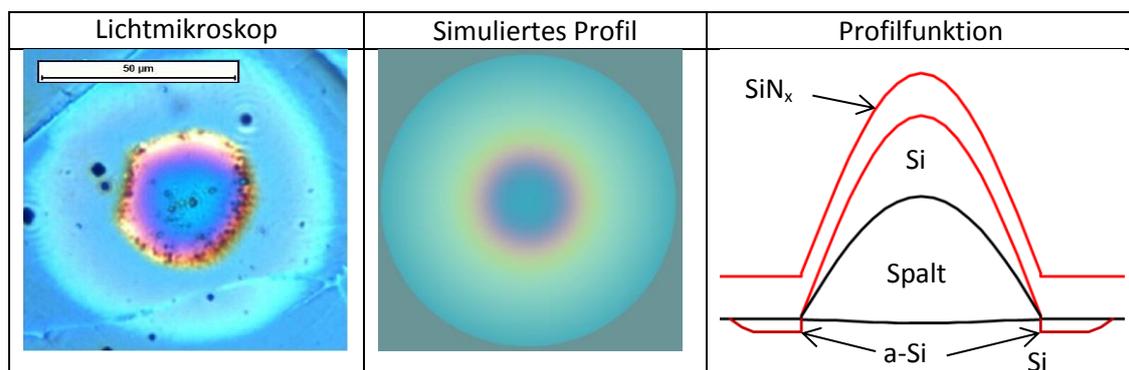


Abbildung 29: links: Lichtmikroskopaufnahme der Aufwölbung; mitte: Simulation der Aufwölbung; rechts: verwendete Profilfunktion mit 200 nm Silizium unterhalb der SiN_x-Schicht und darunter ein 30 – 330 nm dicker Spalt mit Brechungsindex $n = 1$

Die Aufwölbung kann nur bis zu einer gewissen Höhe (bzw. bis zu einer gewissen mechanischen Verspannung) erfolgen, da danach die SiN_x-Schicht mechanisch kollabiert und aufreißt. Um dieses Verhalten zu untersuchen, wurde für den Fluenzbereich $F_0 > F_{th_Ablation}$ eine Probe am Querschnitt mit REM sowie eine Lamelle mit TEM untersucht. Die TEM-Aufnahme ist in Abbildung 30 a) und die REM-Aufnahme in Abbildung 30 b) zu sehen. Die TEM-Lamellen wurden im Hellfeld analysiert. Dabei konnte festgestellt werden, dass für $F_0 > F_{th_Ablation}$ (ca. 600 nm Höhe von Unterseite SiN_x-Schicht) die Aufwölbung stärker ausgeprägt ist als für $F_0 < F_{th_Ablation}$ (ca. 500 nm Höhe von Unterseite SiN_x-Schicht; siehe Abbildung 28). In diesem Fluenzregime geht, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben wurde, die flüssigkeitsähnliche Siliziumschicht in ein zwei-Phasen-Fluid über, in dem flüssige Tropfen miteinander verschmelzen und in einem Dampf aus Ionen auseinandergetrieben werden [71]. Die SiN_x-Schicht kann der mechanischen Belastung durch den steigenden Druck des expandierenden

zwei-Phasen-Fluides nicht mehr standhalten und bricht auf. Es handelt sich somit eindeutig um eine indirekte Ablation. Das abrupte Ende der SiN_x -Schicht ist deutlich in beiden Aufnahmen zu erkennen (Kreise in Abbildung 30). Die kritische Aufwölbungshöhe liegt somit für diese SiN_x -Schicht zwischen 500 und 600 nm. Um daraus den notwendigen Druck zum Aufbrechen der SiN_x -Schicht zu bestimmen, müssen einige Vereinfachungen getroffen werden. Ganz grob kann angenommen werden, dass das gesamte zwei-Phasen-Fluid unterhalb der SiN_x -Schicht gasförmig war und sich wie ein ideales Gas bei 5000 K verhielt. Diese Temperatur von 5000 K nahmen Sokolowski-Tinten et al. [71] bei der Laserablation von Silizium mit IR-fs-Laserpulsen in der Nähe der Schwellfluenz mindestens an. Mit diesen Annahmen würde ein Druck von ca. 1300 bar notwendig sein, um die SiN_x -Schicht aufzubrechen. Die Annahme eines idealen Gases ist jedoch nur eine grobe Näherung. Der Druck des Silizium-Flüssigkeit-Gas-Gemisches (zwei-Phasen-Fluides) ist vermutlich niedriger. In der Abbildung 30 ist zusätzlich erkennbar, dass die Siliziumschicht, die sich unterhalb der SiN_x -Schicht befindet, für $F_0 > F_{\text{th_Ablation}}$ dünner ist als für $F_0 < F_{\text{th_Ablation}}$. Dieses Ergebnis bestätigt, dass in diesem Fluenzregime die flüssigkeitsähnliche Siliziumschicht in das zwei-Phasen-Fluid übergeht. Durch das Aufbrechen der SiN_x -Schicht kann das zwei-Phasen-Fluid in die Umgebung austreten. In der TEM-Aufnahme konnte zusätzlich eine ca. 40 nm dicke a-Si Schicht unterhalb der SiN_x -Schicht detektiert werden. Diese gehört zum hellen Ring, wie in Abbildung 25 zu sehen war.

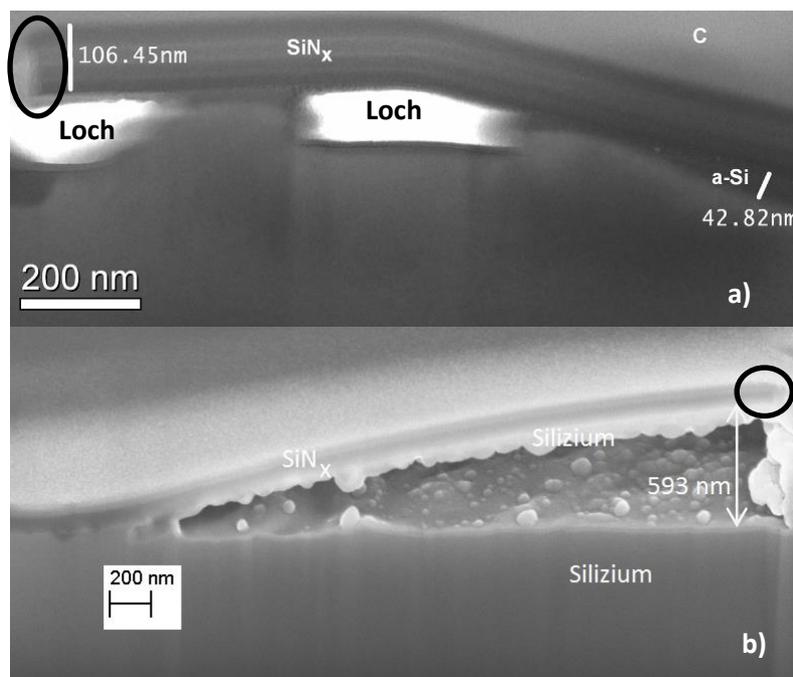


Abbildung 30: a): REM-Aufnahme; b): TEM-Aufnahme bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV nach Laserbestrahlung ($F_0 > F_{\text{th_Ablation}}$; $\lambda = 1025$ nm und $\tau_p = 0,3$ ps) aus der Probe von Abbildung 23 e); TEM-Lamelle entlang der roten durchgehende Linie in Abbildung 23 d); Kohlenstoff wurde als Schutzschicht für die FIB-Präparation abgeschieden

Direkte Ablation

Im Falle von $F_0 > F_{\text{th_braune Schicht}}$ (Abbildung 31 c)) wird die SiN_x -Schicht direkt abgetragen. Der Energieeintrag in das Silizium muss daher so gering sein, dass die Verdampfungsschwelle nicht überschritten wird. Es bleibt eine blau-braune „ SiN_x -Insel“ übrig, wie sie in Abbildung 23 g) zu sehen ist. Um die SiN_x -Insel zu untersuchen und um den Ablationsvorgang beschreiben zu können, wurden

eine TEM-Lamelle und ein REM-Querschnitt entlang der roten Linie von Abbildung 23 g) herauspräpariert. Damit sollen die folgenden Fragen beantwortet werden:

- Verändert sich der strukturelle Aufbau der SiN_x -Schicht durch die direkte Ablation?
- Wird das unterliegende Silizium durch die direkte Ablation beeinträchtigt bzw. bildet sich eine dünne a-Si-Schicht an der Grenzfläche SiN_x/Si , wie es bei der Bildung des hellen Ringes der Fall war?
- Wie wird die Laserenergie in der SiN_x -Schicht deponiert?

Wie in Abbildung 31 zu sehen ist, ist der Übergang von indirekt ablatierten Gebiet und SiN_x -Insel abrupt. Am Rand der „ SiN_x -Insel“ ist die zurückbleibende SiN_x -Schicht ca. 65 nm dick. Vor der Laserablation betrug die Schichtdicke 110 nm. Die Abschätzung der Schichtdicke aus dem EDX Stickstoff K_α -Signalverhältnisses (siehe Abbildung 24) weicht somit um ca. 15 nm ab. Ein Grund für die Abweichung ist, dass die Stickstoffkonzentration in der SiN_x -Schicht nicht homogen ist, da die SiN_x -Schicht aus Schichten besteht (Vgl. Abbildung 25). Zudem wurde bei der Aufnahme des EDX Stickstoff K_α -Signals über eine gewisse Fläche gemittelt. Daher können auch Bereiche mit kleineren Schichtdicken zum Kraterzentrum hin in die Mittelung mit eingegangen sein. Bei den Abbildungen in Abbildung 31 muss beachtet werden, dass die Maßstäbe von REM-Aufnahme und EDX-Karte nicht übereinstimmen. Daher zeigt die EDX-Karte einen größeren Bereich.

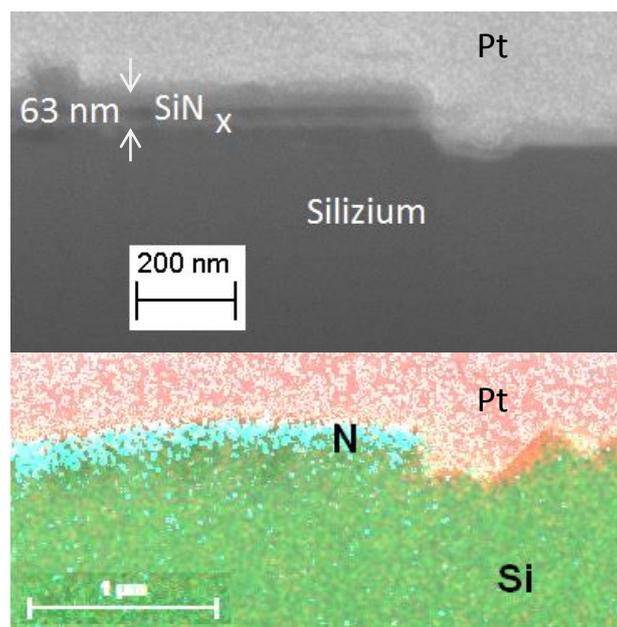


Abbildung 31: REM-Aufnahme und EDX-Karte von Stickstoff und Silizium von Querschnitt nach Laserablation bei $F_0 > F_{th_braune\ Schicht}$ ($\lambda = 1025\text{ nm}$ und $\tau_p = 0,3\text{ ps}$); Probe aus Abbildung 23 g) entlang der roten Linie, FIB-Präparation mit Platin als Schutzschicht

Abbildung 32 a) zeigt eine TEM-Aufnahme der zurückbleibenden SiN_x -Schicht innerhalb der SiN_x -Insel. Zum Vergleich wird in Abbildung 32 b) eine TEM-Aufnahme einer unbeeinflussten SiN_x -Schicht außerhalb des laserbeeinflussten Gebietes dargestellt. Die zurückbleibende SiN_x -Schicht ist in der TEM-Aufnahme ca. 65 nm dick. Dieser Wert stimmt gut mit dem Wert aus der REM-Aufnahme aus Abbildung 31 überein. Zudem kann ein weiteres Ergebnis festgestellt werden: Die SiN_x -Schicht besteht nicht mehr aus Schichten, wie im unbeeinflussten Fall, sondern aus einer homogenen

Schicht. Der strukturelle Aufbau der SiN_x -Schicht ändert sich somit. Bei der TEM-Lamelle muss beachtet werden, dass die sehr dunkle Zone der SiN_x -Schicht zur Palladiumschicht eine Übergangszone zwischen den beiden Schichten ist, da die Probe in die Tiefe nicht vollkommen gerade ist. Daher werden Elektronen des Transmissionselektronenmikroskops vom Palladium absorbiert. Die Folge ist ein geringes Signal. Das wichtigste Ergebnis dieser TEM-Aufnahme ist allerdings, dass sich unterhalb der SiN_x -Schicht keine α -Si-Schicht bildet, wie es bei der Bildung des hellen Rings der Fall war (Vgl. Abbildung 25). Der Energieeintrag in das Silizium muss daher so gering sein, dass es nicht schmilzt. Die SiN_x -Schicht muss somit die Laserenergie fast vollständig absorbieren. Die lineare Absorption kann dabei, wie in Abschnitt 5.1 gezeigt, nicht der dominierende Absorptionsmechanismus sein. Bei dem Absorptionsprozess muss es sich um nichtlineare Absorption handeln. Eine genauere Untersuchung des Absorptionsprozesses findet im folgenden Abschnitt 5.3.3 statt.

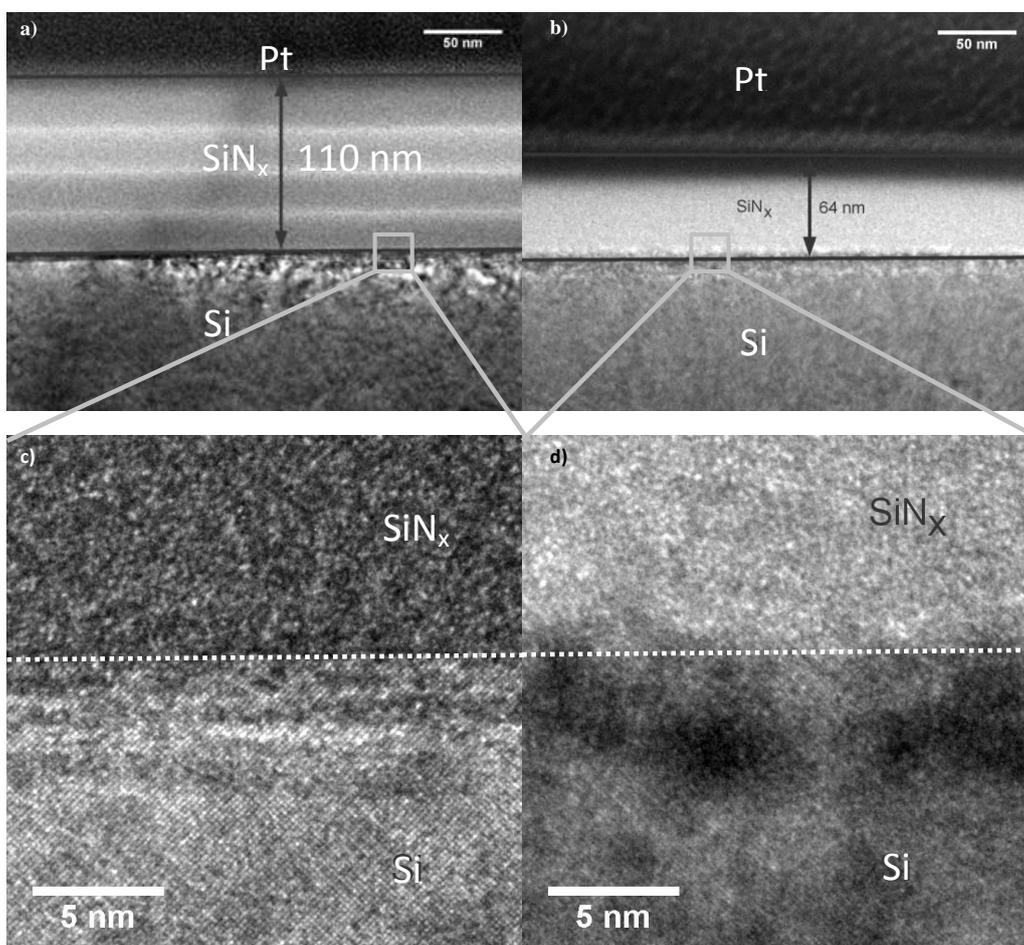


Abbildung 32: TEM-Aufnahmen bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV: a) nach Laserbestrahlung ($F_0 > F_{\text{th_braune Schicht}}$; $\lambda = 1025 \text{ nm}$ und $\tau_p = 0,3 \text{ ps}$) aus der Probe von Abbildung 23 g) entlang der roten Linie; b) zum Vergleich unbeeinflusste SiN_x -Schicht; c) und d) hochauflösende Aufnahmen der markierten Bereiche; Platin wurde als Schutzschicht für die FIB-Präparation abgeschieden

In diesem Fall wurde auch das in Abschnitt 3.5 vorgestellte Simulationsprogramm verwendet, um das Reflexionsverhalten des indirekt ablatierten Bereiches (inkl. hellen Ring) sowie des direkt ablatierten Bereiches zu simulieren. Dabei wurde ein Schichtsystem aus Luft/ SiN_x -Schicht ($n = 2,1$; $40 \text{ nm} \leq d \leq 65 \text{ nm}$ sowie $d = 110 \text{ nm}$; Gauß-förmig)/Silizium angenommen. In Abbildung 33 ist ein Vergleich von

realer Lichtmikroskopaufnahme und simulierten laserbestrahlte Gebiet dargestellt. Das laserbestrahlte Gebiet kann gut durch die Simulation wiedergegeben werden. Es kommt zu Abweichungen in der SiN_x -Insel, da sich, wie in der TEM-Aufnahme Abbildung 32 zu sehen ist, die SiN_x -Schicht im strukturellen Aufbau zur unbeeinflussten SiN_x -Schicht verändert hat.

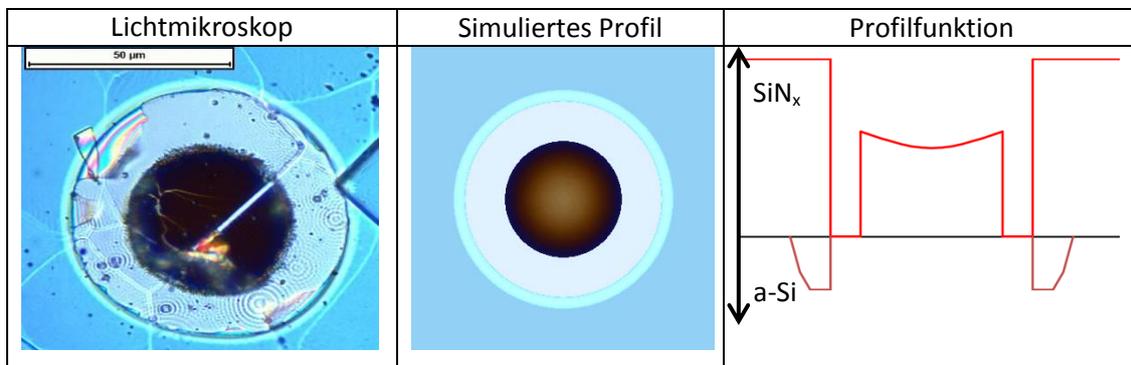


Abbildung 33: links: Lichtmikroskopaufnahme des indirekt ablatierten Bereiches (inkl. Heller Ring) sowie des direkt ablatierten Bereiches; mitte: Simulation des laserbestrahlten Gebietes; rechts: verwendete Profildaten

5.3.2 Zeitaufgelöste mikroskopische Untersuchung der Ablation

Um ein tieferes Verständnis für die Ablation und die Entstehung der SiN_x -Insel zu erwerben, wurden zeitaufgelöste mikroskopische Untersuchungen an der Hochschule München durchgeführt. Dafür wurde ein IR-fs-Laser mit einer Wellenlänge von 1053 nm und einer Pulsdauer von 660 fs genutzt. Selbst mit höchstmöglicher Pulsenergie konnte für Proben der Gruppe 5 keine SiN_x -Insel erzeugt werden. Daher wurden für diesen Versuch polierte Proben der Gruppe 2 verwendet, bei denen die SiN_x -Insel auch bei geringeren Intensitäten auftritt.

In Abbildung 34 sind die Aufnahmen der zeitaufgelösten mikroskopischen Untersuchung für eine Fluenz von 800 mJ/cm^2 dargestellt. Der untersuchte Zeitbereich beträgt 0 – 30 µs nach Pulsende. Direkt nach dem Pulsende ist ein schwach leuchtender Spot zu sehen, der um das helle Zentrum einen helleren Ring aufweist. In den bisher veröffentlichten Untersuchungsergebnissen der indirekten Ablation von SiO_2 -Schichten mit Hilfe der zeitaufgelösten Mikroskopie wurde immer eine zum Rand hin abnehmende Intensität gezeigt [33; 114]. Dieser bisher veröffentlichte Intensitätsverlauf der reflektierten Photonen ist verständlich, da für die Ablation ein Puls mit Gaußförmigen Intensitätsprofil verwendet wurde. Da in dem hier gezeigten Fall die SiN_x -Schicht allerdings den Ablationspuls im Zentrum absorbiert, entsteht in der SiN_x -Schicht ein hochangeregtes Elektronen-Loch-Plasma, das zum Ring hin abnimmt. Der hellere Ring wird durch das Elektronen-Loch-Plasma im Silizium erzeugt. Dieses hochangeregte Elektronen-Loch-Plasma führt zu einem ultraschnellen Schmelzen im Silizium [74]. Für die SiN_x -Schicht ist das anscheinend auch der Fall, da nach einer Pikosekunde nach dem Pulsende die Reflektivität im Zentrum wie auch im hellen Ring zunehmen. Eine Zunahme der Reflektivität als Folge einer höheren Leitungsbandelektronen-Konzentration kann dabei ausgeschlossen werden, da der Laserpuls zu diesem Zeitpunkt längst vorbei ist. Somit können keine neuen Leitungsbandelektronen generiert werden. Wahrscheinlicher ist daher in Anlehnung an die direkte Ablation von Silizium [64], dass im Zentrum mehr als 10 % der Valenzelektronen des involvierten Siliziumnitridvolumens angeregt sind. Dadurch wird das amorphe Siliziumnitrid instabil gegenüber Schubspannungen und verhält sich so wie eine Flüssigkeit. Eine Zunahme der Reflektivität ist die Folge. Das gilt auch für das involvierte Silizium am Rand. Dort ist die Zunahme der Reflektivität allerdings höher, wie es in Abbildung 35 zu sehen ist. Nach 10 ps nimmt

die Reflektivität im Zentrum stark ab. Sie fällt unter den Ausgangswert. In Anlehnung an die direkte Ablation von Silizium beginnt dort der direkte Abtrag von Siliziumnitrid. Es bildet sich ein Flüssigkeit-Gas-Gemisch (zwei-Phasen-Fluid), dass das reflektierte Licht streut. Im anschließenden Zeitbereich bis 500 ps bilden sich, wie es auch schon Bialkowski [74] für Silizium gezeigt hat, Newton'sche Ringe im Zentrum. Diese Newton'schen Interferenzringe entstehen, da das reflektierte Licht an der Grenzfläche Luft/expandierendes Flüssigkeit-Gas-Siliziumnitridgemisch mit dem reflektierten Licht von der Grenzfläche expandierendes Flüssigkeit-Gas-Siliziumnitridgemisch/nicht-ablatiertes Siliziumnitrid interferiert. Die Ringe sind allerdings schwieriger zu erkennen als jene, die Bialkowski [74] gezeigt hat. Am Rand entstehen auch Newton'sche Ringe, da dort das verdampfende Silizium die SiN_x-Schicht aufwölbt. Die Interferenzringe am Rand sind bei einer Nanosekunde sehr gut sichtbar. Nach 6 ns beginnt am Rand das Aufsprengen der SiN_x-Schicht. Dabei werden größere Partikel im Zeitbereich 10 – 100 ns nach außen getrieben, an denen das reflektierte Licht gebeugt wird. Das Aufsprengen der SiN_x-Schicht geht einher mit der Bildung einer Schockwelle an Luft, die in den Aufnahmen nach 10 bzw. 20 ns sehr gut zu sehen ist. Zudem nimmt die Reflektivität am Rand um mehr als 150% zum Ausgangswert zu, da das Silizium stärker als das Schichtsystem SiN_x/Si reflektiert. Der direkte Abtrag des Siliziumnitrides muss nach 50 ns abgeschlossen sein, da dann der Endwert der Reflektivität erreicht wurde. Dieser Reflektivitätswert liegt 60% unterhalb des Ausgangswertes. Das liegt zum einen daran, dass die zurückbleibende SiN_x-Schicht nun deutlich dünner ist. Zum anderen liegt es daran, dass die SiN_x-Schicht aufgrund des veränderten strukturellen Aufbaus (Vergleiche TEM-Aufnahme in Abbildung 25) einen anderen Brechungsindex aufweist. Daraus folgt nach Abschnitt 3.5 ein reduzierter Reflexionsgrad.

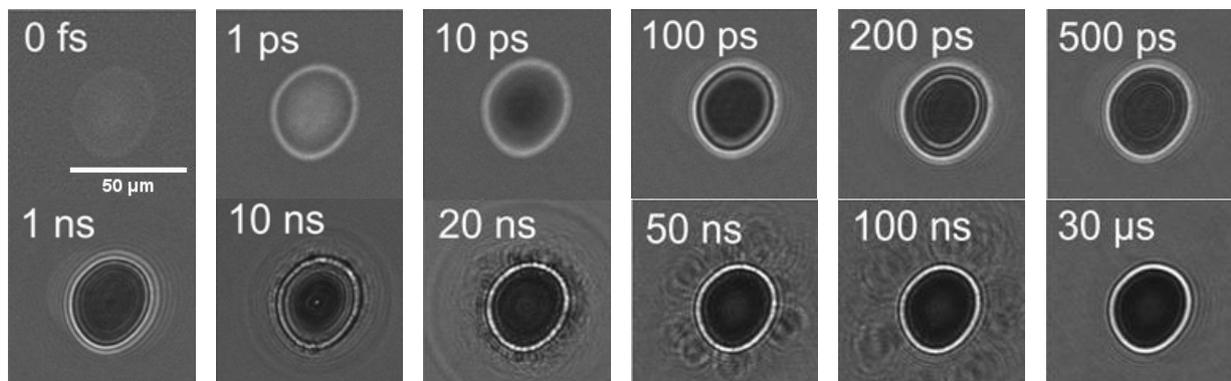


Abbildung 34: Zeitaufgelöste mikroskopische Untersuchungen an der Hochschule München mit IR-fs-Laser ($\lambda = 1053 \text{ nm}$, $\tau_p = 660 \text{ fs}$, $F_0 = 800 \text{ mJ/cm}^2$) SiN_x-Schicht Gruppe 2

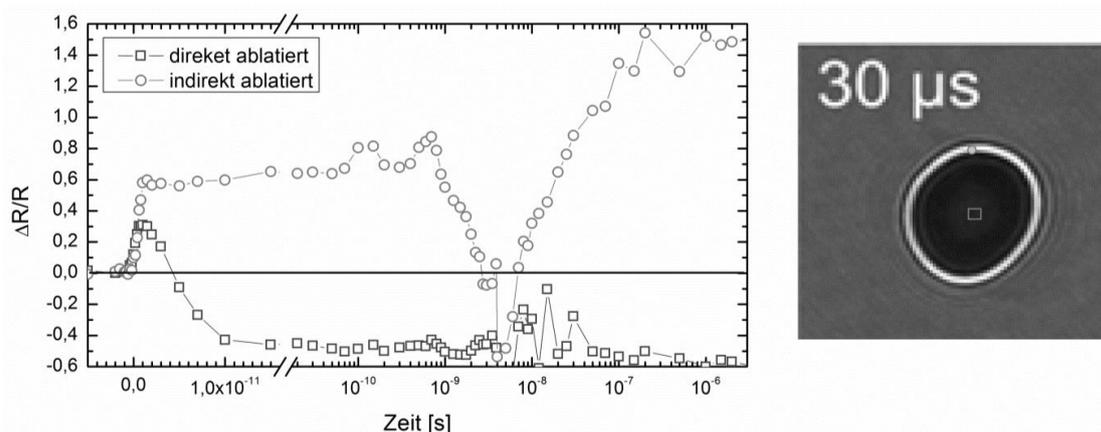


Abbildung 35: Reflektivitätsänderung für verschiedene Zeiten nach dem Ablationspuls für die direkte Ablation der SiN_x-Schicht (SiN_x) und die indirekte Ablation am Rand (Si)

5.3.3 Einfluss von Pulsdauer und Silizium-Dotierung

Die Ergebnisse der letzten Seiten deuten darauf hin, dass es sich bei dem Energieeintrag, der zur direkten Ablation der SiN_x -Schicht führt, um einen nichtlinearen Absorptionsprozess handeln muss. Wie dieser genau abläuft, soll im Folgenden genauer beschrieben werden. Dazu wurden pulsdauerabhängige Ablationsversuche mit dem IR-fs-Laser im Pulsdauerbereich von 0,3 - 10 ps an Proben der Gruppe 5 durchgeführt. Zusätzlich wurden Proben mit unterschiedlicher Dotierung des Siliziums verwendet. Neben der Bor-Basisdotierung (p-Silizium; $N_{\text{Bor}} \approx 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), die in Abschnitt 5.3.1 genutzt wurde, wurden Proben verwendet, die im ersten Fall eine hoch Phosphor-dotierte Siliziumschicht (n^{++} -Silizium; $N_{\text{Phosphor}} \approx 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; $d = 300 \text{ nm}$) und im zweiten Fall eine hoch Bor-dotierte Siliziumschicht (p^{++} -Silizium; $N_{\text{Bor}} \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$; $d = 1 \text{ }\mu\text{m}$) zwischen Basis und SiN_x -Schicht aufwiesen. An der Grenzfläche SiN_x/Si zeichnen sich die hoch Phosphor-dotierten Proben durch eine hohe Konzentration an freien Elektronen im Leitungsband des Siliziums und die die hoch Bor-dotierten Proben durch eine hohe Konzentration an freien Löchern im Valenzband des Siliziums aus. Die verwendeten Probenstrukturen sind in Abbildung 36 dargestellt.

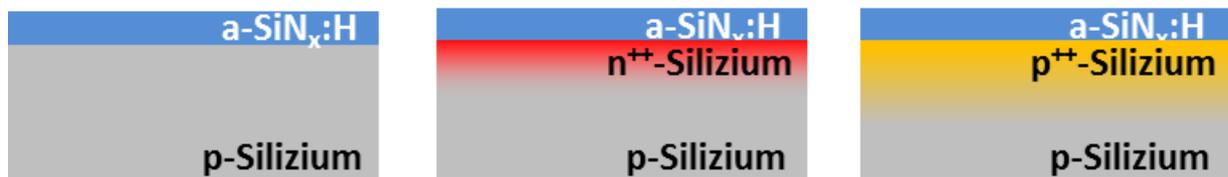


Abbildung 36: Verwendete Probenstrukturen

In Abbildung 37 sind Lichtmikroskop-, REM-Aufnahmen und EDX-Karten des Stickstoff K_{α} -Peaks von einer Probe der Gruppe 5 nach Laserablation für 3 unterschiedliche Pulsdauern dargestellt. Dabei wurde mit einer konstanten Fluenz von 1200 mJ/cm^2 gearbeitet. Weiterhin befand sich bei dieser Probe unterhalb der SiN_x -Schicht eine hoch Phosphor-dotierte Siliziumschicht. Für hohe Pulsdauern (12,6 ps) kann eine indirekte Ablation nachgewiesen werden, wie sie auch schon in Abbildung 23 d-f) bei kleiner Fluenz und geringer Pulsdauer zu sehen war. Mit abnehmender Pulsdauer nimmt zum einen der Ablationskraterdurchmesser zu, zum anderen entsteht die SiN_x -Insel, deren Fläche mit geringerer Pulsdauer zunimmt. Dies kann auch in den EDX-Karten des Stickstoff K_{α} -Peaks nachvollzogen werden.

Anschließend wurden aus den oben gezeigten Lichtmikroskopaufnahmen die Schwellfluenzen $F_{\text{th_Ablation}}$ und $F_{\text{th_braune Schicht}}$ in Abhängigkeit von der Pulsdauer (0,3 – 10 ps) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 38 als Schwellintensitäten zusammengefasst, um die Pulsdauerabhängigkeit mit den Literaturwerten aus Abschnitt 3.3 besser vergleichen zu können. Zusätzlich sind dort die jeweiligen Schwellintensitäten für die hoch bzw. niedrig Bor-dotierten Proben dargestellt. Generell zeigen die Diagramme, dass mit höherer Pulsdauer die Schwellintensitäten abnehmen. In beiden Diagrammen sind zur besseren Verdeutlichung zusätzlich Trendlinien mit Exponenten angegeben. Ein weiteres Ergebnis für die Schwellintensitäten $I_{\text{th_Ablation}}$ der indirekten Ablation ist, dass die hoch Phosphor-dotierten Proben die geringsten und die niedrig Bor-dotierten Proben die höchsten Schwellintensitäten für jede Pulsdauer aufweisen. Im Fall der SiN_x -Insel ($I_{\text{th_braune Schicht}}$) ändert sich das Bild. Dort kann zwar auch für die hoch Phosphor-dotierten Proben die geringsten Schwellintensitäten erreicht werden.

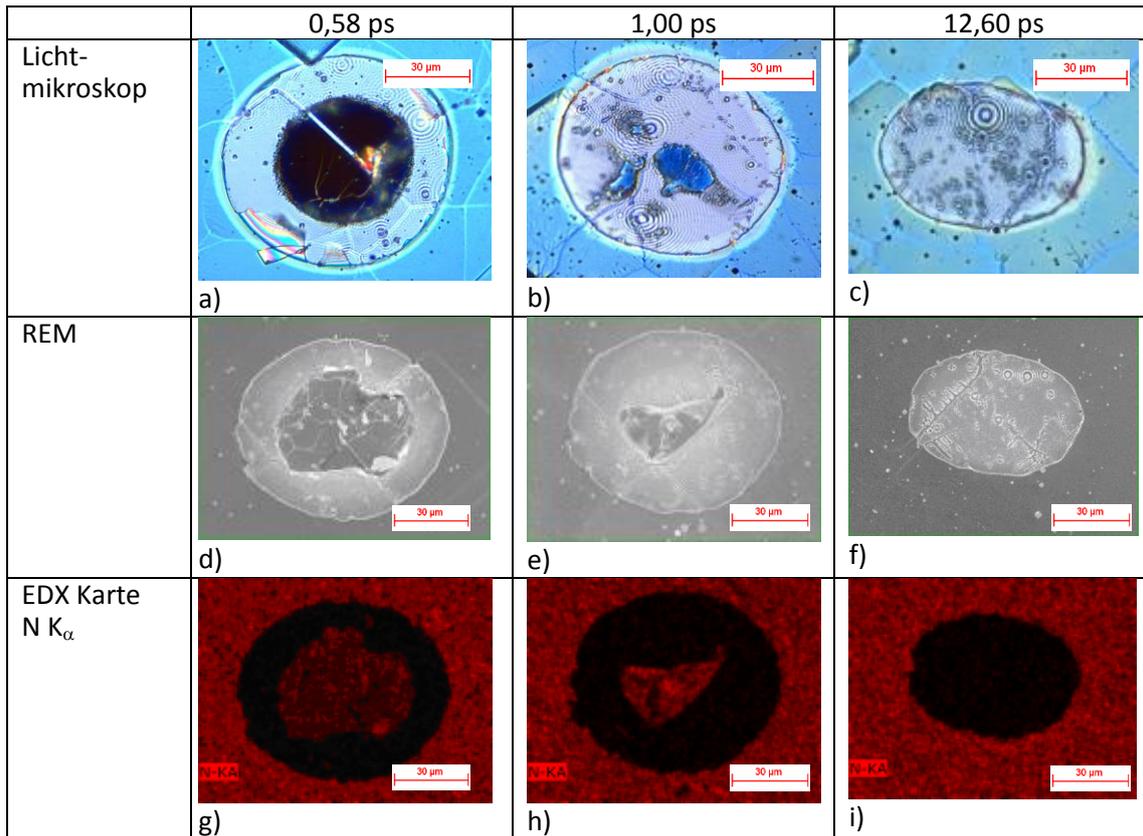


Abbildung 37: Lichtmikroskop-Aufnahmen [a)-c)], REM-Aufnahmen [d)-f)] und EDX Karte [g)-i)] von einer Probe der Gruppe 5 (mit hoch Phosphor dotierter Schicht unterhalb der SiN_x-Schicht) nach Laserablation für 3 unterschiedliche Pulsdauern bei einer konstanten Fluenz von 1200 mJ/cm²

Die hoch Bor-dotierten Proben benötigen hier allerdings die höchsten Schwellintensitäten. Im Folgenden sollen die einzelnen Ergebnisse ausführlich diskutiert werden. Dabei wird mit der indirekten Ablation begonnen. Anschließend wird die direkte Ablation beschrieben.

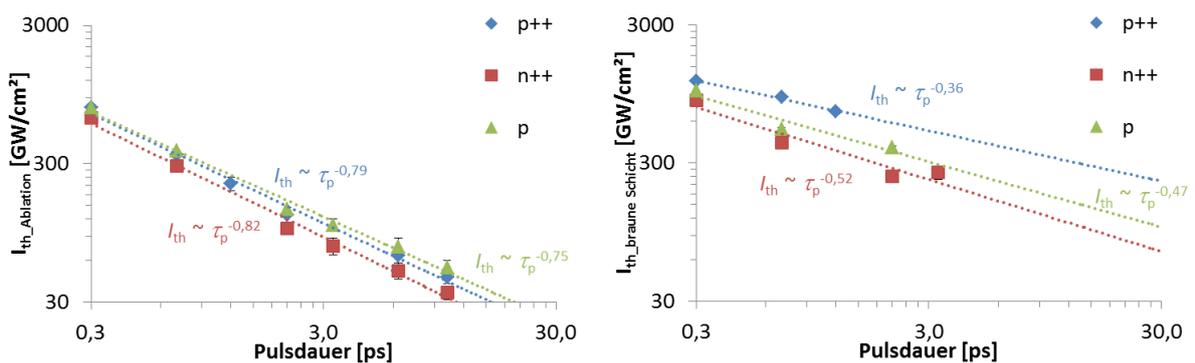


Abbildung 38: Schwellintensitäten $I_{th_Ablation}$ (links) und $I_{th_braune\ Schicht}$ (rechts) in Abhängigkeit der Pulsdauer für p (Bor-dotiertes) p⁺⁺ (hoch Bor dotiertes) und n⁺⁺ (hoch Phosphor-dotiert) Silizium; der Gauß'sche Strahlradius beträgt in allen Fällen $26 \pm 2 \mu\text{m}$ nach Laserablation mit $\lambda = 1025 \text{ nm}$

Indirekte Ablation

Wie in Abbildung 38 zu sehen ist, nehmen die Schwellintensitäten für die indirekte Ablation mit steigender Pulsdauer ab. Ein ähnliches Ergebnis wurde von Rublack et al. [34] für die indirekte Ablation von SiO₂-Schichten von Silizium und von Pronko et al. [65] für die Ablation von Silizium

gezeigt. In dieser Arbeit wurde ermittelt, dass der Verlauf der Funktion $I_{th_Ablation}(\tau_p)$ proportional zu $\tau_p^{-0,8}$ ist. Ein Vergleich mit den Gleichungen Gl. 17 und Gl. 20 aus Abschnitt 3.3 zeigt, dass sich die Pulsdauerabhängigkeit der Ablation des Halbleiters Silizium bei $\lambda = 1025$ nm genauso beschreiben lässt wie die Ablation eines Dielektrikums mit hoher Bandlücke, bei dem die Lawinenionisation dominiert und durch die Mehrphotonenabsorption unterstützt wird. Der Anteil der linearen Absorption an der Gesamtabsorption ist bei $\lambda = 1025$ nm vernachlässigbar klein. Der lineare Absorptionskoeffizient ist auch mit Berücksichtigung der freien Ladungsträgerabsorption [115] kleiner als 1000 cm^{-1} . Dies entspricht einer Eindringtiefe von mehr als $100\text{ }\mu\text{m}$. Die mikroskopischen Untersuchungen aus Abschnitt 5.3.1 deuten jedoch darauf hin, dass die Eindringtiefe sehr oberflächennah ($< 50\text{ nm}$) sein muss. Diese geringen Eindringtiefen können im Silizium bei 1025 nm nur durch die Mehrphotonenabsorption und die Lawinenionisation erreicht werden. Silizium als indirekter Halbleiter besitzt eine viel höhere Absorption im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich, da dort für die Absorption weniger Phononen benötigt werden. Für die direkte Bandlücke von Silizium ($3,4\text{ eV}$) wäre bei der verwendeten Wellenlänge ($\lambda = 1025\text{ nm} \rightarrow E_{ph} = 1,2\text{ eV}$) ein Drei-Photonenprozess notwendig. Der Drei-Photonenprozess dominiert den Absorptionsprozess allerdings nicht, da die Schwellintensität von der Siliziumdotierung abhängig ist. Im Falle der Mehrphotonenabsorption ist die Schwellintensität unabhängig von der Siliziumdotierung, da hier nur die Bandlücke wichtig ist. Durch die Dotierung ändert sich die Bandlücke jedoch nur minimal, die Anzahl an freien Ladungsträgern allerdings beträchtlich. Somit spielt die Lawinenionisation eine entscheidende Rolle im Absorptionsprozess.

Um die Abhängigkeit der Schwellintensität $I_{th_Ablation}$ von der Siliziumdotierung genauer zu verstehen, wurden die Elektronen- und Löcherkonzentrationen von der Grenzfläche SiN_x/Si bis zu einer Tiefe von einem Mikrometer in das Silizium hinein mit der Software PC1D [116] simuliert. Das Ergebnis der Simulation ist in Abbildung 39 dargestellt. Die hoch Phosphor-dotierte Probe zeichnet sich durch die höchste und die hoch Bor-dotierte Probe durch die niedrigste Elektronenkonzentration an der Oberfläche aus. Da auf Silizium die SiN_x -Schicht eine positive Grenzflächenladungsdichte von ca. 10^{12} cm^{-2} [117] aufweist, werden für die niedrig Bor-dotierte Probe Elektronen bis zu einer Konzentration von über 10^{18} cm^{-3} an der Grenzfläche SiN_x/Si angesammelt. Für die Löcherkonzentrationen ist der Verlauf genau entgegengesetzt. Für die Simulation wurde ein Basiswiderstand des p-Siliziums von $3\text{ }\Omega\text{cm}$, ein Emitterschichtwiderstand des n^+ -Siliziums von $50\text{ }\Omega/\text{sq}$. und ein Emitterschichtwiderstand des p^+ -Siliziums von $80\text{ }\Omega/\text{sq}$. angenommen.

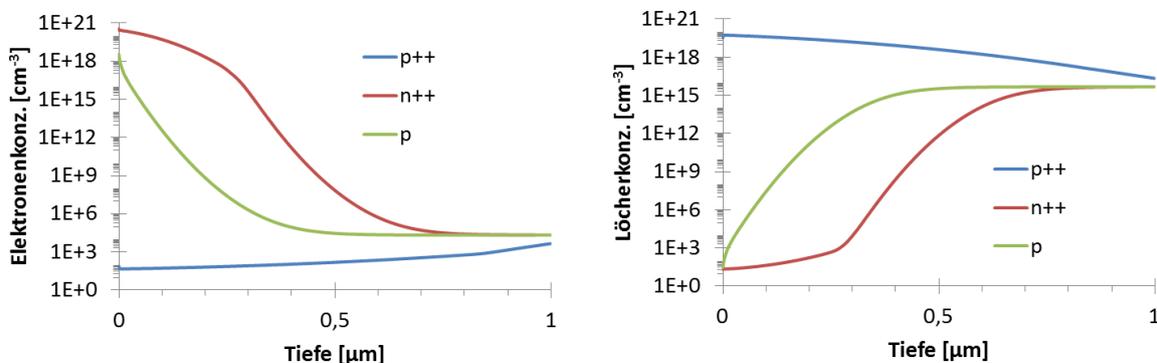


Abbildung 39: Simulation der Elektronen- und Löcherkonzentration mit PC1D Version 5 [116] für die drei verwendeten Siliziumdotierungen mit SiN_x auf der Oberfläche

Der Vergleich der Schwellintensität $I_{th_Ablation}$ für 10 ps in Abbildung 40 a) mit der Anfangskonzentration an freien Ladungsträgern zeigt, dass mit einer höheren Konzentration an freien Ladungsträgern die Schwellintensität $I_{th_Ablation}$ abnimmt. Dies ist ein wichtiges Erkenntnis, da für die Lawinenionisation im Silizium somit die Art der Dotierung unwichtig ist. Es ist nur die Konzentration entscheidend. In der Literatur wurde bisher nur die Lawinenionisation mit Elektronen (siehe Abbildung 40 c)) beschrieben. Anscheinend funktioniert sie auch mit Löchern (siehe Abbildung 40 b)). Dabei müssen in Analogie zur Lawinenionisation mit Elektronen „Saatlöcher“ im Valenzband durch die Laserphotonen weiter angeregt werden, bis sie ein Loch im Leitungsband durch Stoßanregung ins Valenzband anregen können. Im Leitungsband wird dabei ein Elektron generiert, so wie bei der Lawinenionisation mit Elektronen ein Loch im Valenzband generiert wurde.

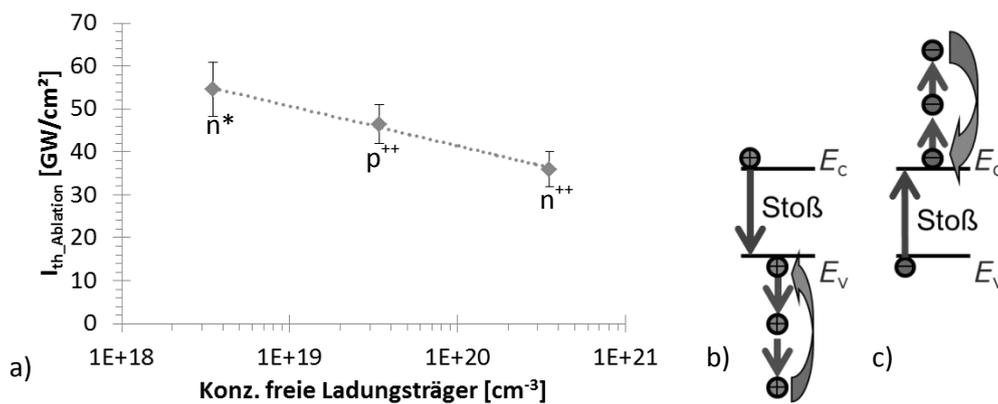


Abbildung 40: a) Schwellintensität $I_{th_Ablation}$ bei 10 ps in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration der freien Ladungsträger; n^* , da eigentliches p-Silizium durch SiN_x -Schicht an Oberfläche eine Inversionsschicht ausbildet; Lawinenionisation mit Löchern in b) und mit Elektronen in c)

Durch die Lawinenionisation entsteht so ein hochangeregtes Elektronen-Loch-Plasma. Dies führt im Anschluss zur Entstehung des zwei-Phasen-Fluides (siehe Abschnitt 3.3). Aufgrund der Expansion des zwei-Phasen-Fluides wird die oberhalbliegende SiN_x -Schicht aufgewölbt und bricht schließlich auf (siehe Abschnitt 5.3.1).

Direkte Ablation

Die Schwellintensität für die direkte Ablation der SiN_x -Schicht nimmt wie auch schon bei der indirekten Ablation mit steigender Pulsdauer ab. Die Proportionalität von der Pulsdauer unterscheidet sich indes vom indirekten Ablationsfall. So ist nach Abbildung 38 der Verlauf der Funktion $I_{th_braune\ Schicht}(\tau_p)$ für die hoch Phosphor-dotierte Probe sowie für die niedrig Bor-dotierte Probe proportional zu $\tau_p^{-0,5}$. Ein Vergleich mit den Gleichungen Gl. 17 und Gl. 20 aus Abschnitt 3.3 zeigt, dass sich die Pulsdauerabhängigkeit der direkten Ablation der SiN_x -Schicht von n^{++} - und p-Silizium bei $\lambda = 1025$ nm genau so beschreiben lässt, wie ein Dielektrikum mit hoher Bandlücke, bei dem die Lawinenionisation dominiert und der dabei auftretende Elektronenverlust ausschließlich über Rekombination verursacht wird. Für die hoch Bor-dotierte Probe ist der Verlauf der Funktion $I_{th_braune\ Schicht}(\tau_p)$ proportional zu $\tau_p^{-0,35}$. Somit lässt sich die Pulsdauerabhängigkeit für die Ablation der p^{++} -Probe nach den Gleichungen Gl. 17 und Gl. 20 aus Abschnitt 3.3 genauso beschreiben wie ein

Dielektrikum mit großer Bandlücke, bei dem während der Lawinenionisation neben der Rekombination auch die Elektronendiffusion als Elektronenverlust auftritt.

Dass es sich bei der Absorption um eine Lawinenionisation handelt, ist wahrscheinlich. Dass dabei ein Elektronenverlust durch Rekombination auftritt, ist möglich. Allerdings kann für die p^{++} -Probe ein Elektronenverlust durch Elektronendiffusion ausgeschlossen werden, da der Pulsdauerbereich ($\tau_p < 3$ ps) viel kleiner als die Elektronendiffusionszeit ist (siehe Abschnitt 3.3). Um eine Erklärung für diese Pulsdauerabhängigkeit zu erarbeiten, muss die Frage beantwortet werden, warum die direkte Ablation von der unterliegenden Siliziumdotierung abhängt.

Eine Erklärung für diese Abhängigkeit von der Siliziumdotierung ist nicht offensichtlich, da die eingestrahlten Laserphotonen zuerst die SiN_x -Schicht durchdringen müssen, um mit dem Silizium wechselwirken zu können. Das heißt, eine dominierende intrinsische Absorption durch lineare oder nichtlineare Absorption beim ersten Durchlauf durch die SiN_x -Schicht kann ausgeschlossen werden. Sonst wären die Laserphotonen schon absorbiert, bevor sie das Silizium erreichen würden. Allerdings handelt es sich bei der SiN_x -Schicht mit einer Schichtdicke von ca. 100 nm um eine sehr dünne dielektrische Schicht bei der die Mehrfachreflexion nicht vernachlässigt werden darf. Somit wird die Reflexion an der Grenzfläche SiN_x/Si wichtig. Wenn die Siliziumdotierung einen Einfluss auf die Reflexion an der Grenzschicht SiN_x/Si hätte, würden somit je nach Siliziumdotierung unterschiedlich viele Photonen wieder in die SiN_x -Schicht reflektiert werden. Innerhalb der Pulsdauer würden sich dann eingestrahlte Photonen mit mehrfachreflektierten Photonen überlagern. Dadurch wird die Photonenkonzentration in der SiN_x -Schicht stark erhöht. Damit steigt die Wahrscheinlichkeit der Lawinenionisation. Um die Abhängigkeit des Reflexionsgrades von der Siliziumdotierung und somit von der freien Ladungsträgerkonzentration zu bestimmen, muss das Drude-Modell verwendet werden. Es behandelt die freien Ladungsträger als freies Ladungsträgergas, bei dem die freien Ladungsträger nur durch Stöße miteinander wechselwirken. Das Drude-Modell liefert einen additiven Beitrag zur komplexen Dielektrischen Funktion [118]

$$\varepsilon = \varepsilon_s + \varepsilon_{Dr} - 1. \quad \text{Gl. 44}$$

ε_s ist dabei die Dielektrische Funktion des ungestörten Festkörpers. Für den komplexen Drude-Beitrag $\varepsilon_{Dr} = \varepsilon_{Dr1} + j\varepsilon_{Dr2}$ gilt in Abhängigkeit von der Laserphotonenfrequenz¹⁰ ω

$$\begin{aligned} \varepsilon_{Dr1}(\omega) &= 1 - \frac{\omega_p^2 \tau_{Sto\beta}^2}{1 + \omega^2 \tau_{Sto\beta}^2} \\ \varepsilon_{Dr2}(\omega) &= \frac{\omega_p^2 \tau_{Sto\beta}}{\omega^2 (1 + \omega^2 \tau_{Sto\beta}^2)} \end{aligned} \quad \text{Gl. 45}$$

mit der Stoßzeit der freien Ladungsträger $\tau_{Sto\beta}$ und der Plasmafrequenz

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N_L q^2}{\varepsilon_0 m_e^*}}. \quad \text{Gl. 46}$$

Die Plasmafrequenz setzt sich aus den Konstanten: Elementarladung e und Dielektrizitätskonstante ε_0 sowie aus den Parametern: Konzentration an freien Ladungsträgern N_L und deren effektive Masse m_e^* zusammen. Der Zusammenhang zwischen dem komplexen Brechungsindex $n^* = n + j\kappa$ aus

¹⁰ Zusammenhang zur Laserwellenlänge λ über Vakuumlichtgeschwindigkeit c_0 : $c_0 = \omega\lambda$

Abschnitt 3.5 und der Dielektrischen Funktion ist $n^* = \sqrt{\varepsilon}$. Somit kann durch Verwendung der Gleichungen Gl. 23 bis Gl. 26 der Reflexionsgrad in Gl. 27 an der Grenzfläche SiN_x/Si berechnet werden. Für die Stoßzeit $\tau_{\text{Stoß}}$ wird in dieser Arbeit ein Wert von 1 fs und für die effektive Masse ein Wert von $4,6 \cdot 10^{-31} \text{ kg}^{11}$ angenommen [74]. Mit diesen Werten ergibt sich in Abbildung 41 der Verlauf des Reflexionsgrades an der Grenzfläche SiN_x/Si für eine Wellenlänge von 1025 nm in Abhängigkeit von der Konzentration der freien Ladungsträger.

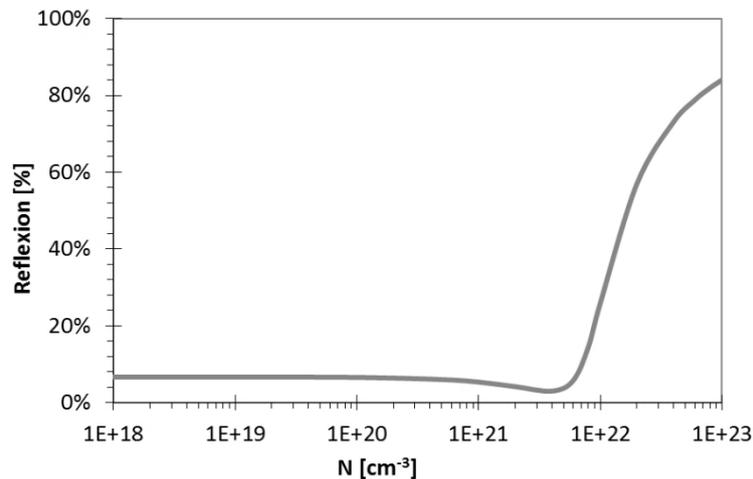


Abbildung 41: Reflexionsgrad an der Grenzfläche SiN_x ($n = 2,1$) / Si in Abhängigkeit der Konzentration der freien Ladungsträger für $\lambda = 1025 \text{ nm}$

Das Drude-Modell zeigt in Abbildung 41 für Silizium erst ab einer Ladungsträgerkonzentration von ca. 10^{22} cm^{-3} ein signifikantes Ansteigen des Reflexionsgrades. Dann wären fast 10 % der Valenzelektronen angeregt. Der Siliziumkristall würde in diesem Fall instabil gegenüber Schubspannungen werden und sich so wie eine Flüssigkeit verhalten [74]. Das heißt, die Anfangskonzentration der freien Ladungsträger hat keinen Einfluss auf den Reflexionsgrad.

Es wäre nun jedoch denkbar, dass die Anfangskonzentration der freien Ladungsträger einen Einfluss auf das ultra-schnelle Schmelzverhalten von Silizium hat. Indem durch eine hohe Anfangskonzentration der freien Ladungsträger schneller noch mehr neue Ladungsträger generiert werden, die dann früher ein ultra-schnelles Schmelzen ermöglichen und somit einen Reflexionsgradanstieg zur Folge hätten. In dem Fall würde die Siliziumdotierung einen Einfluss auf den Reflexionsgrad ausüben. Aus der TEM-Aufnahme Abbildung 32 in Abschnitt 5.3.1 wird hingegen ersichtlich, dass das Silizium unterhalb der SiN_x -Schicht nicht flüssig gewesen sein kann. Es hat sich keine a-Si-Schicht gebildet. Daher kann die Erklärung über Reflexionsgrade, die von der Siliziumdotierung abhängen, nicht richtig sein. Es muss also eine andere Erklärung erarbeitet werden.

Bei der Betrachtung von Abbildung 42 wird ersichtlich, dass die Schwellintensität $I_{\text{th_braune Schicht}}$ von der Anfangselektronenkonzentration im Silizium abhängt. Je mehr freie Elektronen im Silizium vorhanden sind, desto geringer ist die notwendige Intensität für die direkte Ablation der SiN_x -Schicht.

¹¹ Halber Wert der Elektronenruhemasse

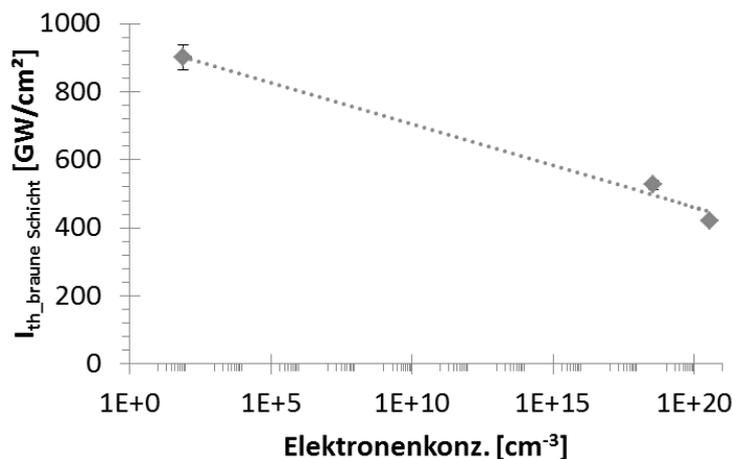


Abbildung 42: Schwellintensität $I_{\text{th_braune Schicht}}$ bei 0,7 ps in Abhängigkeit von der Anfangselektronenkonzentration an der Grenzfläche SiN_x/Si ; n^* , da eigentliches p-Silizium durch SiN_x -Schicht an Oberfläche eine Inversionsschicht ausbildet

Die plausibelste Erklärung dafür ist, dass innerhalb der ersten 100 fs des Pulses im Silizium hochangeregte Elektronen erzeugt werden. Ein Teil der hochangeregten Elektronen können Zustände im Leitungsband des Siliziumnitrids annehmen. Unter der Annahme einer Elektronengeschwindigkeit¹² von $2 \cdot 10^5$ m/s würden die ersten im Silizium angeregten Elektronen nach 100 fs schon 20 nm in die SiN_x -Schicht eingedrungen sein. Dort absorbieren diese Elektronen leichter weitere Photonen, da in der SiN_x -Schicht aufgrund der Mehrfachreflexion die Photonenkonzentration höher als im Silizium ist. Die so, sehr hoch angeregten Elektronen leiten anschließend als Saatelektronen die Lawinenionisation in der SiN_x -Schicht ein. In der Folge wird die SiN_x -Schicht hoch absorbierend. Es gelangen immer weniger Photonen in das unterliegende Silizium. Der Energieeintrag in das Silizium reicht anschließend nicht aus, um die Schmelztemperatur zu überschreiten. Eine indirekte Ablation ist somit unmöglich. Die absorbierte Laserenergie in der SiN_x -Schicht reicht jedoch aus, um die kritische Leitungsbandkonzentration zu erreichen, die Schicht teilweise zu verdampfen und somit direkt zu ablatieren.

Um die Gültigkeit der Erklärung zu verifizieren, muss noch die Pulsdauerabhängigkeit überprüft werden. Wie weiter oben gezeigt wurde, ist der Verlauf der Funktion $I_{\text{th_braune Schicht}}(\tau_p)$ für die n^{++} -Probe sowie für die p-Probe proportional zu $\tau_p^{-0,5}$. Sie verhalten sich somit wie ein Dielektrikum mit hoher Bandlücke, bei dem die Lawinenionisation dominiert und der dabei auftretende Elektronenverlust über Rekombination verursacht wird. Für die p^{++} -Probe muss das genauso gelten. Einen Einfluss durch die Elektronendiffusion kann, wie oben bereits gezeigt wurde, ausgeschlossen werden. Der Unterschied zwischen den Proben ist die Anfangskonzentration der Leitungsbandelektronen im Silizium. Für die n^{++} -Probe sowie für die p-Probe sind bereits ausreichend Leitungsbandelektronen vorhanden, die als Saatelektronen für die Lawinenionisation in der SiN_x -Schicht bereit stehen. Für die p^{++} -Probe müssen aufgrund der geringen Anfangskonzentration an Leitungsbandelektronen im Silizium erst Valenzelektronen angeregt werden.

¹² Die maximale Geschwindigkeit von Elektronen im Silizium beträgt $2 \cdot 10^5$ m/s [119]. Für das verwendete amorphe Siliziumnitrid gibt es keine dem Autor bekannten Literaturwerte für die Elektronengeschwindigkeit. Daher wurde der Wert von Silizium angenommen.

Eine schematische Darstellung der Anregungen ist in Abbildung 43 dargestellt. Die Banddiagramme wurden mit PC1D berechnet. Dabei wurden eine positive Grenzflächenladungsdichte der SiN_x -Schicht von 10^{12} cm^{-2} , eine Bandlücke der SiN_x -Schicht von 2,5 eV, ein Basiswiderstand des p-Siliziums von $2 \Omega\text{cm}$, ein Emitterschichtwiderstand des n^+ -Siliziums von $50 \Omega/\text{sq}$. und ein Emitterschichtwiderstand des p^+ -Siliziums von $80 \Omega/\text{sq}$. angenommen. Wie in Abbildung 43 zu sehen ist, überwinden die angeregten Elektronen das Vakuumlevel E_{vac} . Sie hätten somit genügend Energie, um die SiN_x -Schicht zu verlassen und nicht mehr als Saatelektron zur Verfügung zu stehen. Zu einer gewissen Wahrscheinlichkeit findet allerdings die Stoßanregung eines Valenzelektrons statt. Dadurch verlieren die hochangeregten Elektronen einen Teil ihrer Energie und besitzen nun wieder eine Energie unterhalb des Vakuumlevels. Die Anregung durch die Photonen kann damit von vorn beginnen, nun auch mit den gerade angeregten Valenzelektronen. Die SiN_x -Schicht wird hochabsorbierend. Wenn dabei die kritische Leitungsbandkonzentration bzw. die Verdampfungstemperatur in der SiN_x -Schicht überschritten wird, folgt die direkte Ablation der Schicht.

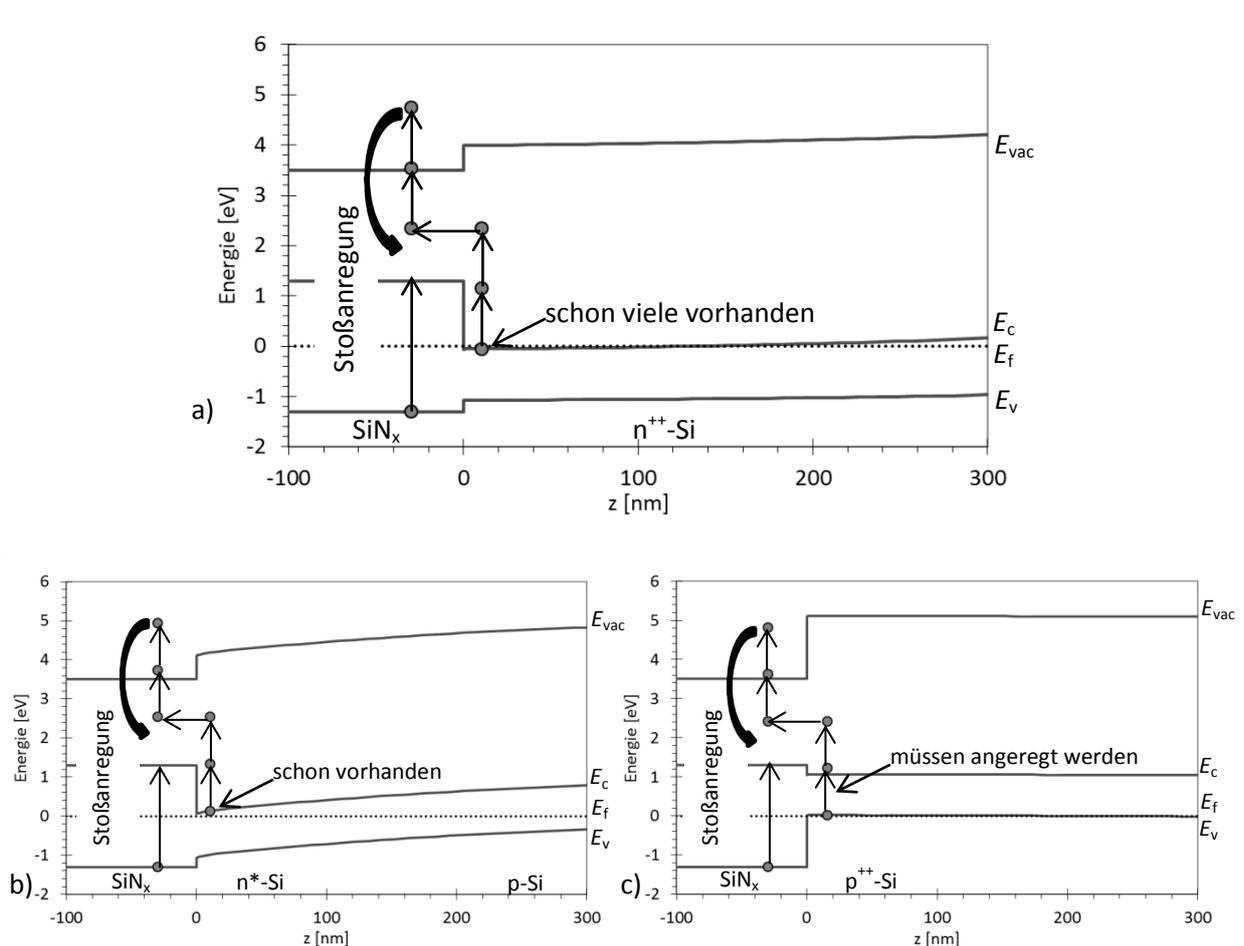


Abbildung 43: Simulierte Bänderdiagramme mit Anregungspfade für Elektronen für a) hoch Phosphor-dotierte Probe; b) niedrig Bor-dotierte Probe und c) hoch Bor-dotierte Probe

5.3.4 Mehrfachpulse

Wie in den vorangegangenen Abschnitten zu sehen war, konnte mit dem IR-fs-Laser mit einem einzigen 0,3 ps-Laserpuls mit höchstmöglicher Pulsenergie die „SiN_x-Insel“ nicht vollständig direkt abgetragen werden. Daher wurden Experimente mit Mehrfachpulsen durchgeführt, die hier der Vollständigkeit halber mit aufgeführt werden sollen.

In Abbildung 44 ist zu sehen, dass mit zwei identischen Pulsen im Zentrum des laserbestrahlten Gebietes die SiN_x-Schicht vollständig abgetragen werden kann. Zum Rand hin entsteht ein blau-brauner Ring, da dort aufgrund des Gauß-förmigen Intensitätsprofils die Intensität nicht ausreicht, um die SiN_x-Schicht vollständig zu entfernen. Erst mit drei Laserpulsen kann auch dort die SiN_x-Schicht vollständig entfernt werden. Durch die Mehrfachpulse wird die Oberfläche stark angeraut. In der Literatur wird die angeraute Struktur auch als Rippel-Struktur bezeichnet (Vgl. Abschnitt 3.6). Rippel-Strukturen entstehen dadurch, dass Laserphotonen an Oberflächenunebenheiten gestreut werden und mit anderen Laserphotonen interferieren [94]. Generell tritt der Effekt auch bei einem Laserpuls auf. Dies ist in Abbildung 44 durch einen roten Pfeil gekennzeichnet. Durch jeden weiteren Laserpuls bilden die vorhandenen Rippel-Strukturen Streuobjekte für weitere Rippel-Strukturen.

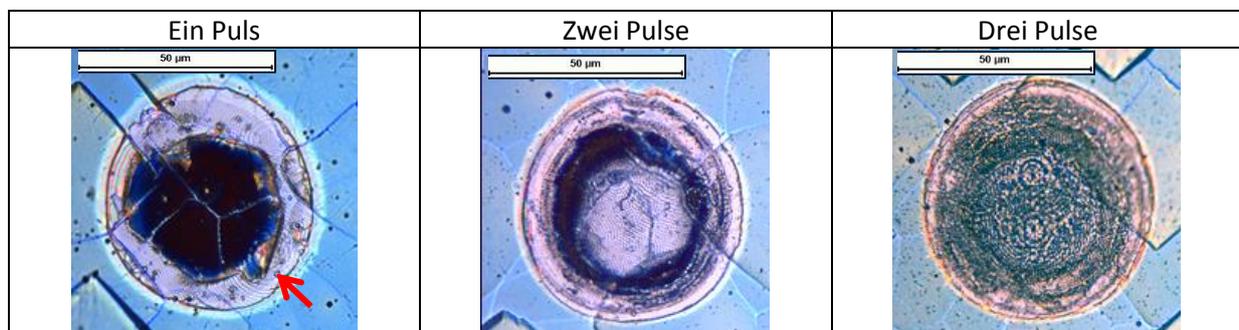


Abbildung 44: Einfluss von Mehrfachpulsen auf die Ablation; $E_p = 32 \mu\text{J}$ $\lambda = 1025 \text{ nm}$, $\tau_p = 0,3 \text{ ps}$

5.4 Einfluss der Wasserstoffkonzentration

Nachdem der Absorptions- und Ablationsmechanismus detailliert für Proben der Gruppe 5 beschrieben worden ist, werden nun diese Erkenntnisse auf die Gruppen 1 und 2 verallgemeinert. Die Gruppen 1 und 2 unterscheiden sich von Gruppe 5 nach Abschnitt 5.1 nur in der Wasserstoffkonzentration. Um die in Abschnitt 5.2 gezeigten Unterschiede in der Schwellfluenz der direkten Ablation erklären zu können, wurden pulsdauerabhängige Ablationsversuche mit dem IR-fs-Laser durchgeführt. In Abbildung 45 sind Lichtmikroskop-Aufnahmen nach der Einzelpuls-Laserablation für n⁺⁺-Proben mit unterschiedlicher Wasserstoffkonzentration zusehen. Dabei wurde bei einer konstanten Fluenz von 1200 mJ/cm² die Pulsdauer variiert. Der Unterschied in der Wasserstoffkonzentration führt hierbei dazu, dass die Fläche der „SiN_x-Insel“ mit höherer Wasserstoffkonzentration bei konstanter Pulsdauer zunimmt. So ist bei $\tau_p = 0,32 \text{ ps}$ für Gruppe 1 eigentlich keine Insel mehr vorhanden. Hier gibt es einen kontinuierlichen Übergang.

Weiterhin kann festgehalten werden, dass auf allen Lichtmikroskop-Aufnahmen in Abbildung 45 der helle Ring zu sehen ist. Das heißt, aufgrund des Gauß-förmigen Intensitätsprofils hat für kleine Fluenzen der Laserenergieeintrag ausschließlich im Silizium stattgefunden. Das Silizium ist geschmolzen und wurde durch einen schnellen Abkühlprozess amorph (Vgl. hierzu Abschnitt 5.3.1).

Eine plausible Erklärung für den Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf die Absorption durch Lawinenionisation mittels Saatelektronen aus dem Silizium ist in Abbildung 46 zu sehen. Die Banddiagramme sind dabei in Anlehnung an Schmidt et al. [120] entwickelt worden. An der Grenzfläche zwischen Silizium und SiN_x -Schicht wird prozessbedingt eine sehr dünne, ca. 2 nm dicke, Siliziumoxynitrid-Schicht (SiO_xN_y -Schicht) abgeschieden. Für die SiO_xN_y -Schicht wurde eine Bandlücke von 12 eV angenommen. In der SiO_xN_y -Schicht befinden sich offene Siliziumbindungen, die mit drei Sauerstoffatomen oder in Kombination von Sauerstoff und Stickstoff zurückgebunden sind und als Defekte wirken. Die Energieniveaus dieser Defekte liegen oberhalb der Leitungsbandkante von Silizium. Zusätzlich gibt es bis in die SiN_x -Schicht hinein, die K^+ -Zentren. Die K^+ -Zentren sind offene Siliziumbindungen, die mit drei Stickstoffatomen zurückgebunden sind. Sie wirken ebenfalls als Defekte.

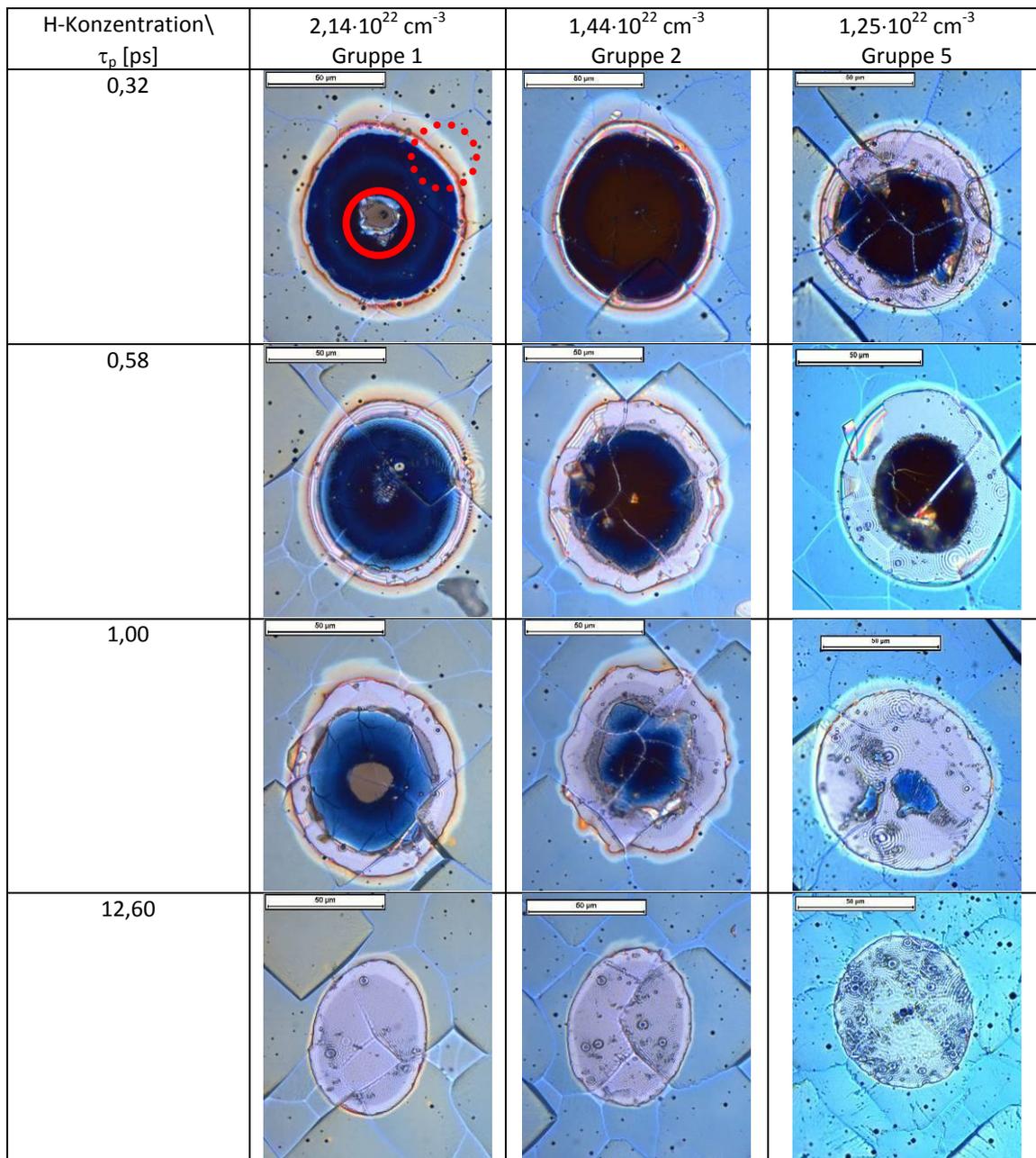


Abbildung 45: Lichtmikroskop-Aufnahmen nach Laserablation mit unterschiedliche Pulsdauern bei einer konstanten Fluenz von 1200 mJ/cm^2 für Proben mit unterschiedlicher Wasserstoffkonzentration (mit hoch Phosphor-dotierter Schicht unterhalb der SiN_x -Schicht)

Die Energieniveaus dieser K^+ -Zentren liegen an der Leitungsbandkante von Silizium (siehe Abbildung 46). Weiterhin befinden sich Grenzflächendefekte zwischen der SiO_xN_y -Schicht und Silizium, die durch die PECVD-Abscheidung entstehen, mit Energieniveaus in der Bandlücke von Silizium. Die hier angegebenen Defekte erzeugen eine positive Grenzflächenladungsdichte von ca. 10^{12} cm^{-2} [117]. Das entspricht einer Konzentration von ca. 10^{18} cm^{-3} . Der Unterschied in der Wasserstoffkonzentration von Gruppe 5 zu Gruppe 1 beträgt ca. 10^{22} cm^{-3} .

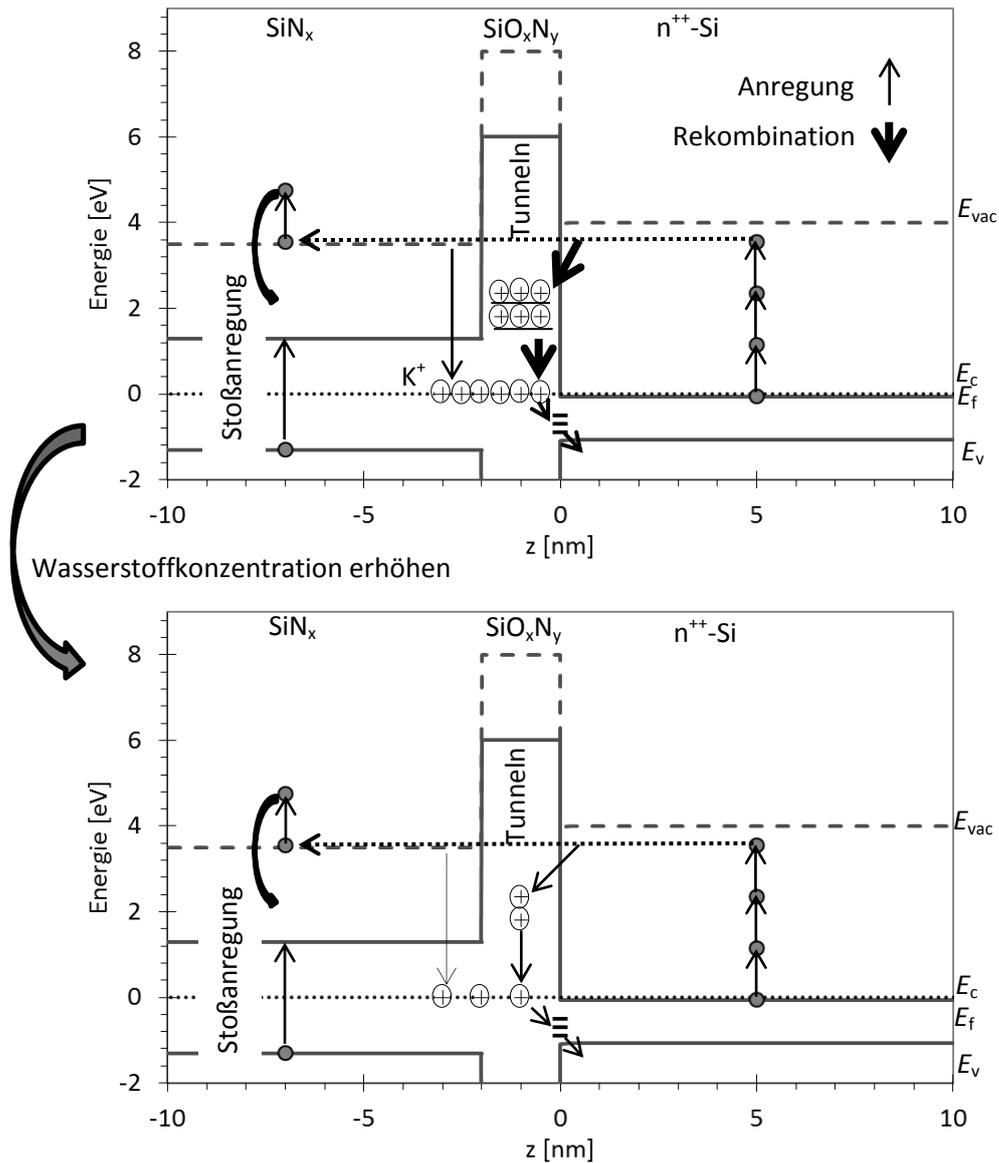


Abbildung 46: Erklärung für den Einfluss der Wasserstoffkonzentration durch geringere Rekombination über Defekte, die durch den Wasserstoff schon abgesättigt sind; Banddiagramm in Anlehnung an [120]

Damit kommen auf jeden positiv geladenen Defekt ca. 10.000 Wasserstoffatome, die den Defekt absättigen können. So sollten bei Gruppe 1 wesentlich mehr Defekte abgesättigt sein als bei Gruppe 5. Neben den positiv geladenen Defekten befinden sich in der SiN_x -Schicht noch eine Vielzahl anderer Defekte [121–124], die auch durch Wasserstoffatome abgesättigt werden können. Daher führt eine höhere Wasserstoffkonzentration in der SiN_x -Schicht dazu, dass weniger Defekte vorhanden sind

(siehe Abbildung 46 unten). Wenn nun durch einen ultra-kurzen Laserpuls in den ersten 100 fs ein hochangeregtes Elektronen-Loch-Plasma im Silizium entsteht und Elektronen in die SiN_x-Schicht durch Durchtunneln der SiO_xN_y-Schicht eintreten, können diese weniger über die Defekte rekombinieren, da weniger Defekte vorhanden sind. Somit stehen mehr Saatelektronen für die Lawinenionisation zur Verfügung. Das Resultat ist eine größere Fläche der „SiN_x-Insel“ bei konstanter Fluenz oder anders ausgedrückt eine geringere Schwellfluenz. Eine schematische Darstellung des Sachverhaltes ist in Abbildung 46 für eine n⁺⁺-Probe dargestellt.

Für eine p-Probe, die in Abschnitt 5.2 verwendet wurde, würde durch Absättigen der positiv geladenen Grenzflächendefekte die Elektronenkonzentration in der Inversionsschicht an der Grenzfläche SiO_xN_y/Si abnehmen. Eine Zunahme der Schwellfluenz könnte dadurch angenommen werden. Allerdings nimmt die Schwellfluenz der direkten Ablation nach Abbildung 22 mit steigender Wasserstoffkonzentration ab. Daher ist das Absättigen der Defekte und die damit geringere Rekombination effektiver für die direkte Ablation als die Verringerung der anfänglichen Elektronenkonzentration im Silizium.

Um den Ablationsmechanismus für Gruppe 1 bei $\tau_p = 0,32$ ps weiter zu analysieren, wurden FIB-Querschnitte am Ablationskraterrand (siehe Abbildung 47) und im Ablationskraterzentrum (siehe Abbildung 48) erzeugt. Am Ablationskraterrand konnte zum einen eine kleine Aufwölbungen unterhalb der SiN_x-Schicht festgestellt werden, wie sie für die indirekte Ablation in Abschnitt 5.3.1 schon beschrieben wurden. Zum anderen sind zwei abrupte Übergänge in der SiN_x-Schichtdicke zusehen. Im Ablationskraterzentrum ist die SiN_x-Schicht noch dünner (ca. 20 nm). Am Rand des Zentrums existiert ein Ring mit einer teilweise aufgeklappten, ca. 20 nm dicken SiN_x-Schicht. Die Ergebnisse zeigen, dass die SiN_x-Schicht schichtweise abgetragen wird. Dieser schichtweise Abtrag erfolgt entlang den Schichten, die in der TEM-Aufnahme Abbildung 25 identifiziert wurden. Die Grenzflächen innerhalb der SiN_x-Schicht sind somit mechanisch instabiler als die einzelnen Schichten.

Für Gruppe 4 wurden ähnliche Querschnitte wie für Gruppe 1 aufgenommen. Daher wird auf die Darstellung verzichtet. Ein Unterschied stellte sich für Gruppe 4 allerdings heraus: es wurden am Kraterrand keine Aufwölbung sowie keine Hohlräume detektiert. Dies deutet auf eine noch stärkere Absorption der Laserstrahlung durch die SiN_x-Schicht hin.

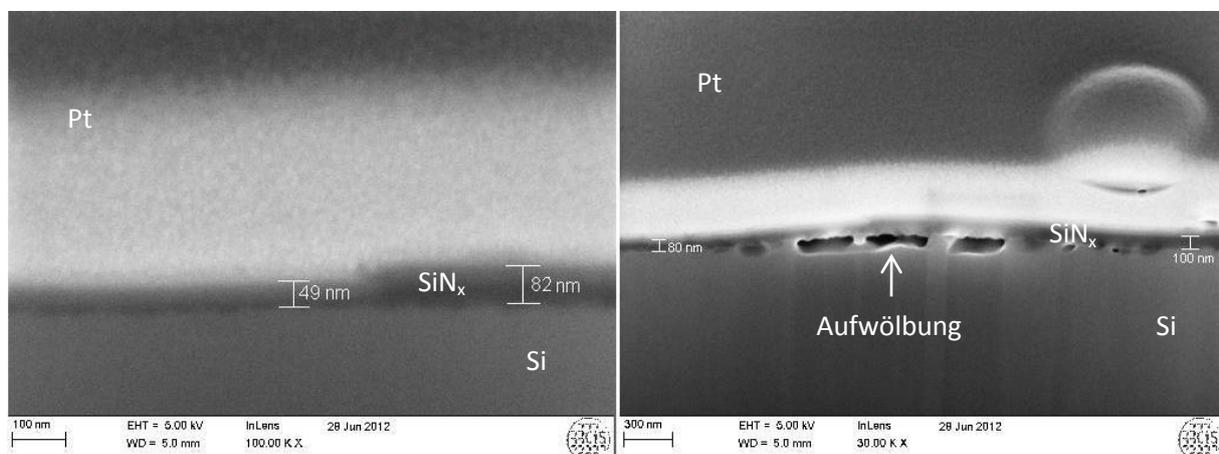


Abbildung 47: REM-Aufnahme von Querschnitt nach Laserablation; FIB-Präparation; Vergrößerung von Abbildung 45 roter gestrichelter Kreis; Platin als Schutzschicht für FIB-Präparation

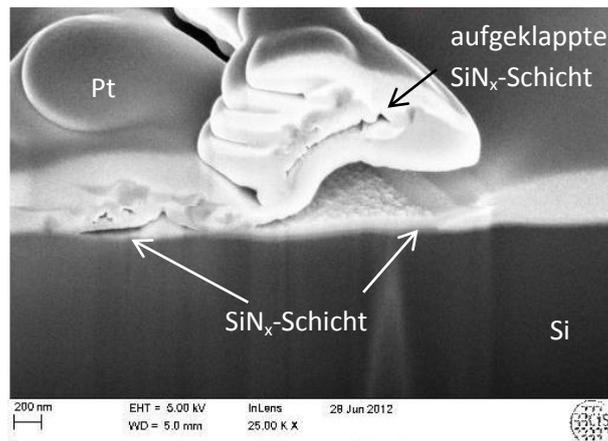


Abbildung 48: REM-Aufnahme von Querschnitt nach Laserablation; FIB-Präparation; Vergrößerung von Abbildung 45 roter durchgehender Kreis; Platin als Schutzschicht für FIB-Präparation

5.5 Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit

Nach der detaillierten Beschreibung der Ablationsmechanismen werden nun die Ergebnisse der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeitsmessung präsentiert. Die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit ist in diesem Fall ein Maß dafür, wie viele rekombinationsaktive Defekte durch den Laser generiert wurden. Hierbei soll die Frage beantwortet werden, ob die verschiedenen SiN_x -Schichten einen Einfluss auf den Laserschaden besitzen. Als Proben wurden dafür die schon oben aufgeführten, niedrig Bor-dotierten Proben mit einem elektrischen Widerstand von $0,5 - 3 \Omega\text{cm}$ verwendet. Sie wurden beidseitig mit den in Abschnitt 5.1 vorgestellten SiN_x -Schichten beschichtet. Auf einer Seite wurden die Proben in neun Felder aufgeteilt und mit dem IR-fs-Laser ($\tau_p = 0,3 \text{ ps}$) mit einer konstanten Pulsenergie von $14 \mu\text{J}$ abgerastert. Jeweils zwei Felder wurden mit konstantem Pitch¹³ in Längs- und Querrichtung bearbeitet. Der Pitch wurde im Bereich von $100 \mu\text{m}$ bis $700 \mu\text{m}$ variiert. Durch die Pitchvariation bei konstant ablatierter Fläche pro Laserpuls wird der geöffnete Flächenanteil variiert. Die Probenstruktur ist ähnlich wie in Abbildung 15. Ein Feld wurde als Referenzfeld nicht mit dem Laser bearbeitet. Anschließend wurden die SiN_x -Schichten beidseitig in drei-prozentiger Flusssäure vollständig von der Probe abgeätzt. Danach wurde auf allen Proben beidseitig eine einheitliche SiN_x -Schicht (Gruppe 2) abgeschieden. Zum Schluss wurde die Minoritätsträgerlebensdauer für jedes Feld der Proben mittels QSSPC gemessen und die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit nach den Gleichungen Gl. 40 und Gl. 41 aus Abschnitt 4.2.3 berechnet. Für die nicht laserbeeinflussten Referenzfelder wurde eine durchschnittliche Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit von $S_{\text{max}} = (20 \pm 0,9) \text{ cm/s}$ ermittelt. Für die berechnete Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S_2 nach Gleichung Gl. 41 muss allerdings beachtet werden, dass es sich hierbei um eine effektive Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit handelt, da nur der Flächenanteil f durch den Laser beeinflusst wird. An der laserablatierten Fläche nimmt die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit den Wert S_{LD} ein. Die restliche Fläche $(1 - f)$ hat weiterhin den Wert S_{max} . Je größer S_2 als S_{max} bei konstantem Flächenanteil ist, desto höher ist die

¹³ Abstand zwischen zwei einzelnen Laserpunkten; resultiert aus dem Verhältnis von Laserstrahlgeschwindigkeit des Galvospiegels und Repetitionsfrequenz des Lasers

laserinduzierte Schädigung. In Abbildung 49 ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nur für Gruppe 1 und Gruppe 3 der Verlauf von S_2 in Abhängigkeit des Pitches dargestellt. Für die anderen Gruppen ergaben sich ähnliche Verläufe. Im Allgemeinen nimmt mit geringeren Pitch und somit größerer geöffneter Fläche die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit zu. Im Speziellen wurden für Gruppe 3 die geringsten und für Gruppe 1 die höchsten Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten ermittelt. Dieses Ergebnis ist nicht offensichtlich, da es sich bei Gruppe 3 eindeutig um eine indirekte Ablation gehandelt hat. Bei Gruppe 1 wurde hingegen die SiN_x -Schicht durch die Laserbestrahlung noch nicht einmal komplett entfernt.

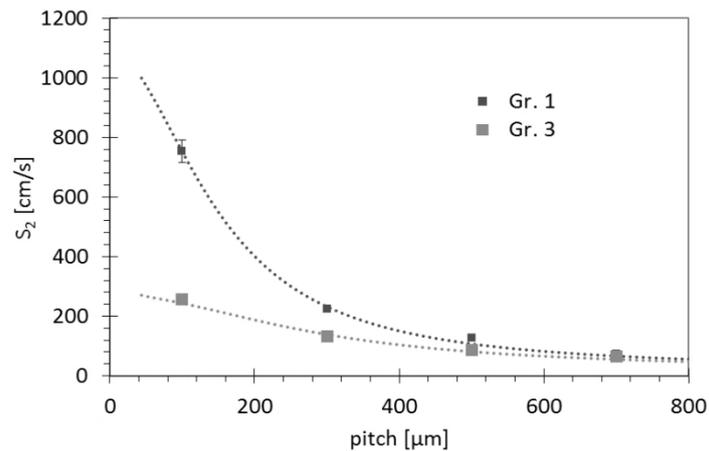


Abbildung 49: Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Pitches bei konstanter Pulsenergie von 14 μJ nach vollständiger Entfernung der SiN_x -Schicht und Neu-Abscheidung; Regressionsfunktion nach Gleichung Gl. 47

Um den Grund für dieses Verhalten herauszufinden, wurde ein effektives Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeitsmodell verwendet, das ursprünglich Fischer in seiner Dissertation [125] 2003 vorgestellt hat. In der verwendeten Form

$$S_2 = \left(\frac{R_{sB} - \rho W}{\rho D} + \frac{1}{f S_{LD}} \right)^{-1} + \frac{S_{max}}{1-f}, \text{ mit} \quad \text{Gl. 47}$$

$$f = \frac{\pi r^2}{p^2}.$$

wurde es allerdings aus von Müller et al. [126] entnommen. Dabei ergibt sich die effektive Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S_2 als eine Kombination aus S_{LD} und S_{max} . Da in diesem Fall Punktöffnungen verwendet wurden, setzt sich der Flächenanteil f als Verhältnis von der laserablatierten Fläche als Kreis mit Radius r und der Fläche, die durch den Pitch p aufgespannt wird, zusammen. Zusätzlich zu S_{LD} und S_{max} wird in diesem Modell die Auswirkung des Ausbreitungswiderstandes im Silizium mit dem ersten Term auf der rechten Seite berücksichtigt. Dabei sind R_{sB} der Anteil des Siliziums am Serienwiderstand, ρ der spezifische elektrische Widerstand des dotierten Siliziums, W die Dicke des Siliziumwafers und D die Ladungsträgerdiffusivität im Silizium (35 cm^2/s [127]). Aus dem Modell wurden für die Messwerte in Abbildung 49 die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit der laserablatierten Flächen S_{LD} angepasst. Dafür wurden zuvor die spezifischen Widerstände der Proben bestimmt. Für die Probe der Gruppe 1 konnte ein Wert von 1,6 Ωcm und für die Probe der Gruppe 3 ein Wert von 0,5 Ωcm ermittelt

werden. Für R_{SB} wurde ein Wert von $80 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ angenommen. Die Dicke der Proben betrug $180 \mu\text{m}$. Für S_{LD} konnte so für alle Proben, auch für die Gruppe 2, 4 und 5, ein Wert von $(45 \pm 4) \cdot 10^3 \text{ cm/s}$ berechnet werden. Die Unterschiede im Verlauf der Funktion $S_2(p)$ wurden nur durch die Unterschiede im spezifischen Widerstand der Proben erzeugt. Der Laserschaden wird in dem Fall somit nicht durch die Art der SiN_x -Schicht beeinflusst.

In einem weiteren Experiment wurde untersucht, ob die in Abschnitt 5.3.1 vorgestellte a-Si-Schicht für den S_{LD} -Wert verantwortlich ist. Dafür wurde die Pulsenergie soweit verringert bis nur noch die a-Si-Schicht unterhalb der SiN_x -Schicht gebildet wurde (Vgl. Abbildung 23 a)). Anschließend wurde hier wie oben beschrieben vorgegangen und der S_{LD} -Wert berechnet. Allerdings wurde auf das Abätzen der SiN_x -Schicht und das Neu-Beschichten verzichtet. In diesem Fall konnte ein ähnlicher Wert von $(41 \pm 4) \cdot 10^3 \text{ cm/s}$ ermittelt werden. Das heißt, die a-Si-Schicht unterhalb der SiN_x -Schicht ist die dominierende elektronische Laserschädigung im Silizium. Da in beiden Experimenten ähnliche Werte für S_{LD} ermittelt werden konnten, kann davon ausgegangen werden, dass durch das Abätzen der SiN_x -Schicht die a-Si-Schicht nicht entfernt wurde. Dies wird von einer neu-beschichteten Proben in Abbildung 50 bestätigt. Es handelt sich hierbei um eine Probe, die vor dem Neu-Beschichten eine SiN_x -Schicht der Gruppe 1 besaß. Die a-Si-Schicht wird durch die erhöhte Lichtreflexion sichtbar. Allerdings ist nur ein Ring zu sehen. In dem Bereich, in dem die SiN_x -Schicht direkt ablatiert wurde, ist das Silizium nicht amorph (Vergleiche TEM-Aufnahme in Abbildung 32).

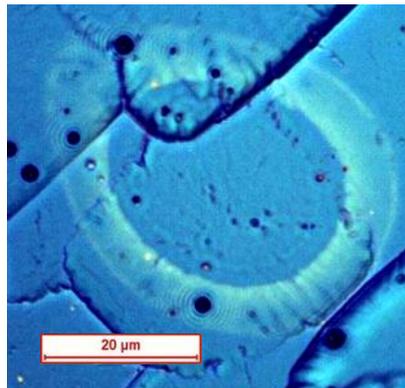


Abbildung 50: Lichtmikroskop-Aufnahmen nach Abätzen der SiN_x -Schicht und Neu-Beschichtung; $E_p = 14 \mu\text{J}$, Gruppe 1

5.6 Einfluss der Topografie

In den letzten Abschnitten wurde die Ablation an planen Oberflächen ausführlich beschrieben. Auf den folgenden Seiten soll nun die Ablation an texturierten Oberflächen beschrieben werden. Die Ablation an texturierten Oberflächen ist nach Abschnitt 2.3 ein wichtiger Untersuchungsgegenstand. Denn um die Vorderseitenmetallisierung von kristallinen Silizium-Solarzellen mit Hilfe der nasschemischen Metallabscheidung zu realisieren, muss die SiN_x -ARC an den späteren Metallkontaktflächen von einer texturierten Siliziumoberfläche ablatiert werden. Für diese Untersuchung wurden $0,5\text{-}2 \Omega \text{ cm}$ Cz-Siliziumproben in KOH/IPA beidseitig texturiert und anschließend beidseitig mit den gleichen Schichten wie in Abschnitt 5.1 beschichtet. Als Laserquelle wurde wieder der IR-fs-Laser ($\tau_p = 0,3 \text{ ps}$) verwendet. Die ablatierten Flächen wurden anschließend mit dem REM analysiert.

Abbildung 51 zeigt jeweils Ausschnitte des ablatierten Bereiches sortiert nach Brechungsindex und Wasserstoffkonzentration der verwendeten SiN_x -Schichten. Der ablatierte Bereich ist dabei durch die in Abschnitt 3.6 vorgestellten Rippel-Nanostrukturen sehr gut von den nicht laserbeeinflussten Bereichen zu unterscheiden. Die Rippel-Strukturen sind aufgrund der Pyramidentextur wesentlich stärker ausgeprägt als auf planen Proben [10; 9]. Die Rippel-Strukturen entstehen dadurch, dass durch Reflexion an gegenüberliegenden Pyramidenflächen Interferenz auftritt [10]. Diese Interferenz führt zu einer lokalen Überhöhung, wie auch zu einer lokalen Abschwächung der Intensität. Wie in Abbildung 51 zu sehen ist, sind die Rippel-Strukturen unterschiedlich ausgeprägt. So zeigen die Gruppen 1, 2 und 4 ähnliche ablatierte Bereiche. Dort sind regelmäßige Interferenzstrukturen zu erkennen. Dieses Ergebnis passt sehr gut zu den Ergebnissen im planen Fall. Die SiN_x -Schichten absorbieren bei hohen Intensitäten die Laserphotonen und werden direkt abgetragen. Aufgrund der Interferenz befinden sich neben der hohen Intensität Bereiche mit niedriger Intensität. Dort absorbiert nur das unterliegende Silizium die Laserphotonen. Als Folge schmilzt das Silizium und bildet die Lamellenform.

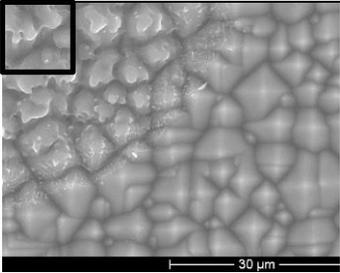
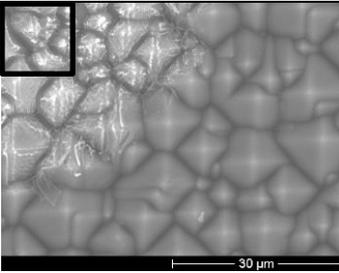
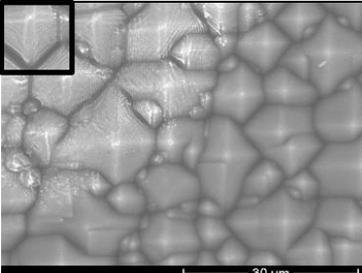
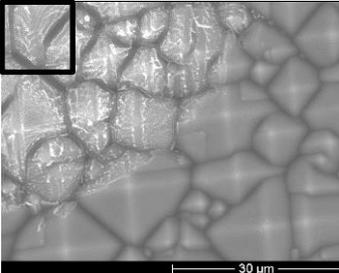
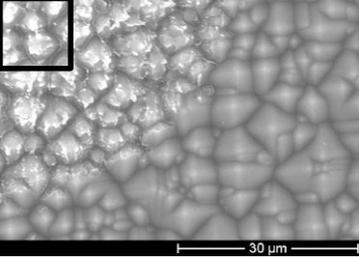
n=1,93	n=2,09	n=2,43
 <p>Gruppe 3 d=101 nm; H=1,2 10^{22} cm⁻³</p>	 <p>Gruppe 1 d=111 nm; H=2,1 10^{22} cm⁻³</p>	 <p>Gruppe 4 d=97 nm; H=2,5 10^{22} cm⁻³</p>
	 <p>Gruppe 2 d=104 nm; H=1,4 10^{22} cm⁻³</p>	
	 <p>Gruppe 5 d=103 nm; H=1,3 10^{22} cm⁻³</p>	

Abbildung 51: REM-Aufnahmen von texturierten Proben nach Ein-Puls-Ablation bei höchster verwendeter Pulsenergie (Ausschnitt zeigt jeweils nur ein Viertel des ablatierten Bereiches)

An den Pyramidenspitzen und –flanken ist die Intensitätsüberhöhung durch die Brechung so hoch, dass dort die SiN_x-Schichten komplett abgetragen werden und zusätzlich ein großes Siliziumvolumen geschmolzen wird. Daher werden die Pyramidenspitzen und –flanken abgerundet. Bei Gruppe 3 werden durch das Fehlen der SiN_x-Absorption die Laserphotonen komplett im Silizium absorbiert. Dadurch werden die Pyramiden im Zentrum der ablatierten Fläche stark geschmolzen und verlieren ihre Pyramidenstruktur. Gruppe 5 bildet auch hier eine Zwischengruppe zwischen Gruppe 3 und den restlichen Gruppen. Im Zentrum der ablatierten Fläche sind etwas weniger geschmolzene Pyramiden als bei Gruppe 3 zu sehen. Die SiN_x-Schicht der Gruppe 5 absorbiert nur bei sehr hohen Intensitäten. Diese Intensitäten sind höher als für die Gruppen 1, 2 und 4. Daher ähnelt die REM-Aufnahme von Gruppe 5 eher der von Gruppe 3.

Neben den REM-Aufnahmen wurden EDX-Spektren der Proben innerhalb der laserablatierten Flächen aufgenommen. Die Aufnahmeflächen sind in den REM-Aufnahmen als Quadrate markiert. Die EDX-Spektren sind in Abbildung 52 dargestellt. Zusätzlich zum Stickstoffsignal sind dort auch das Kohlestoff- und das Sauerstoffsignal zu sehen. Die Signalstärke von Kohlenstoff und Sauerstoff ist für alle Proben gleich groß. Die Stickstoffsignalstärke variiert in Abhängigkeit von der SiN_x-Gruppe. So wird die höchste Signalstärke von Gruppe 4 erzeugt. Für Gruppe 3 konnte hingegen kein Signal detektiert werden. Die Stickstoffsignalstärke korreliert somit sehr schön mit den Ergebnissen der planen Proben. Je höher die nichtlineare Absorptionswahrscheinlichkeit der SiN_x-Schicht ist, desto höher ist das Stickstoffsignal und desto besser erhalten ist die Pyramidenstruktur. Daher kann festgehalten werden, dass die Ablationsmechanismen, die bei den planen Proben aufgetreten sind, auch für die texturierten Proben angewendet werden können. Im Fall der texturierten Proben treten die indirekte und direkte Ablation aufgrund der Interferenz allerdings auf einer Pyramidenseitenfläche schon mehrmals auf. Eine Trennung der Ablationsmechanismen wie bei den planen Proben ist daher ausgeschlossen.

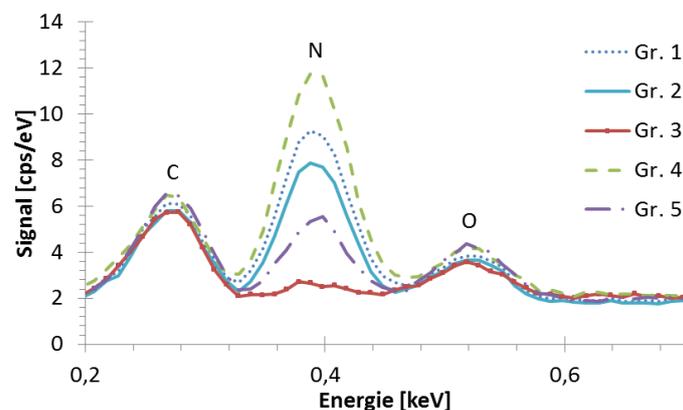


Abbildung 52: EDX-Spektrum im Energiebereich 0,2 – 0,7 keV; aufgenommen jeweils in den markierten Flächen in Abbildung 51; Aufnahmezeit 100 s

Nach der Beschreibung der Ablationsmechanismen sollen nun die Ergebnisse der Laserschadensuntersuchung präsentiert werden. Hierbei soll gezeigt werden, ob die oben vorgestellten Unterschiede in der Absorptionswahrscheinlichkeit der SiN_x-Schichten einen Einfluss auf den laserinduzierten Schaden im Silizium ausüben. Um den Einfluss der laserinduzierten Schädigung des Siliziums auf die Solarzellkenndaten zu analysieren, wurden SunsV_{oc}-Proben hergestellt. Diese Proben haben zwischen der SiN_x-Schicht und dem p-Silizium einen 50 Ω/sq.

Phosphor-Emitter. Auf der Rückseite der Probe befindet sich ein Aluminium-Kontakt. Die SiN_x -Schichten wurden mit dem IR-fs-Laser in Form einer Punkt-Rasteröffnung mit einem Pitch von $100\ \mu\text{m}$ auf einer Fläche von $1\ \text{cm}^2$ ablatiert. Als Parameter wurde die Pulsenergie variiert. Mit der $\text{Suns}V_{oc}$ -Methode [109] kann ohne einen vorhandenen Vorderseitenkontakt der wichtige Solarzellenkennwert Leerlaufspannung V_{oc} ermittelt werden, der in dieser Arbeit ein Maß für die laserinduzierte Schädigung ist.

In Abbildung 53 ist ein Vergleich der Leerlaufspannungen in Abhängigkeit der verwendeten Pulsenergie für texturierte und plane Proben zusehen. Für die texturierten Proben wurde die Leerlaufspannung für alle SiN_x -Schichten aufgetragen. Der Mittelwert für alle Schichten ist als blaue Linie dargestellt. Für die planen Proben wurde die Leerlaufspannung aus Gründen der Übersichtlichkeit nur für eine SiN_x -Schicht (Gruppe 1) aufgetragen. Zusätzlich befindet sich im Diagramm eine rote Linie. Sie zeigt das $\text{Suns}V_{oc}$ -Ergebnis der Öffnung mit einer selektiv wirkenden Ätzpaste. Der rot unterlegte Bereich im Diagramm bedeutet, dass in diesem Pulsenergiebereich die SiN_x -Schichten noch nicht ablatiert wurden. Für den Fall von planen Proben kann bei geringen Pulsdauern das Niveau der selektiv-wirkenden Ätzpaste erreicht werden. Für den Fall von texturierten Proben tritt jedoch im betrachteten Pulsenergiespektrum eine starke Verringerung der Leerlaufspannung ein. Sogar bei Pulsenergien unterhalb der Schwellpulsenergie. Daher kann von einer sehr hohen laserinduzierten Schädigung ausgegangen werden. Ein sehr wichtiges Ergebnis ist dabei, dass die Art der SiN_x -Schicht keinen Einfluss auf die Leerlaufspannung ausübt. Die oben vorgestellten Unterschiede in der Absorptionswahrscheinlichkeit der SiN_x -Schichten sind somit anscheinend nebensächlich. Die Ursache für den starken Einfluss der Laserstrahlung auf die Leerlaufspannung von texturierten Proben ist, wie in Abschnitt 3.6 schon beschrieben, dass die Rekristallisierungsgeschwindigkeit in $\{111\}$ -Kristallorientierung langsamer als in $\{100\}$ -Kristallorientierung ist [9]. Daher ist der laserinduzierte Schaden an planen Oberflächen weniger ausgeprägt. Für texturierte Oberflächen entstehen nach Hermann et al. an den Pyramidenspitzen hohe Kristalldefektdichten, die vertikal bis $1\ \mu\text{m}$ tief in die Silizium-Basis hineinreichen [9]. Diese Kristallschäden führen zu einer erhöhten Rekombination in der Raumladungszone und im Volumen und reduzieren somit die Leerlaufspannung. Ob an den Pyramidenseitenflächen dabei noch Reste der SiN_x -Schichten vorhanden sind, spielt daher nur eine nebensächliche Rolle.

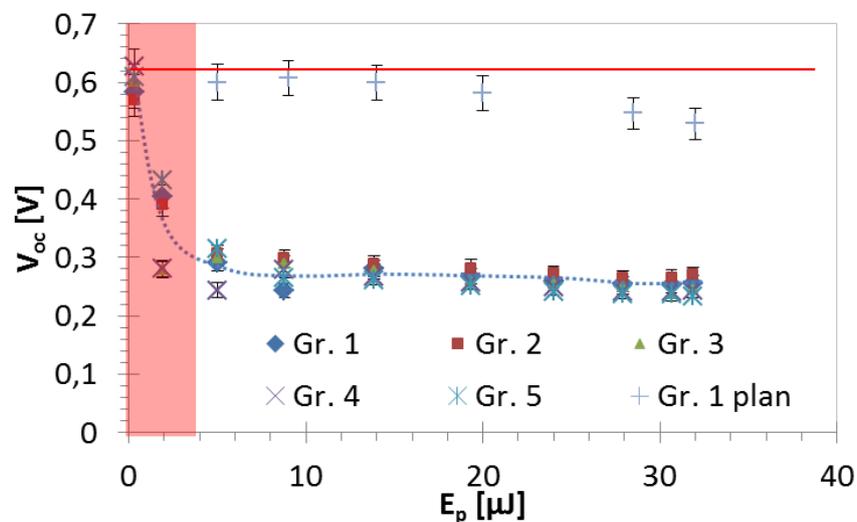


Abbildung 53: Vergleich der Leerlaufspannung in Abhängigkeit der bei der Laserablation ($\lambda = 1025\ \text{nm}$; $\tau_p = 0,3\ \text{ps}$) der SiN_x -Schichten verwendeten Pulsenergie für texturierte und plane Proben mit $50\ \Omega/\text{sq}$. Phosphor-Emitter und Al-Rückkontakt; rote Linie mit Ätzpaste geöffnet; im rot unterlegten Bereich wurde die SiN_x -Schichten nicht geöffnet

Um die laserinduzierte Kristallschädigung zu verringern, schlugen Hermann et al. [9] vor, längere Pulse zu verwenden. Somit soll das geschmolzene Silizium mehr Zeit haben, um epitaktisch zu rekristallisieren. In dieser Arbeit wurden daher ebenfalls Versuche mit längeren Pulsen durchgeführt. Dabei wurden neben dem IR-fs-Laser ($\lambda = 1025 \text{ nm}$; $0,3 \leq \tau_p \leq 12 \text{ ps}$) auch der InnoLas piccolo Laser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\tau_p = 800 \text{ ps}$), der Rofin Sinar Powerline 100D Laser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\tau_p = 200 \text{ ns}$) und der SPI SP-75C Faserlaser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$; $20 \mu\text{s} \leq \tau_p \leq 100 \mu\text{s}$) verwendet. Es handelt sich dabei jeweils um IR-Laser.

In Abbildung 54 ist das Ergebnis der Leerlaufspannung nach IR-Laserablation mit einem großen Pulsdauerbereich für texturierte Proben mit einer SiN_x -Schicht der Gruppe 1 dargestellt. Zusätzlich sind REM-Aufnahmen der ablatierten Bereiche angegeben. Die gelben Punkte geben dabei Pulsenergien unterhalb der Schwellpulsenergie an. Die rote Linie zeigt auch in diesem Fall das $\text{Suns}V_{oc}$ -Ergebnis der Öffnung mit einer selektiv-wirkenden Ätzpaste. In dem Diagramm ist zu sehen, dass mit langen Pulsen im μs -Bereich bei geringer Pulsenergie Leerlaufspannungswerte im Bereich der selektiv wirkenden Ätzpaste erreicht werden können. Die REM-Aufnahme zeigt in dem Fall allerdings eine drastische Änderung der Texturoberfläche. Es sind keine Pyramiden in der laserablatierten Fläche erkennbar. Bei kürzeren Pulsen im ns-Bereich nimmt die Leerlaufspannung ab und somit die laserinduzierte Schädigung zu, da das geschmolzene Siliziumvolumen nicht ausreichend rekristallisieren kann. In der REM-Aufnahme sind auch in dem Fall keine Pyramiden in der laserablatierten Fläche erkennbar.

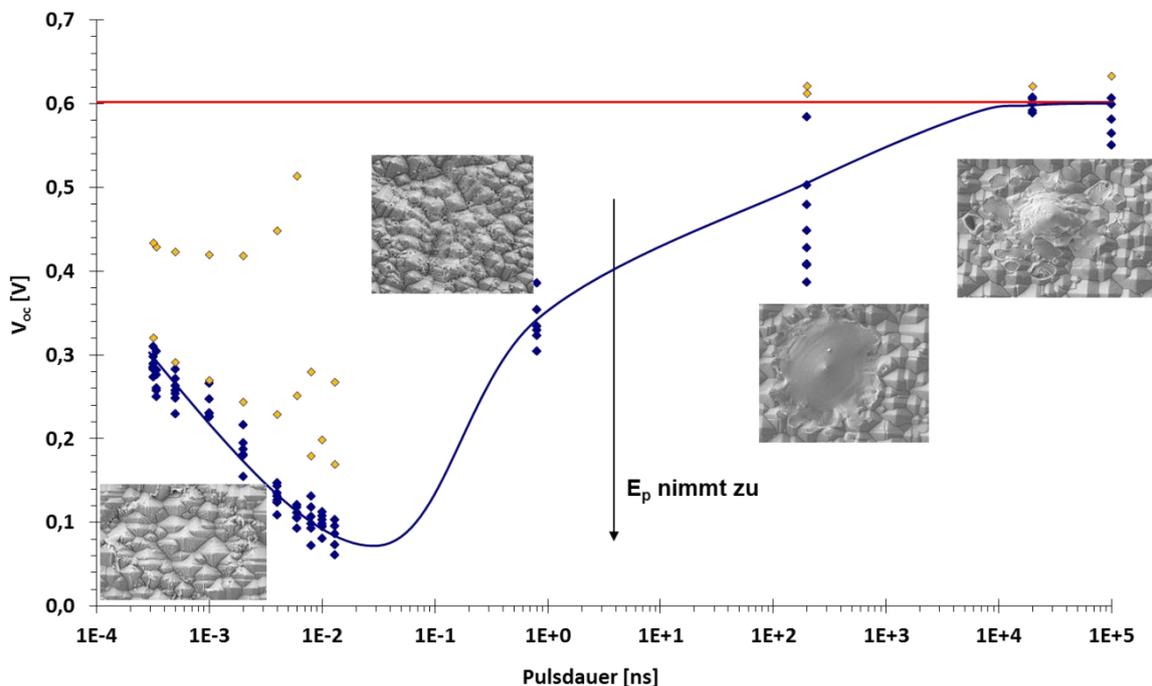


Abbildung 54: Leerlaufspannung in Abhängigkeit der bei der Laserablation der SiN_x -Schichten (Gruppe 1) verwendeten Pulsdauer für texturierte Proben mit $50 \Omega/\text{sq}$ Phosphor-Emitter und Al-Rückkontakt; rote Linie mit Ätzpaste geöffnet

Mit noch kürzeren Pulsen, $\tau_p = 800$ ps, sind in der REM-Aufnahme zwar abgeflachte Pyramiden erkennbar, jedoch sinkt die Leerlaufspannung weiter bis sie im Sub-100-ps-Bereich ihr Minimum erreicht. Die REM-Aufnahme zeigt in diesem Fall intakte Pyramiden, die die oben beschriebene Lamellenform besitzen. Mit noch kürzeren Pulsdauern im Sub-10-ps-Bereich nimmt die Leerlaufspannung dann wieder zu, da aufgrund der sehr hohen Intensität auch im Bereich der destruktiven Interferenz noch hohe Intensitäten auftreten. So wird durch die nichtlinearen Absorptionsmechanismen im Silizium die Eindringtiefe der Laserphotonen stark reduziert. Dadurch nimmt der laserinduzierte Schaden ab. Mit noch kürzeren Pulsen sollten daher auch Leerlaufspannungen im Bereich des Ätzpastenwertes realisierbar sein.

5.7 Einfluss der Wellenlänge

Der letzte Abschnitt hat gezeigt, dass mit den verwendeten IR-fs-Laserpulsen die SiN_x -Schichten nicht schädigungsfrei von texturierten Oberflächen entfernt werden können. Daher soll in diesem Abschnitt der Einfluss der Wellenlänge auf die Ablation untersucht werden. Für die Experimente wurde zum einen die IR-fs-Laserpulse durch eine Frequenzverdopplungseinheit in VIS fs-Laserpulse mit einer Wellenlänge von 513 nm umgewandelt. Zum anderen wurde ein frequenzverdreifachter Rofin StarFemto FX mit einer Wellenlänge von 343 nm und einer Pulsdauer von 0,25 ps verwendet.

Die Leerlaufspannungen in Abhängigkeit der bei der Laserablation verwendeten Pulsenergie für texturierte Proben mit einer SiN_x -Schicht der Gruppe 1 ist in Abbildung 55 zusehen. Es ist zu erkennen, dass nur mit der Wellenlänge $\lambda = 343$ nm bei kleinen Pulsenergien die Leerlaufspannungswerte der selektiv-wirkenden Ätzpaste erreicht werden kann. Für die Wellenlänge $\lambda = 513$ nm werden zwar höhere V_{oc} -Werte als für die IR-fs-Laserpulse erreicht. Allerdings liegen diese Werte mehr als 30 % unter dem Ätzpastenwert. Eine schädigungsfreie Ablation ist somit nicht möglich. Durch die Verringerung der Wellenlänge nimmt nach Abbildung 18 der lineare Absorptionskoeffizient $\beta_{(1)}$ im Silizium zu und somit die Eindringtiefe $\beta_{(1)}^{-1}$ ab. Für die Wellenlänge $\lambda = 513$ nm beträgt $\beta_{(1)}^{-1}$ noch ca. 700 nm, für die Wellenlänge $\lambda = 343$ nm jedoch nur noch ca. 10 nm. Daher kann die Schmelzzone an den Pyramidenspitzen für die Wellenlänge $\lambda = 513$ nm einige 100 nm erreichen. So entstehen wie für IR-fs-Laserpulse Kristalldefekte bis tief in das Silizium hinein. Für die Wellenlänge $\lambda = 343$ nm ist aufgrund der geringen Eindringtiefe die Schmelzzone sehr flach. So entstehen nur Oberflächen-nahe Kristalldefekte. Für die anderen SiN_x -Gruppen ergeben sich ähnliche Abhängigkeiten von den Wellenlängen. Die zunehmende lineare Absorption in der SiN_x -Schicht mit geringerer Wellenlänge hat keinen Einfluss auf die Leerlaufspannung und somit auf die Kristalldefekte gezeigt. Daher wird auf deren Darstellung verzichtet.

Die zunehmende lineare Absorption in der SiN_x -Schicht mit geringerer Wellenlänge hat zwar keinen Einfluss auf die Leerlaufspannung gezeigt, allerdings konnte ein Einfluss auf das Ablationsverhalten festgestellt werden. So konnte für die VIS und UV fs-Laserpulse an planen Proben keine SiN_x -Insel für Gruppe 5 identifiziert werden. Die SiN_x -Insel wich einem homogenen Übergang wie er bei Gruppe 1 und 4 schon bei IR-fs-Laserpulsen auftrat. Für Gruppe 3 konnte erst für UV fs-Laserpulse eine SiN_x -Insel beobachtet werden, wie sie in Abbildung 56 zu sehen ist. Dort bildet sich aufgrund der geringen Eindringtiefe des UV fs-Laserpulses ein stark ausgeprägter heller Ring. Für den VIS fs-Laserpuls ist keine SiN_x -Insel sichtbar. Das heißt, selbst höher angeregte Elektronen aus dem Silizium durch VIS-Photonen können keine ausreichende Lawinenionisation in der SiN_x -Schicht Gruppe 3 auslösen. Eine plausible Ursache könnte sein, dass in der SiN_x -Schicht mehr rekombinationsaktive Defekte als in den

anderen SiN_x -Schichten vorhanden sind, da Gruppe 3 die geringste Wasserstoffkonzentration aufweist (Vergleiche Abschnitt 5.1). So wird keine ausreichende Saatelektronenkonzentration für die Lawinenionisation erreicht, um die hohe Bandlücke von 3,3 eV zu überwinden.

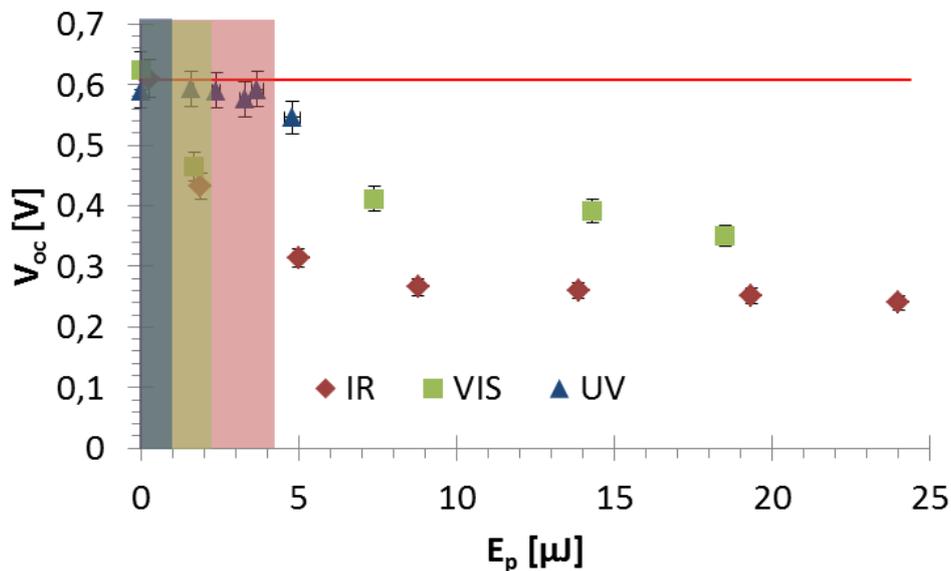


Abbildung 55: Vergleich der Leerlaufspannung in Abhängigkeit der bei der Laserablation der SiN_x -Schicht (Gruppe 1) verwendeten Pulsenergie für texturierte Proben mit $50 \text{ } \Omega/\text{sq}$. Phosphor-Emitter und Al-Rückkontakt; Wellenlänge als Parameter IR: $\lambda = 1025 \text{ nm}$ ($\tau_p = 0,3 \text{ ps}$) VIS: $\lambda = 513 \text{ nm}$ ($\tau_p = 0,28 \text{ ps}$); UV $\lambda = 343 \text{ nm}$ ($\tau_p = 0,25 \text{ ps}$); rote Linie mit Ätzpaste geöffnet; im Farb-unterlegten Bereich wurde die SiN_x -Schichten bei der jeweiligen Wellenlänge nicht geöffnet

Ein weiteres Problem ist, dass die Elektronen in diesem Fall weit über dem Vakuumlevel (Vergleiche Abbildung 43) angeregt werden müssen, um die notwendige Energie für die Stoßanregung zu sammeln. So wird ein Verlassen der Elektronen aus der SiN_x -Schicht wahrscheinlicher als ein Elektronenstoß. Das Fehlen der Elektronen im Silizium führt zwangsläufig zur indirekten Ablation. Erst durch die UV fs-Laserpulse ist es möglich eine ausreichende Saatelektronenkonzentration zu erzeugen, die in diesem Fall durch lineare Absorption der SiN_x -Schicht zum Teil selbst getragen wird. Zudem muss ein Saatelektron nur ein UV-Photon absorbieren, um für den Elektronenstoß die notwendige Energie aufzubringen. Daher kann die SiN_x -Schicht der Gruppe 3 durch UV fs-Laserpulse direkt ablatiert werden.

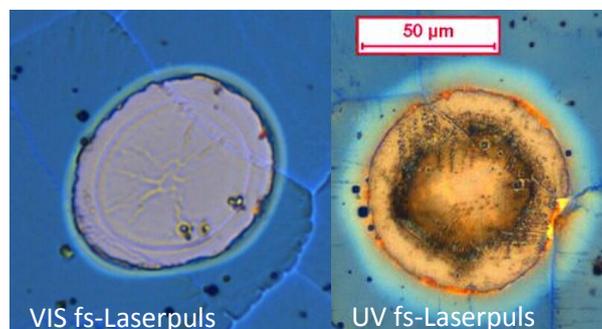


Abbildung 56: Lichtmikroskopaufnahmen nach Laserablation der SiN_x -Schicht (Gruppe 3) mit VIS (links) und UV fs-Laserpuls (rechts); SiN_x -Schicht auf p-Si

5.8 Zwischenzusammenfassung und Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der Ablation von SiN_x -Einzelschichten von Silizium präsentiert. Dabei konnte festgestellt werden, dass eine kleine Änderung der chemischen Zusammensetzung der SiN_x -Schichten zu einem grundlegend unterschiedlichen Ablationsverhalten führte. So konnte bei gleich hoher Intensität ($E_p = 30 \mu\text{J}$; $w_0 = 26 \mu\text{m}$; $\tau_p = 0,3 \text{ ps}$; $\lambda = 1025 \text{ nm}$) für eine SiN_x -Schicht mit hoher Bandlücke eine indirekte Ablation für eine andere SiN_x -Schicht mit niedriger Bandlücke hingegen eine direkte Ablation beobachtet werden. Ein ähnliches Ergebnis konnte auch durch die Wasserstoffkonzentration, bei gleicher Bandlücke, realisiert werden. Für die gleiche Intensität ($E_p = 30 \mu\text{J}$; $w_0 = 26 \mu\text{m}$; $\tau_p = 0,3 \text{ ps}$; $\lambda = 1025 \text{ nm}$) und die gleiche Bandlücke $E_g \approx 2,5 \text{ eV}$ ergab eine SiN_x -Schicht mit hoher Wasserstoffkonzentration eine direkte Ablation eine andere SiN_x -Schicht mit niedriger Wasserstoffkonzentration hingegen eine indirekte Ablation. Aufgrund des Gauß-förmigen Intensitätsprofils entstanden unterschiedliche Bereiche in der laserbestrahlten Fläche. Zum einen wurde bei geringer Intensität ein heller Ring beobachtet, der auf eine Amorphisierung eines kleinen Siliziumvolumens unterhalb der SiN_x -Schicht zurückzuführen ist. Zum anderen entstanden bei sehr hohen Intensitäten SiN_x -Inseln durch direkte Ablation, die von indirekt ablatierten Bereichen umrundet sind. Die verschiedenen Bereiche und ihre Entstehung sind in Abbildung 57 schematisch dargestellt. Mit Hilfe eines in dieser Arbeit entwickelten Programms war es möglich, das Reflexionsverhalten des indirekt ablatierten Bereiches inklusive des hellen Ringes sowie des direkt ablatierten Bereiches zu simulieren und die dafür verantwortlichen Schichtdicken zu extrahieren. Diese extrahierten Schichtdicken stimmen gut mit den gemessenen Werten aus den mikroskopischen Untersuchungen überein.

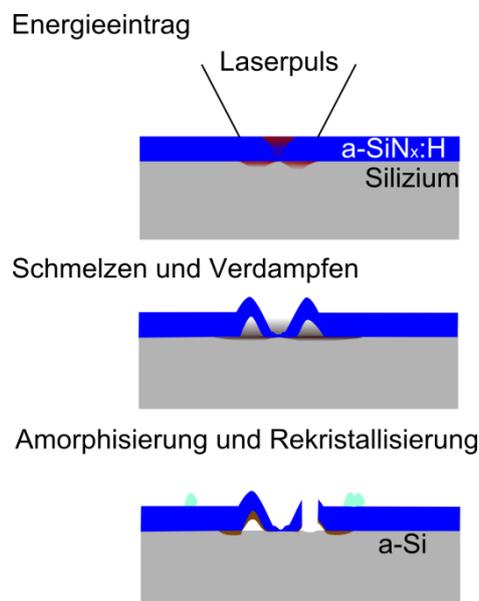


Abbildung 57: Ablation einer dünnen dielektrischen Schicht von Silizium nach Bestrahlung mit einem fs-Laserpuls mit Gauß-förmigen Intensitätsprofil

Mit der zeitaufgelösten mikroskopischen Untersuchung konnte in diesem Kapitel ein neues Verständnis der direkten Ablation von SiN_x -Schichten erarbeitet werden. So konnte der Energieeintrag im Zentrum des Laserpulses der SiN_x -Schicht zugeordnet werden. Anschließend bildet sich wie auch für Silizium ein expandierendes Flüssigkeit-Gas-Gemisch.

Durch die pulsdauerabhängige Untersuchung der Ablation im Sub-10-ps-Pulsdauerbereich und die Verwendung von unterschiedlich dotierten Siliziumproben konnte festgestellt werden, dass es sich bei dem Absorptionsmechanismus, der zur direkten Ablation führt, um eine Lawinenionisation handelt. Dabei werden die notwendigen Saatelektronen durch das Silizium bereitgestellt, indem die ersten Photonen des Laserpulses nur im Silizium absorbiert werden und dort hochangeregte Elektronen erzeugt werden. Diese Elektronen nehmen anschließend Zustände im Leitungsband der SiN_x -Schicht ein, sofern sie nicht an Defekten in der SiN_x -Schicht rekombinieren, und bilden somit die Saatelektronen für die Lawinenionisation. Dadurch wird die SiN_x -Schicht hoch absorbierend und wird somit direkt abgetragen. Durch die Lawinenionisation in der SiN_x -Schicht gelangen immer weniger Photonen in das unterliegende Silizium. Der Energieeintrag in das Silizium reicht anschließend nicht aus, um die Schmelztemperatur zu überschreiten. Eine indirekte Ablation ist somit nicht möglich.

Die Untersuchungen der Laserschäden an planen Oberflächen mit Hilfe der Minoritätsladungsträgerlebensdauer messung ergab, dass der dominierende Laserschaden durch die a-Si-Schicht (der helle Ring) unterhalb der SiN_x -Schicht erzeugt wird. Ob die SiN_x -Schicht dabei direkt oder indirekt, bzw. überhaupt ablatiert wurde, spielt keine Rolle. Das heißt, eine indirekt ablatierte Schicht wäre somit einer direkt ablatierten Schicht vorzuziehen, da bei einer direkt ablatierten Schicht aufgrund des Gauß-förmigen Intensitätsprofils Reste der SiN_x -Schicht übrig bleiben. Diese strukturell veränderte, übrig gebliebene SiN_x -Schicht sollte eine anschließende Metallkontaktausbildung behindern. Es werden hohe Kontaktwiderstände erwartet, da die real geöffnete Fläche kleiner als im indirekt ablatierten Fall ist. Für eine Verwendung der SiN_x -Schicht als Diffusionsbarriere in einem Ein-Diffusionsschritt könnte die direkte Ablation hingegen den Vorzug gegenüber der indirekten Ablation haben, dass eine Vielzahl von Dotierkonzentrationen in Abhängigkeit der Schichtdicke der übrig gebliebenen SiN_x -Schicht lokal auf der Probe erzeugt werden können.

Durch die Untersuchung des Einflusses der Topographie des Siliziums und der Wellenlänge konnten Ergebnisse erzielt werden. So ist es mit VIS- und IR-fs-Laserpulsen nicht möglich, auf einer texturierten Oberfläche die SiN_x -Schicht ohne Schädigung des unterliegenden Siliziums zu ablatieren. Es entstehen viele Kristalldefekte in den Pyramidenspitzen, die tief in das Silizium hinein reichen. Für UV-fs-Laserpulse mit kleinen Pulsenergien ist es hingegen möglich, die SiN_x -Schicht zu entfernen und den unterliegende Siliziumkristall nur sehr oberflächennah zu schädigen. Mit einem anschließenden, kurzen Ätzschritt in Kaliumhydroxid sollten diese Defekte entfernt werden können. In diesem Fall spielt die Art der SiN_x -Schicht wieder keine Rolle auf die Ausbildung von rekombinationsaktiven Defekten im Silizium. Mit einer Verlängerung der Pulsdauer in den μs -Bereich konnten bei kleinen Pulsenergien ebenfalls nur wenige rekombinationsaktive Defekte nachgewiesen werden, da die Erstarrung des geschmolzenen Siliziums mehr Zeit hat, um epitaktisch zu rekristallisieren. Die geringste Anfälligkeit gegenüber Pulsenergie, Pulsdauer und Wellenlänge auf die Ausbildung von Kristalldefekten zeigten allerdings plane $\{100\}$ -orientierte Siliziumoberflächen. Sie bilden weniger Kristalldefekte aus, da die Rekristallisierungsgeschwindigkeit in $\{100\}$ -Kristallorientierung höher als in $\{111\}$ -Kristallorientierung ist [9]. Daher können $\{100\}$ -orientierte Siliziumoberflächen in einer kürzeren Zeit epitaktisch und somit schädigungsfrei rekristallisieren als $\{111\}$ -orientierte Siliziumoberflächen. Aus diesem Grund wurde innerhalb dieser Arbeit ein neues Solarzellkonzept entwickelt, das die Erzeugung planer Metallkontaktflächen beinhaltet. Dieses neue Konzept wird in Abschnitt 7.2 vorgestellt.

6 Ablation von AlO_x / SiN_x -Mehrfachschichten mit ultra-kurzen Laserpulsen

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die Ablationsmechanismen für SiN_x -Einzelschichten sowie die laserinduzierte Schädigung des Siliziumkristalls detailliert beschrieben wurde, sollen in diesem Kapitel die Ablation eines Mehrfachschichtsystems beschrieben werden. Dafür wurde ein Schichtsystem aus einer Aluminiumoxidschicht (AlO_x -Schicht) und einer SiN_x -Schicht verwendet.

Als Proben wurden 0,5 - 3 Ω cm p-typ Cz-Siliziumwafer genutzt. Die Wafer erhielten eine Sägeschadenätze in Kaliumhydroxid und wurden anschließend beidseitig mit AlO_x und SiN_x (Gruppe 2 aus Abschnitt 5.1) beschichtet. Die Probenstruktur ist ähnlich wie in Abbildung 15. Die Ablation des Mehrfachschichtsystems erfolgte mit dem IR-fs-Laser punktweise mit einzelnen Laserpulsen.

6.1 Charakterisierung des verwendeten Mehrfachschichtsystems

Wie auch schon bei den SiN_x -Einzelschichten, wurde auch hier mit der Bestimmung der linearen Absorptionskoeffizienten begonnen. Dafür wurden Einzelschichten von AlO_x und SiN_x auf polierten Fz-Proben abgeschieden und anschließend mit dem spektralen Ellipsometer gemessen. Da es sich bei der SiN_x -Schicht um die Schicht der Gruppe 2 aus Abschnitt 5.1 handelt, wurde hier das gleiche Ergebnis wie in Abbildung 18 ermittelt. Für die AlO_x -Schicht konnte allerdings im untersuchten Wellenlängenbereich von 300 nm bis 1200 nm kein linearer Absorptionskoeffizient bestimmt werden. Die Bandlücke der AlO_x -Schicht muss daher größer als 5 eV sein. In der Literatur geben Peacock et al. [128] für kristallines Al_2O_3 eine Bandlücke von 8,8 eV an. Für die amorphe PECVD- AlO_x -Schicht muss jedoch ein geringerer Wert angenommen werden, der im Bereich von 5 bis 8 eV liegt. Mit Hilfe des Ellipsometers wurden zusätzlich für das Mehrfachschichtsystem die einzelnen Schichtdicken sowie deren Brechungsindizes bestimmt. So beträgt die Schichtdicke der AlO_x -Schicht 15 nm und deren Brechungsindex 1,6 für eine Wellenlänge von 633 nm. Für die SiN_x -Schicht konnte eine Schichtdicke von 75 nm ermittelt werden. Der Brechungsindex der SiN_x -Schicht beträgt wie in Abschnitt 5.1 2,09.

Eine ausführliche optische und strukturelle Untersuchung, die am CiS Forschungsinstitut für dieses Mehrfachschichtsystems durchgeführt wurde, ist in der Arbeit von Laades et al. [129] zu finden. Für diese Arbeit ist aus der Untersuchung allerdings nur ein Ergebnis wichtig, das an dieser Stelle kurz erwähnt werden soll, da es auch durch andere Publikationen [130] bestätigt wird. In der AlO_x -Schicht befindet sich im Gegensatz zur SiN_x -Schicht eine feste negative Flächenladung von $-2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, die die Leitungsbandelektronenkonzentration und somit die Bandstruktur im Silizium an der Grenzfläche zur AlO_x -Schicht beeinflusst. Welche Folgen dieser Sachverhalt auf die Ablation von $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ -Mehrfachschichten hat, soll im nächsten Abschnitt beschrieben werden.

6.2 Licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen nach IR-fs-Laserablation

Nach der IR-fs-Laserablation ($\lambda = 1025 \text{ nm}$; $\tau_p = 0,3 \text{ ps}$) wurden zuerst lichtmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Für zwei unterschiedliche Fluenzen sind die Lichtmikroskop-Aufnahme in Abbildung 58 dargestellt. Für die niedrigere Fluenz können die Folgen einer indirekten Ablation betrachtet werden. Es ist wie bei den SiN_x -Einzelschichten ein heller a-Si-Ring um das

ablatierte Gebiet zu sehen. Für die höhere Fluenz bleibt, wie schon für die SiN_x -Einzelschicht der Gruppe 2, eine braune Schicht in der Mitte übrig. Das heißt, das Mehrschichtsystem wurde im Zentrum des Gauß-förmigen Laserpulses direkt abgetragen. Aus den Lichtmikroskop-Aufnahmen wurden anschließend die Schwellfluenzen für die indirekte $F_{\text{th_Ablation}}$ und für die direkte Ablation $F_{\text{th_braune Schicht}}$ ermittelt. Für $F_{\text{th_Ablation}}$ konnte ein Wert von 320 mJ/cm^2 und $F_{\text{th_braune Schicht}}$ ein Wert von 510 mJ/cm^2 errechnet werden. Der $F_{\text{th_Ablation}}$ -Wert entspricht annäherungsweise dem Wert, der schon für die SiN_x -Einzelschicht der Gruppe 2 in Abschnitt 5.2 bestimmt werden konnte. Der $F_{\text{th_braune Schicht}}$ -Wert ist allerdings signifikant höher (Gr. 2: 335 mJ/cm^2).

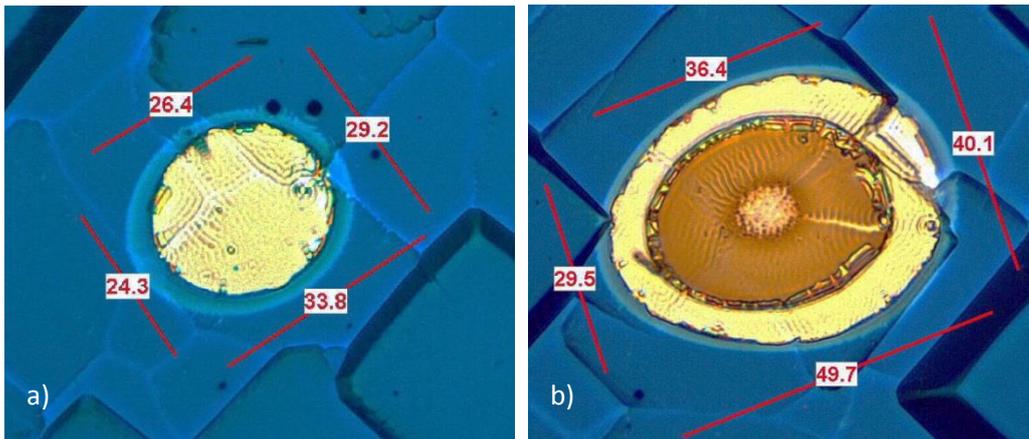


Abbildung 58: Ablationskrater nach IR-fs-Laserablation ($\lambda = 1025 \text{ nm}$; $\tau_p = 0,3 \text{ ps}$) für $F_0 = 250 \text{ mJ/cm}^2$ in a) und $F_0 = 1200 \text{ mJ/cm}^2$ in b)

Nach der lichtmikroskopischen Untersuchung wurden die Proben mit REM und EDX untersucht. In Abbildung 59 ist eine REM-Aufnahme nach IR-fs-Laserablation mit $F_0 = 1200 \text{ mJ/cm}^2$ dargestellt. Um den direkt ablatierten Bereich genauer zu untersuchen, wurden drei EDX-Spektren an den drei folgenden Positionen aufgenommen. Das sind wie in der REM-Aufnahme in Abbildung 59 zu sehen: 1 - das unbeeinflusste Mehrschichtsystem (außerhalb des hellen Rings), 2 - das Gebiet der indirekten Ablation und 3 – das Gebiet der direkten Ablation. Das Diagramm in Abbildung 59 zeigt eine Überlagerung der EDX-Spektren. Bei der Messung wurde jeweils eine Messzeit von 300 s gewählt. Daher können den einzelnen Signalstärken unterschiedliche Elementkonzentrationen zugewiesen werden. Zu Beginn der Diskussion muss dabei erwähnt werden, dass das detektierte Kohlenstoffsignal nur von organischen Verunreinigungen auf der Probe stammt und somit vernachlässigt werden kann. Aus dem Vergleich der EDX-Spektren kann allerdings festgehalten werden, dass im indirekt ablatierten Gebiet erwartungsgemäß nur Silizium detektiert wurde. Weiterhin kann festgehalten werden, dass im direkt ablatierten Gebiet nur das Stickstoffsignal im Vergleich zum unbeeinflussten Gebiet abnimmt. Das Signal von Sauerstoff und Aluminium bleibt hingegen konstant. Das heißt, die AlO_x -Schicht bleibt intakt und wird durch den Laser nicht direkt abgetragen. Das bedeutet, dass nur die SiN_x -Schicht mit dem Laser bei hoher Fluenz direkt abgetragen wird.

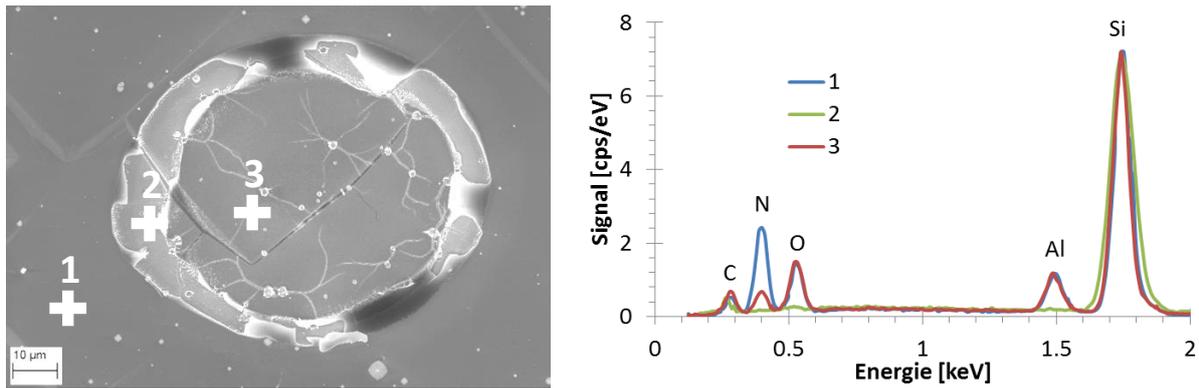


Abbildung 59: links: REM-Aufnahme nach IR-fs-Laserablation ($\lambda = 1025 \text{ nm}$; $\tau_p = 0,3 \text{ ps}$) für $F_0 = 1200 \text{ mJ/cm}^2$ mit Markierung der Bereiche: 1 - die unbeeinflusste $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ -Mehrschicht (außerhalb des hellen Rings), 2 - das Gebiet der indirekten Ablation und 3 – das Gebiet der direkten Ablation; rechts: EDX-Spektren der markierten Bereiche der REM-Aufnahme

Die Erklärung für die Entstehung der $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ -Insel kann hier in Analogie zu Abschnitt 5.4 geführt werden, als die SiO_xN_y -Schicht eine Tunnelbarriere für die Saatelektronen zwischen der SiN_x -Schicht und dem Silizium bildete. Allerdings muss hierbei beachtet werden, dass wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, die Leitungsbandelektronenkonzentration an der Grenzfläche Si/AlO_x durch die negative Ladung in der AlO_x -Schicht beeinflusst wird. Eine Simulation mit dem Programm PC1D ergab eine Reduzierung der Leitungsbandelektronenkonzentration auf 10^1 cm^{-3} . Somit müssen erst ausreichend viele Valenzelektronen im Silizium angeregt werden, die dann durch die AlO_x -Schicht durchtunneln und anschließend als Saatelektronen die Lawinenionisation in der SiN_x -Schicht auslösen. Zudem muss beachtet werden, dass die Tunnelwahrscheinlichkeit für die 15 nm AlO_x -Schicht deutlich geringer ist als für die 2 nm SiO_xN_y -Schicht aus Abschnitt 5.4. Daher ist die notwendige Schwellfluenz höher als für die SiN_x -Einzelschicht.

Dass die Lawinenionisation mit Saatelektronen aus dem Silizium bei so einer geringen Leitungsbandelektronenkonzentrationen überhaupt möglich ist, zeigt die p^{++} -Probe aus Abschnitt 5.3.3, bei der bei hohen Intensitäten eine SiN_x -Insel entstanden ist. Die errechneten Werte für die Leitungsbandelektronenkonzentrationen an der jeweiligen Grenzschicht sind in beiden Fällen annäherungsweise gleich groß.

6.3 Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit

Nach der mikroskopischen Untersuchung erfolgte die Bestimmung der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit mit Hilfe der Minoritätsladungsträgerlebensdauermessung an planen Oberflächen, um die laserinduzierten Schäden zu untersuchen. Das Vorgehen war dabei genauso, wie es in Abschnitt 5.5 beschrieben wurde. Die Untersuchungen der Laserschäden ergeben auch für diese Proben das gleiche Ergebnis wie für die SiN_x -Einzelschichten. Der dominierende Laserschaden wird durch die a-Si-Schicht (der helle Ring) unterhalb des Mehrschichtsystems erzeugt. Ob das Mehrschichtsystem dabei direkt oder indirekt, bzw. überhaupt ablatiert wurde, spielt keine Rolle.

6.4 Zwischenzusammenfassung und Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der Ablation von $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ -Mehrfachschichten von Silizium mit ultra-kurzen Laserpulsen präsentiert. Dabei konnte festgestellt werden, dass für die Mehrfachschichtablation das gleiche Modell wie für die SiN_x -Einzelschichtablation angewendet werden kann. Die AlO_x -Schicht wird dabei wie die SiO_xN_y in Abschnitt 5.4 von den hochangeregten Elektronen aus dem Silizium durchtunnelt.

Die Untersuchungen der Laserschäden an planen Oberflächen mit Hilfe der Minoritätsladungsträgerlebensdauerermessung ergab, dass der dominierende Laserschaden durch die a-Si-Schicht (der helle Ring) unterhalb der SiN-Schicht erzeugt wird. Dies ist das gleiche Ergebnis wie für die SiN_x -Einzelschichten (Vgl. Abschnitt 5.5). Das heißt, eine indirekt ablatierte Schicht wäre auch in diesem Fall einer direkt ablatierten Schicht vorzuziehen, da bei einer direkt ablatierten Schicht aufgrund des Gauß-förmigen Intensitätsprofils Reste des Mehrfachschichtsystems übrig bleiben. Diese übrig gebliebene Schichtreste sollten eine anschließende Metallkontaktausbildung behindern. Es werden auch hier hohe Kontaktwiderstände erwartet, da die real geöffnete Fläche kleiner als im indirekt ablatierten Fall ist.

7 Zelldemonstrator

In diesem Kapitel werden die Erkenntnisse aus den beiden vorangegangenen Kapiteln in zwei verschiedenen Zelldemonstratoren angewendet. Bei dem ersten Zelldemonstrator wird für das PERC-Konzept [1] (siehe Abschnitt 2.3) die rückseitige Passivierschicht, bestehend aus einer $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ Mehrfachsicht, für die spätere Kontaktbildung linienförmig abgetragen. Der zweite Zelldemonstrator befasst sich mit einem neuartigen Vorderseitenmetallisierungskonzept mit der Abkürzung LaPlaKon¹⁴, das die Erzeugung planer Metallkontaktflächen [131] beinhaltet und in dieser Arbeit entwickelt wurde.

Als Proben wurden für dieses Kapitel generell 0,5 - 2 Ω cm p-typ Cz-Siliziumwafer mit einer Dicke von 180 μm und einer Fläche von 156 x 156 mm^2 genutzt. Die jeweilige Probenpräparation ist am Anfang der folgenden Abschnitte beschrieben.

7.1 $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ -Mehrfachsicht-Ablation für das PERC-Konzept

Für die Anwendung des PERC-Konzeptes [1] werden für diesen Zelldemonstrator die Erkenntnisse aus dem Kapitel 6 berücksichtigt. Um PERC-Solarzellen herzustellen, wurde wie folgt vorgegangen: Zu Beginn wurden die Proben beidseitig in KOH/IPA texturiert. Anschließend wurde ein einseitiger 50 Ω/sq . Phosphoremitter erzeugt. Auf dem Phosphoremitter wurde danach eine SiN_x -Antireflexionsschicht abgeschieden. Als SiN_x -Schicht wurde dafür Gruppe 2 aus Abschnitt 5.1 mit einer Schichtdicke von 75 nm verwendet. Nach der Abscheidung der SiN_x -Schicht wurde die rückseitige Pyramidentextur in zehnpromzentiger KOH bei 75°C eingeebnet. Auf der eingeebneten Seite wurde anschließend die $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ -Mehrfachsicht aus Abschnitt 6.1 abgeschieden. Es wurde dabei für die AlO_x -Schicht die gleiche Schichtdicke wie in Abschnitt 6.1 verwendet. Die Schichtdicke der SiN_x -Schicht wurde allerdings auf 100 nm erhöht, um eine höhere Beständigkeit gegenüber dem späteren rückseitigen Aluminiumkontakt zu gewährleisten. Für die Ablation der $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ -Mehrfachsicht wurde für dieses Experiment neben dem IR-fs-Laser ($\lambda = 1025$ nm; $0,3 \leq \tau_p \leq 15$ ps) auch der Rofin Sinar Powerline 100D Laser ($\lambda = 1064$ nm; $\tau_p = 200$ ns) und der der SPI SP-75C Faserlaser ($\lambda = 1064$ nm; $\tau_p = 20$ μs) verwendet. Als Öffnungsgeometrie wurden jeweils Linien mit einer Breite von 80 μm und einem Linie-zu-Linie-Abstand von 2 mm benutzt, da diese Öffnungsgeometrie in vorhergehenden, hier nicht gezeigten Versuchen die höchsten Wirkungsgrade erreichte. Um die Linienbreite von 80 μm zu erreichen, wurden zwei Linien mit einer Breite von 45 μm nebeneinander ablatiert. Zuvor wurden für die verwendeten Laser die Einstellungen so angepasst, dass die Ablationsdurchmesser bei ausschließlich indirekter Ablation 45 μm betragen. Anschließend wurden die Laserstrahlableitgeschwindigkeiten so eingestellt, dass ein Puls-zu-Puls-Abstand von 35 μm realisiert werden konnte. Nach der Laserablation erfolgte eine Laserschaden-Ätzung in zehnpromzentiger Kaliumhydroxidlösung bei 75°C für eine Minute. Als letzter Prozessschritt wurden die vorder- und rückseitigen Metallkontakte im Siebdruckverfahren aufgebracht. Die fertige Probenstruktur ist in Abschnitt 2.3 zu sehen.

¹⁴ LaPlaKon bedeutet laserbasierte Planarisierung von Kontaktflächen

7.1.1 Mikroskopische Untersuchung der Öffnung

Nach der Laserablation und dem Ätzschritt in Kaliumhydroxid wurden zuerst lichtmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. In Abbildung 60 sind zwei Linien nach Laserablation und Ätzen in Kaliumhydroxid dargestellt. Die linke Linie zeigt exemplarisch das Ablationsergebnis für ultra-kurze Laserpulse an. In diesem Fall wurde eine Pulsdauer von 15 ps verwendet. Die rechte Linie zeigt exemplarisch das Ablationsergebnis für längere Pulse. Dafür wurde eine Pulsdauer von 20 μ s verwendet. Die Öffnung durch die ultra-kurzen Laserpulse ist homogen. Eine inhomogene und tiefe Oberflächenänderung durch überlappende Laserpulse wie im Falle der längeren Pulse ist nicht erkennbar. An den Linienrändern sind nach der Ablation mit ultra-kurzen Laserpulsen kleine Aufwölbungen der $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ -Mehrfachschicht zu sehen, die wie bei der SiN_x -Einzelschichtablation in Abbildung 23 a) durch die zahlreichen Interferenzfarben sichtbar werden. Neben den Aufwölbungen können am Rand auch helle Bereiche festgestellt werden, die von der Bildung einer dünnen α -Si-Schicht unterhalb der $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ -Mehrfachschicht stammen.

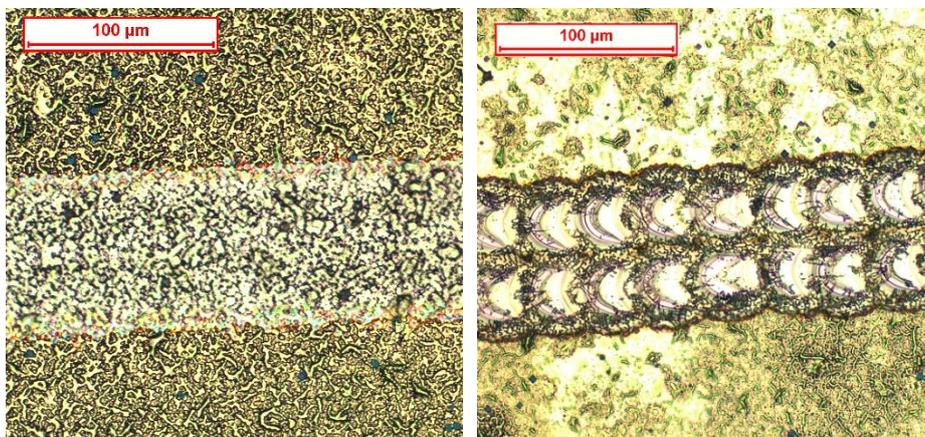


Abbildung 60: Lichtmikroskop-Aufnahme einer $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ -Mehrfachschicht nach linienförmiger Laserablation mit links: $\lambda = 1025 \text{ nm}$; $\tau_p = 15 \text{ ps}$ und rechts: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\tau_p = 20 \mu\text{s}$ sowie ein-minütigen Ätzen in Kaliumhydroxid

7.1.2 Mikroskopische Untersuchung der Metallkontakte an Querschnitten

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, dass längere Pulse stärker die Oberfläche verändern als ultra-kurze Laserpulse. In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, welchen Einfluss die Laseröffnung auf die Kontaktausbildung besitzt. Dafür wurden an einigen Proben nach der Siebdruckmetallisierung auf Vorder- und Rückseite und deren Kontaktausbildung in einem Hochtemperaturschritt ($T > 800^\circ\text{C}$ für 30 s) Querschliffe von den rückseitigen Kontakten erzeugt. In Abbildung 61 sind REM-Aufnahmen dieser Querschliffe nach Laserablation mit den Pulsdauern 0,3 ps (Abbildung 61 a) und b)) und 200 ns (Abbildung 61 c) und d)) zu sehen. Auf den dargestellten REM-Aufnahmen ist die Siebdruck-Aluminiumpaste jeweils sehr gut durch ihre kugelförmige Struktur zu erkennen. Im Bereich der Laseröffnungen sind bis zu 30 μ m tiefe Gruben durch die Kontaktbildung entstanden, die teilweise gefüllt (Abbildung 61 a) und c)) und teilweise ungefüllt (Abbildung 61 b) und d)) sind. Diese ungefüllten Gruben werden in der Literatur als Voids bezeichnet und wurden schon sehr detailliert untersucht. Zwei Untersuchungen zu den Voids und allgemein zum Kontaktbildungsprozess sind in den Arbeiten von Urrejola et al. [132] und Bähr et al. [49] zu finden. Demnach muss der Kontaktbildungsprozess wie folgt verstanden werden: Im Hochtemperaturschritt wird innerhalb der Laseröffnung ein großes Siliziumvolumen im flüssigen Aluminium gelöst. Dabei ist die Diffusionskonstante von Silizium in Aluminium höher als umgekehrt. Durch das Abkühlen nach dem

Hochtemperaturschritt wächst bei einem flachen Temperaturabkühlgradienten an der Grenzfläche zum nicht gelösten Silizium erst eine wenige μm dicke hoch Aluminium-dotierte Siliziumschicht epitaktisch auf. Aluminium fungiert im Silizium wie Bor als Akzeptor-Atom und bildet eine p^{++} -Siliziumschicht aus. Auf der hoch Aluminium-dotierten Siliziumschicht wächst dann bei einem steileren Temperaturabkühlgradienten ein Aluminium-Silizium-Gemisch, wenn das flüssige Aluminium mit Silizium gesättigt ist. Im anderen Fall entstehen die Voids, da dort das Silizium sehr weit in das flüssige Aluminium hinein diffundiert und beim schnellen Abkühlen nicht mehr in die Öffnung zurückkommt. Für diese Arbeit ist allerdings ein weiteres Ergebnis aus den REM-Aufnahmen der Querschliffe wichtig: Die vorhergehende Laseröffnung spielt für die Ausbildung der Gruben und deren (nicht-)Füllung keine Rolle. Denn auch ein tieferer Laserabtrag durch die längeren Pulse wird durch das noch tiefere Auflösen des Siliziums im Aluminium überlagert. Zudem wird in den REM-Aufnahmen deutlich, dass die Kontaktöffnung durch die Kontaktausbildung nicht vergrößert wird. Somit wird die gebildete a-Si-Schicht unterhalb der $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ -Mehrfachschicht nicht entfernt. Die Auswirkungen auf die elektrischen Daten werden im nächsten Abschnitt präsentiert.

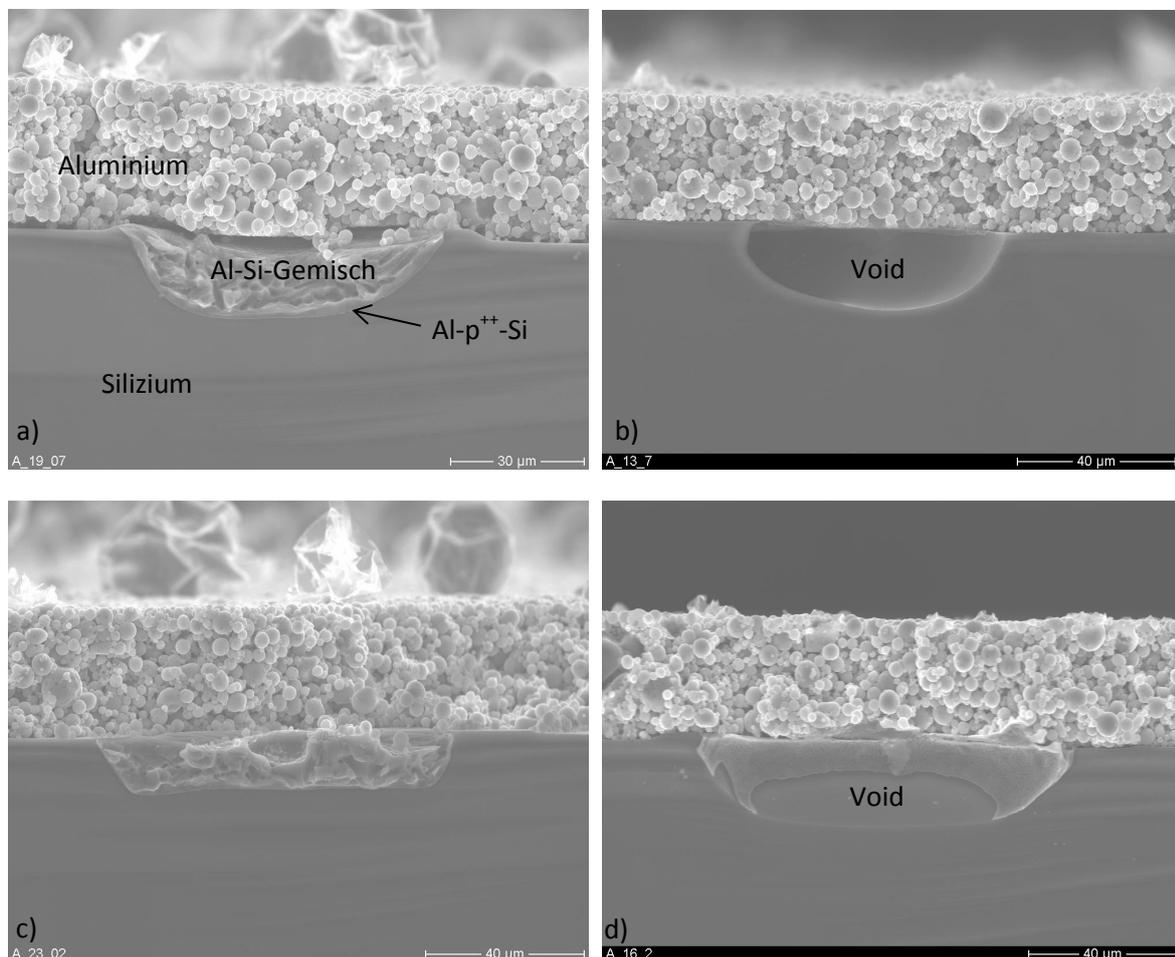


Abbildung 61: REM-Aufnahmen des Querschliffs nach der Siebdruckmetallisierung auf Vorder- und Rückseite und deren Kontaktausbildung in einem Hochtemperaturschritt; Laserablation der $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ -Mehrfachschicht mit a) und b) $\lambda = 1025 \text{ nm}$; $\tau_p = 0,3 \text{ ps}$ sowie c) und d) $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\tau_p = 200 \text{ ns}$

7.1.3 Ergebnis der Stromdichte-Spannungskennlinienaufnahme

Nach der Mikroskopischen Untersuchung der Kontaktöffnung sowie der Kontaktausbildung sollen nun die elektrischen Daten präsentiert werden. Dafür wurden Stromdichte-Spannungskennlinien

aufgenommen und die wichtigen Werte Leerlaufspannung und Wirkungsgrad extrahiert. Diese Werte sind in Abbildung 62 in sogenannten Boxplots für die verschiedenen Pulsdauern dargestellt. Pro Boxplot gingen die Daten von zehn Solarzellen ein. Neben dem Median (schmales längliches Kästchen) befinden sich in den Boxplots die Quartile (Box), die Extremwerte (Linie), die Ausreißer (Kreuz) und der Mittelwert (schwarzes kleines Kästchen). Für die Leerlaufspannung ist in Abbildung 62 zu sehen, dass mit höherer Pulsdauer die Leerlaufspannung zunimmt. Das heißt, die Rekombination von Minoritätsladungsträgern an den Kontaktöffnungen ist für die Proben, die mit längeren Laserpulsen bearbeitet wurden, geringer. Dieses Verhalten ist verständlich, da bei sehr kurzen Laserpulsen die Bereiche der a-Si-Schicht unterhalb der $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ -Mehrfachschicht größer sind. Dort rekombinieren dann die Minoritätsladungsträger, wie es in den Abschnitten 5.5 und 6.3 gezeigt wurde. Ein weiterer Effekt, der zu einer höheren Leerlaufspannung führt, wurde von Harder et al. [133] präsentiert. Dort wurde berichtet, dass mit Nanosekundenpulsen aus der AlO_x -Schicht heraus eine dünne Aluminium-dotierte Siliziumschicht im und um den Laseröffnungsbereich erzeugt werden konnte. Damit wird bei längeren Pulsen statt einer a-Si-Schicht eine Aluminium-dotierte Siliziumschicht am Randbereich der Laseröffnung unterhalb der $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ -Mehrfachschicht gebildet, die zu einer geringeren Rekombinationsrate führt. Für den Wirkungsgrad kann ein ähnlicher Verlauf wie für die Leerlaufspannung festgestellt werden, der allerdings durch einige Ausreißer beeinflusst wird. Für den Wirkungsgrad konnte ein maximaler Wert von 18,6 % nach Laserablation mit Nanosekundenpulsen erreicht werden. Ähnlich hohe Wirkungsgrade wurden auch schon in der Literatur [134] veröffentlicht. Allerdings konnten mit dem PERC-Konzept auch schon höhere Wirkungsgrade mit mehr als 20 % [50; 51] erreicht werden. Dort wurden jedoch auch Verbesserungen an der Solarzellenvorderseite vorgenommen, die in dieser Arbeit nicht betrachtet wurden.

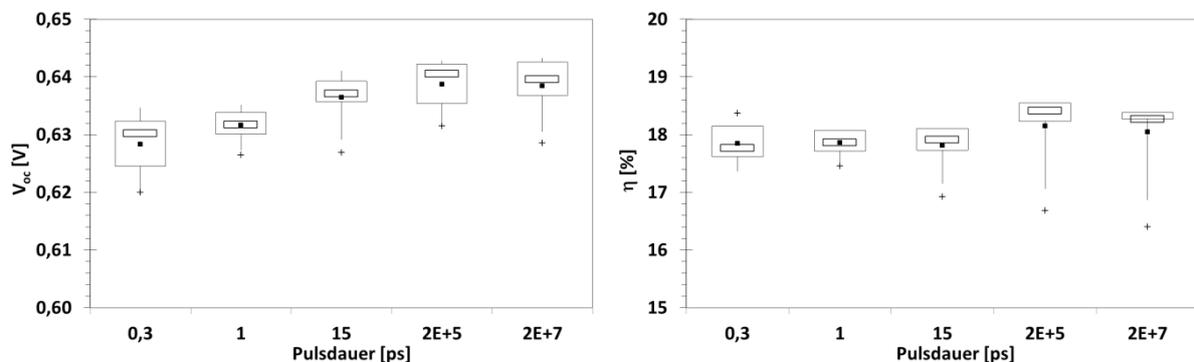


Abbildung 62: Leerlaufspannung und Wirkungsgrad nach Laserablation mit unterschiedlichen Pulsdauern

Um den Einfluss der Voids und somit eine mögliche nicht-Kontaktbildung zu untersuchen, wurde in dieser Arbeit das Aluminiumfolien-Laser-fired-Contact-Verfahren [110] verwendet. Dafür wurde auf die Rückseite der oben verwendeten Vorläuferproben und somit auf die $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ -Mehrfachschicht eine ca. 10 μm dicke Aluminiumfolie aufgelegt und fixiert. Die Vorderseitenmetallisierung erfolgte in diesem Fall wie oben vorher mit dem Siebdruck. Nach der Fixierung der Aluminiumfolie auf der Probe wurde mit dem IR Nanosekunden Laser Rofin Sinar Powerline 100 D mit Pulsenergien von ca. 1 mJ und einem Pitch von 400 μm x 400 μm die Anzahl der Pulse pro Punkt variiert, um gerade so einen Kontakt zu erzeugen. Mit weniger als drei Pulsen pro Punkt konnte kein Kontakt ausgebildet werden. Erst mit drei Pulsen pro Punkt konnte reproduzierbar eine sinnvolle Strom-Spannungskennlinie

aufgenommen werden. Die gemessenen Leerlaufspannungen und Wirkungsgrade sind in Abbildung 63 zu sehen. Mit zunehmender Pulsanzahl nimmt die Leerlaufspannung ab, da der laserinduzierte Schaden bei der sehr hohen Pulsenergie zunimmt. Der Leerlaufspannungswert bei drei Pulsen kann somit als Referenzwert ohne laserinduzierten Schaden und ohne Voids angesehen werden, da dort gerade so der Aluminium-Kontakt ausgebildet wurde. Dieser Wert liegt im Bereich der PERC-Solarzellen, die mit längeren Pulsen geöffnet wurden. Das heißt, die Voids weisen keine erhöhte Rekombinationsaktivität auf.

Der Vollständigkeit halber soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass für das Aluminiumfolien-Konzept mit einer höheren Pulsanzahl der Wirkungsgrad gesteigert werden kann. So liegt bei drei Pulsen aufgrund der unzureichenden Kontaktausbildung der Wirkungsgrad noch unter 14 %. Durch eine Erhöhung der Pulsanzahl auf fünf Pulse konnte der Wirkungsgrad auf 17,8% gesteigert werden, seinem maximalen Wert. Mit noch höherer Pulsanzahl nimmt der Wirkungsgrad wieder ab, da der laserinduzierte Schaden den Gewinn aus der besseren Kontaktausbildung übertrifft.

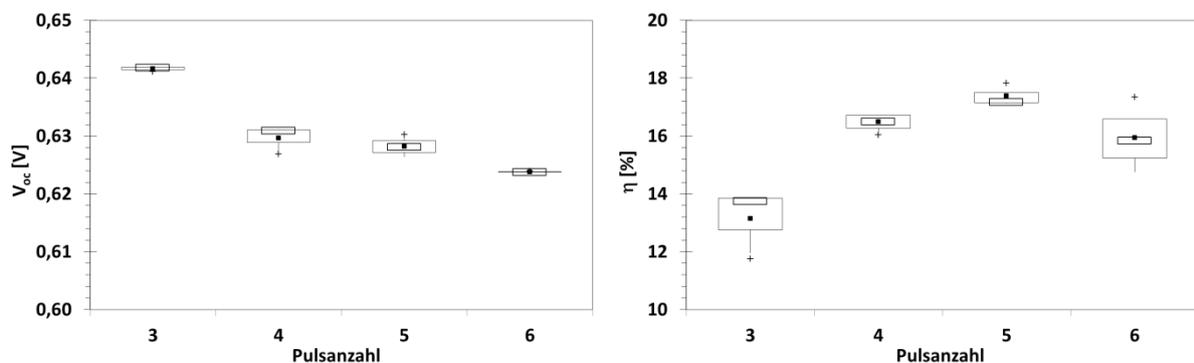


Abbildung 63: Leerlaufspannung und Wirkungsgrad für das Aluminium-Folien-Konzept in Abhängigkeit der Pulsanzahl mit IR ns-Laser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\tau_p = 200 \text{ ns}$)

7.1.4 Zwischenzusammenfassung und Schlussfolgerungen

In diesem Abschnitt wurden die Ergebnisse aus den vorhergehenden Kapiteln für die Herstellung von PERC-Solarzellen angewendet. Zusätzlich wurde ein großer Pulsdauerbereich für die Laserablation der $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ -Mehrschicht verwendet, um die Auswirkungen der a-Si-Schicht, die bei ultrakurzen Laserpulsen entsteht, auf die fertige Solarzelle zu untersuchen.

Durch die mikroskopische Untersuchung der Laseröffnung sowie der ausgebildeten Metallkontakte konnte dabei festgestellt werden, dass die Laseröffnung scheinbar keinen offensichtlichen Einfluss auf die Kontaktbildung zwischen der siebgedruckten Aluminiumpaste und dem Silizium ausübte. So wurde ein mehr als $20 \mu\text{m}$ tiefes Siliziumvolumen im Aluminium innerhalb der Laseröffnung aufgelöst. Diese erreichte Tiefe überschreitet sowohl den Laserabtrag durch die ultra-kurzen Pulse als auch durch die längeren Pulse um ein Vielfaches. Daher zeigten alle untersuchten Proben ähnliche REM-Aufnahmen von Querschnitten der Metallkontakte. Es wurden unabhängig von der vorher verwendeten Laserquelle neben gefüllten Metallkontaktgruben auch ungefüllte Gruben, die sogenannten Voids, beobachtet. Die Voids sind dabei eine Eigenart von PERC-Solarzellen mit siebgedruckter Aluminiumpaste, die dadurch entstehen, da während des Kontaktbildungsprozesses zu viel Silizium zu weit in die flüssige Aluminiumschicht diffundiert und somit einen Hohlraum hinterlässt.

Mit Hilfe der elektrischen Charakterisierung der Proben durch Aufnahme der Strom-Spannungskennlinie konnte ein differenzierteres Bild des Einflusses der Laseröffnung auf die fertige PERC-Solarzelle gewonnen werden. So konnte festgestellt werden, dass mit höherer Pulsdauer bei der Laserablation die Leerlaufspannung zunimmt. Das heißt, die Rekombination von Minoritätsladungsträgern an den Kontaktöffnungen ist für die Proben, die mit längeren Laserpulsen bearbeitet wurden, geringer. Dieses Verhalten ist verständlich, da bei sehr kurzen Laserpulsen die Bereiche der a-Si-Schicht unterhalb der $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ -Mehrfachschicht größer sind. Dort rekombinieren die Minoritätsladungsträger. Als Folge wird eine geringere Leerlaufspannung erreicht.

Weiterhin wurde durch die Verwendung eines einfachen Aluminiumfolien-Konzepts für die Rückseitenmetallisierung der Einfluss der Voids auf die Leerlaufspannung und somit auf die Rekombinationsaktivität an den Metallkontakten untersucht. Da bei dem Aluminiumfolien-Konzept keine Voids entstehen und ähnlich hohe Leerlaufspannungen wie bei den PERC-Solarzellen, die mit längeren Pulsen geöffnet wurden, entstehen, kann davon ausgegangen werden, dass die Voids keine erhöhte Rekombinationsaktivität aufweisen. Eine plausible Erklärung ist, dass auch bei den Voids an den Rändern der Grube eine hoch Aluminium-dotierte Siliziumschicht entsteht, die die Rekombinationsaktivität an den nicht vorhandenen Kontakten reduziert.

7.2 SiN_x -Einzelschicht-Ablation für das LaPlaKon-Konzept

Um nur wenig Licht zu reflektieren, befindet sich, wie in Abschnitt 2.1 zu sehen war, auf der Lichtzugewandten Vorderseite einer monokristallinen Silizium-Solarzelle eine Textur, die sich durch eine Pyramiden-förmige Siliziumoberfläche auszeichnet. Auf dieser Textur befindet sich eine SiN_x -Antireflexionsschicht, mit der der Reflexionsgrad weiter verringert wird. Für das in Abschnitt 2.3 vorgeschlagene Vorderseitenmetallisierung auf Basis der nasschemischen Metall-Abscheidung ist es somit notwendig, die SiN_x -Antireflexionsschicht an den späteren Metallkontaktflächen von einer texturierten Siliziumoberfläche zu ablatieren. Dabei erweisen sich die Pyramiden der Textur als großes Hindernis für eine schädigungsfreie Ablation, wie es in dieser Arbeit in Abschnitt 5.6 und in weiteren Veröffentlichungen [9; 21; 92; 93] bereits gezeigt wurde. Durch die Laserablation entstehen sehr viele Kristalldefekte in den Pyramidenspitzen, die tief in das Silizium hinein reichen [9]. Selbst mit UV fs-Laserpulse ist es nur in einem sehr kleinen Pulsenergiebereich möglich die SiN_x -Schicht mit sehr Oberflächen-nahen Kristalldefekten zu entfernen (Vgl. Abschnitt 5.7). Die geringste Anfälligkeit gegenüber Pulsenergie, Pulsdauer und Wellenlänge auf die Ausbildung von Kristalldefekten zeigten in dieser Arbeit in Abschnitt 5.6 plane {100}-Kristall-orientierte Siliziumoberflächen. Sie bilden weniger Kristalldefekte aus, da die Rekristallisierungsgeschwindigkeit in {100}-Kristallorientierung höher als in {111}-Kristallorientierung ist [9]. Daher wurde innerhalb dieser Arbeit ein neues Solarzellkonzept mit der Abkürzung LaPlaKon entwickelt, dass die laserbasierte Erzeugung planer Metallkontaktflächen beinhaltet und im Folgenden vorgestellt werden soll. Eine schematische Darstellung der Prozesssequenz ist in Abbildung 64 zu finden. Zu Beginn werden die Proben beidseitig in KOH/IPA texturiert. Anschließend wird auf der Vorderseite der Probe eine sehr dünne ätzbeständige Schicht im PECVD-Verfahren abgeschieden. In verschiedenen Versuchen hat sich dabei eine 15 nm dünne SiN_x -Schicht der Gruppe 2 aus Abschnitt 5.1 als ausreichend ätzbeständig erwiesen. Nach der Abscheidung der SiN_x -Schicht wird die Schicht an den Stellen mit dem IR-fs-Laser ablatiert, an denen später die Metall-Kontakte nasschemisch abgeschieden werden sollen. In einer zehn prozentigen Kaliumhydroxidlösung werden bei 75 °C für neun Minuten die durchschnittlich 5 μm hohen

Pyramiden in den laserablatierten Gebieten eingeebnet. Bei dieser Ätztiefe werden die laserinduzierte Schäden vollkommen entfernt. Anschließend wird die SiN_x -Schicht in Flusssäure entfernt und ein einseitiger $50 \Omega/\text{sq}$. Phosphoremitter erzeugt. Auf dem Phosphoremitter wird danach eine SiN_x -Antireflexionsschicht abgeschieden. Als SiN_x -Schicht wird dafür Gruppe 2 aus Abschnitt 5.1 mit einer Schichtdicke von 75 nm verwendet. Zusätzlich wird auf der Probenrückseite eine $\text{SiO}_x/\text{SiN}_x$ -Mehrfachschicht ($n_{\text{SiO}_x} = 1,4$; $d_{\text{SiO}_x} = 20 \text{ nm}$; $n_{\text{SiN}_x} = 2,09$; $d_{\text{SiN}_x} = 75 \text{ nm}$) abgeschieden. Damit ist es möglich, den einfachen Aluminiumfolienrückseitenkontakt aus Abschnitt 4.3 zu realisieren. In dem folgenden Prozessschritt wird die SiN_x -Antireflexionsschicht auf den planen Flächen mit dem IR-fs-Laser ablatiert. Somit wird die Möglichkeit geschaffen, auf dem Phosphoremitter außenstromlos eine $1 \mu\text{m}$ dünne Nickelschicht selektiv in den geöffneten Bereichen abzuscheiden. Die Nickelschicht muss nach der Abscheidung zur Kontaktausbildung bei 350°C für fünf Minuten in einer Stickstoffatmosphäre getempert werden. Anschließend wird die getemperte Nickelschicht mit einer sehr gut leitenden, galvanisch abgeschiedenen Kupfer-Schicht sowie einer dünnen Zinnschicht verstärkt.

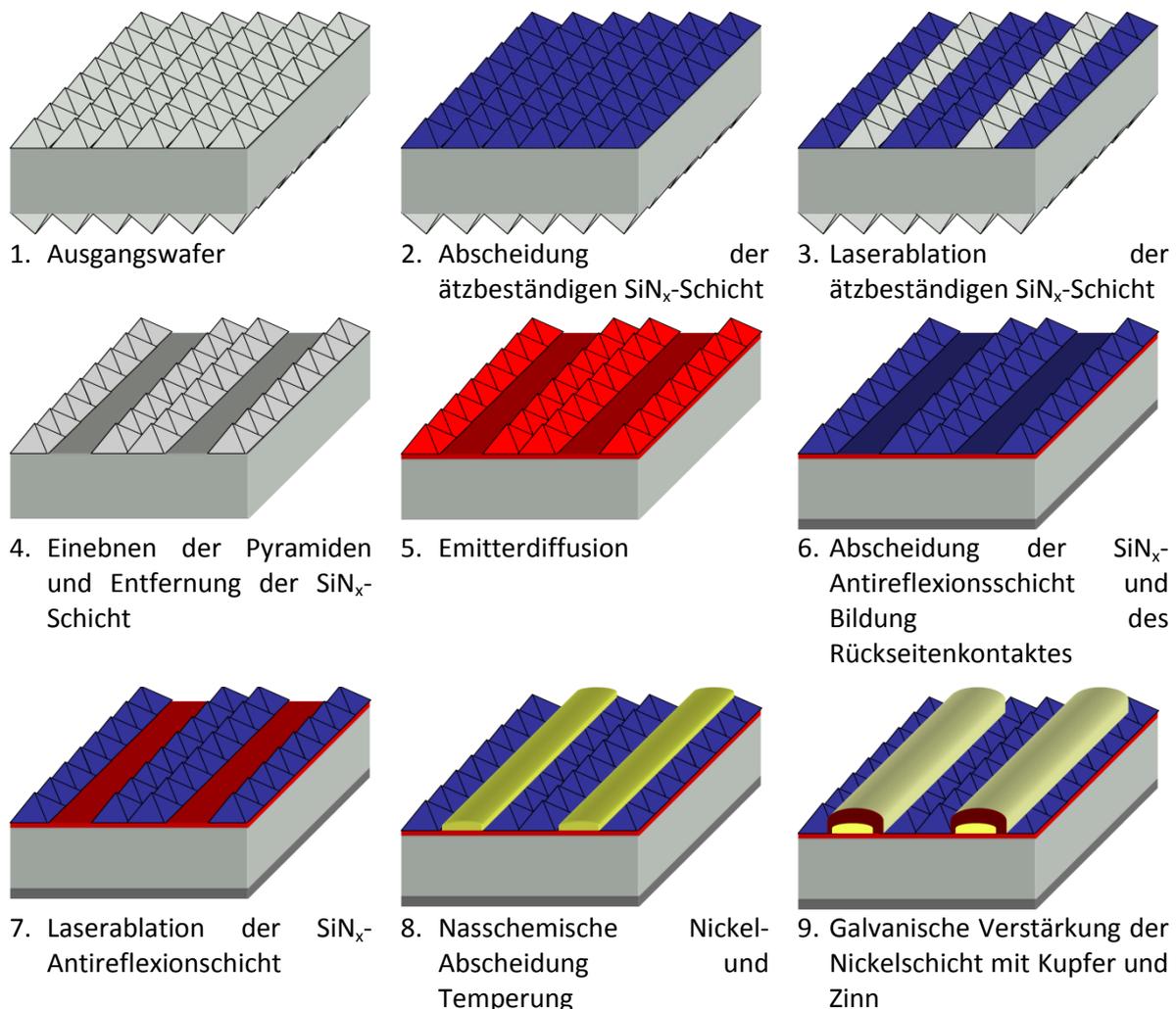


Abbildung 64: Prozesssequenz des LaPlaKon-Konzeptes

7.2.1 Mikroskopische Untersuchung

In Abbildung 65 sind Licht- und Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen für verschiedene Stadien einer LaPlaKon-Zelle dargestellt. Sie zeigen jeweils einen Ausschnitt des Übergangsbereiches von der Kontaktfinger- zur Busbarfläche. Die Lichtmikroskop-Aufnahme in Abbildung 65 a) stellt den Übergangsbereich nach dem neun-minütigen Ätzen in Kaliumhydroxid dar. Die Pyramiden-Textur in den von der Ätzbarriere geschützten Bereichen ist genauso gut zu erkennen, wie die eingeebneten Kontaktbereiche. In Abbildung 65 b) ist eine Lichtmikroskop-Aufnahme des Übergangsbereiches nach dem Ablatieren der SiN_x -Antireflexionsschicht abgebildet. Die SiN_x -Schicht wurde nur in den planen Kontaktflächen entfernt. Dabei wurden die Lasereinstellungen so angepasst, dass nur eine indirekte Ablation auftrat, um die spätere nasschemische Metallabscheidung sowie die Kontaktausbildung nicht negativ zu beeinflussen. Zusätzlich wurde darauf geachtet, dass die Laserpulse nur wenig überlappen. Somit wird das Silizium nur gering durch den Laser geschädigt. Abschließend ist in Abbildung 65 c) eine REM-Aufnahme nach der Nickel-, Kupfer- und Zinnabscheidung dargestellt. Allerdings trat bei der galvanischen Kupfer-Abscheidung ein Problem mit der Stromquelle auf. Daher ist die Kupferschicht zu dünn.

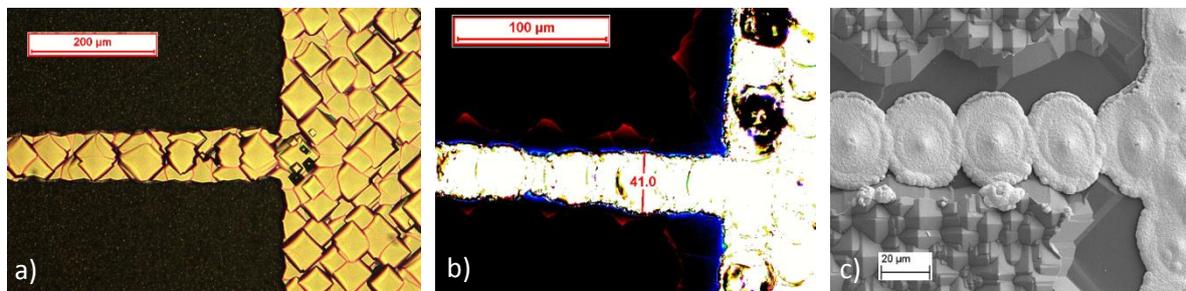


Abbildung 65: Licht- und Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen für verschiedene Stadien einer LaPlaKon-Zelle: a) nach dem neun-minütigen Ätzen in Kaliumhydroxid; b) dem Ablatieren der SiN_x -Antireflexionsschicht; c) nach der Nickel-, Kupfer- und Zinnabscheidung

7.2.2 Ergebnis der Stromdichte-Spannungskennlinienaufnahme

Nach der mikroskopischen Untersuchung der planen Kontaktflächen sollen in diesem Abschnitt die elektrischen Daten präsentiert werden. In Abbildung 66 sind die Leerlaufspannungen, extrahiert aus der Stromdichte-Spannungskennlinie, für zwei Solarzellgruppen dargestellt. Die erste Solarzellengruppe wurde nach dem LaPlaKon-Konzept hergestellt. Die zweite Solarzellengruppe wurde bis auf das Öffnen der Ätzbarriere genauso behandelt, wie die erste Gruppe. Somit wurde die SiN_x -Antireflexionsschicht bei der zweiten Gruppe von einer texturierten Oberfläche entfernt. Die Lasereinstellungen waren dabei in beiden Fällen identisch. Im Diagramm befindet sich zusätzlich eine durchgehende Linie. Sie zeigt die Leerlaufspannung für eine Probe, bei der die Öffnung der SiN_x -Antireflexionsschicht von einer texturierten Oberfläche mit einer selektiv wirkenden Ätzpaste durchgeführt wurde. Sie zeigt somit den maximalen Wert ohne Laserschädigung an. In dem Fall wurde eine maximale Leerlaufspannung von 620 mV gemessen. Dieser Wert liegt 20 mV unterhalb der Leerlaufspannungen, die für die PERC-Zellen in Abschnitt 7.1 Abbildung 62 ermittelt werden konnten. Der Grund dafür ist, dass als rückseitiges Mehrschichtsystem $\text{SiO}_x/\text{SiN}_x$ statt $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ verwendet wurde. Die AlO_x -Schicht erzeugt eine geringere Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit als die SiO_x -Schicht. In Abbildung 66 ist weiterhin zu sehen, dass die LaPlaKon-Solarzellengruppe eine ähnliche hohe Leerlaufspannung von 618 mV wie die Ätzpasten-Gruppe erreicht. Im Vergleich dazu erreicht die texturierte Gruppe nur 61 % des

maximalen Wertes, da in den Pyramidenspitze hohe Kristalldefektdichten durch den Laser induziert werden (Vgl. Abschnitt 5.6). Die hohen Leerlaufspannungswerte der LaPlaKon-Gruppe sowie der Ätzpasten-Gruppe konnten aufgrund der Probleme mit der Stromquelle bei der Kupfer-Abscheidung nicht in hohe Wirkungsgrade überführt werden. Die Kupferschichten waren zu dünn und erzeugten somit hohe elektrische Widerstände. Somit konnten für die LaPlaKon- sowie die Ätzpasten-Gruppe nur Wirkungsgrade von maximal 12,8 % ermittelt werden. Die texturierte Gruppe kam im Vergleich dazu nicht über 7 % hinaus.

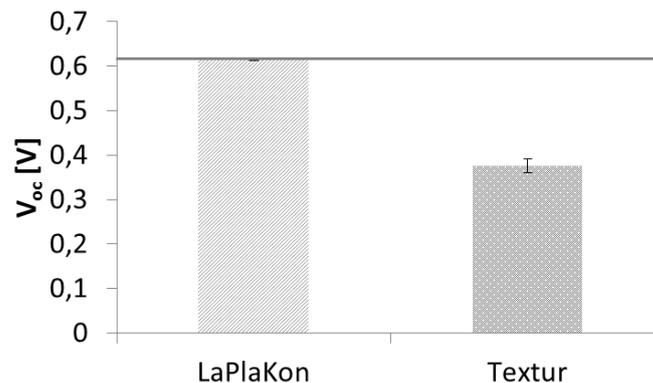


Abbildung 66: Leerlaufspannungen, extrahiert aus der Stromdichte-Spannungskennlinie, für LaPlaKon- und Textur-Solarzellengruppe; Linie: texturierte Probe mit Ätzpaste

7.2.3 Zwischenzusammenfassung und Schlussfolgerungen

In diesem Abschnitt wurde das LaPlaKon-Konzept vorgestellt, das in dieser Arbeit entwickelt wurde. Das Konzept beinhaltet die laserbasierte Erzeugung planer Metallkontaktflächen. Mit den planen Kontaktflächen ist es möglich, ein großes Prozessfenster für die schädigungsarme Ablation von SiN_x -Antireflexionsschichten zu erzeugen. Um die planen Kontaktflächen herzustellen, wird für dieses Konzept eine ätzbeständige SiN_x -Schicht nach der Texturierung der Siliziumoberfläche abgeschieden und an den späteren Kontaktflächen mit Hilfe des IR-fs-Lasers entfernt. Anschließend werden in einer Kaliumhydroxidlösung die Pyramiden, von denen die SiN_x -Schicht entfernt wurde, eingeebnet. Dabei werden die laserinduzierten Kristallschäden in den Pyramiden vollständig entfernt. Nach der Einebnung der Pyramiden wird die Ätzbarriere entfernt und die weitere Prozessequenz mit Phosphor-Diffusion, Abscheidung der SiN_x -Antireflexionsschicht und Rückseitenmehrfachschichtsystem, Erstellung des Rückseitenkontaktes, Ablation der SiN_x -Antireflexionsschicht in den eingeebneten Bereichen sowie nasschemische Abscheidung der Metallkontakte durchgeführt. Sollte die Ätzbarriere allerdings erst nach der Phosphor-Diffusion entfernt werden, kann sie auch als Diffusionsbarriere dienen. Die Herstellung eines selektiven Emitters [2] im Ein-Diffusionsschritt wäre somit realisierbar.

Durch die elektrische Charakterisierung konnte gezeigt werden, dass die Solarzellen, die nach dem LaPlaKon-Konzept bearbeitet wurden, ähnliche hohe Leerlaufspannungen im Bereich von 618 mV erreichten wie die Solarzellen, die mit einer selektivwirkenden Ätzpaste bearbeitet wurden. Im Vergleich dazu erreichten die Solarzellen, bei denen die SiN_x -Antireflexionsschicht von einer texturierten Oberfläche mit dem IR-fs-Laser ablatiert wurde, nur 380 mV. Das heißt, die laserinduzierten Schäden des Siliziumkristalls können durch das LaPlaKon-Konzept erfolgreich vermieden werden.

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Ultra-Kurzpuls Laserablation von dielektrischen Schichten am Beispiel von dünnen Siliziumnitrideinzelschichten (SiN_x -Schicht) sowie von Aluminiumoxid/Siliziumnitrid-Mehrfachschichten ($\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ -Schicht) auf monokristallinem Silizium untersucht. Dabei wurden insbesondere die Absorptionsmechanismen und die laserinduzierten Schädigungen des unterliegenden Siliziums untersucht und die gewonnenen Erkenntnisse in Zelldemonstratoren erfolgreich angewendet. Die wichtigsten Ergebnisse, durch die der bisherige Kenntnisstand erweitert werden konnte, sind:

- Es wurde ein neuartiges Absorptionsmodell erarbeitet, das die Ursache für die mit dieser Arbeit zum ersten Mal beschriebene direkte Ultra-Kurzpuls Laserablation von dünnen SiN_x -Schichten erklärt. Bei diesem Absorptionsmodell wird die Lawinenionisation in der SiN_x -Schicht durch Saatelektronen aus dem unterliegenden Silizium eingeleitet.
- Dieses Absorptionsmodell konnte auch erfolgreich für $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ -Mehrfachschichten angewendet werden. Die AlO_x -Schicht wird dabei von den Saatelektronen des Siliziums durchtunnelt.
- Mit Hilfe der zeitaufgelösten mikroskopischen Untersuchung konnte der Energieeintrag im Zentrum des Laserpulses der SiN_x -Schicht zugeordnet werden. Anschließend bildet sich ein expandierendes Flüssigkeit-Gas-Gemisch.
- Durch eine Änderung der chemischen Zusammensetzung der SiN_x -Schicht, z.B. durch eine Erhöhung der Wasserstoffkonzentration von $1 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ auf $2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, kann eine direkte Ablation bei geringeren Laserpulsintensitäten ($\sim 300 \text{ GW/cm}^2$) realisiert werden. Die direkte Ablation kann aufgrund des verwendeten Gauß-förmigen Laserpulsintensitätsprofils nur im Zentrum des bestrahlten Bereiches realisiert werden.
- Je höher die Elektronenkonzentration im Leitungsband des Siliziums ist, desto geringer ist die notwendige Laserpulsintensität, um die direkte Ablation der SiN_x -Schicht einzuleiten.
- Die Untersuchungen der Laserschäden ergeben, dass plane Oberflächen weniger und zudem oberflächennahere Kristallschäden als texturierte Oberflächen ausbilden. Daher ist die Wirkungsgradreduzierung der Solarzelle für plane Oberflächen geringer als für texturierte Oberflächen.
- Aus diesem Grund wurde innerhalb dieser Arbeit ein neues Solarzellkonzept, das die Erzeugung planer Metallkontaktflächen beinhaltet, entwickelt und erfolgreich umgesetzt. Damit ist es möglich die laserinduzierten Kristallschäden des sonst texturierten Siliziums zu vermeiden.
- Mit Hilfe eines in dieser Arbeit entwickelten Programms war es möglich, das Reflexionsverhalten des ablatierten Bereiches zu simulieren und die dafür verantwortlichen Schichtdicken zu extrahieren. Diese extrahierten Schichtdicken stimmen gut mit den gemessenen Werten aus den mikroskopischen Untersuchungen überein.

Daraus lassen sich Verallgemeinerungen für die Anwendung der direkten Ultra-Kurzpulsablation von dielektrischen Schichten ableiten:

- Das hier vorgestellte Absorptionsmodell kann auch auf andere Substrate und dielektrische Schichten, wie z.B. Siliziumoxid, angewendet werden.
- Allerdings müssen in Abhängigkeit der Bandlücke der dielektrischen Schicht sowie der Leitungsbandelektronenkonzentration des Substratmaterials die notwendigen Laserpulsintensitäten für die direkte Ablation angepasst werden. Zusätzlich muss die Bedingung erfüllt werden, dass das Substratmaterial eine geringere Bandlücke als die dielektrische Schicht aufweist.
- Aufgrund des Gauß-förmigen Laserpulsintensitätsprofils bleiben Reste der dielektrischen Schicht bei der direkten Ablation zurück. Diese strukturell veränderte, übrig gebliebene dielektrische Schicht wird einem anschließenden Prozessschritt (z.B. einer Metallisierung) behindern. Es sollte allerdings mit Strahlformungselementen, die das Gauß-förmige Profil in ein rechteckiges Top-Hat-Profil umwandeln, möglich sein, die direkte Ablation auf die gesamte ablatierte Fläche zu erweitern. Damit können alle Anwendungen, bei denen die laserinduzierte Schädigung des Substratmaterials vermieden werden muss, realisiert werden.
- Allerdings gilt dies nur für plane Oberflächen. Für texturierten Oberflächen müssen spezielle Laserpulse mit Wellenlängen (UV) und Pulsdauern (wenige fs) verwendet werden, bei denen das Substratmaterial eine sehr geringe Eindringtiefe aufweist. Die Substratschädigung findet somit nur oberflächennah statt. Diese Schädigung muss anschließend durch einen zusätzlich Ätzschritt beseitigt werden.
- Für Anwendungen, bei denen die Auswirkung der laserinduzierten Schädigung des Substratmaterials nebensächlich ist, da diese Schädigung im anschließenden Prozess z.B. durch Ätzen entfernt wird, ist die aufwändige direkte Ablation nicht notwendig. Hier können mit Hilfe der indirekten Ablation ausreichende Resultate erreicht werden.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Agostinelli, J. Szlufcik, P. Choulat, G. Beaucarne, *Local contact structures for industrial PERC-type solar cells*, Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference Barcelona, 942 (2005).
- [2] J. Szlufcik, H. Elgamel, M. Ghannam, J. Nijs, R. Mertens, *Simple integral screenprinting process for selective emitter polycrystalline silicon solar cells*, Applied Physics Letters **59** 13, 1583 (1991).
- [3] A. Grohe, A. Knorz, M. Alemán, C. Harmel, S. Glunz, R. Preu, et al., *Novel low temperature front side metallisation scheme using selective laser ablation of anti reflection coatings and electroless nickel plating*, Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference Dresden, 750 (2006).
- [4] C. Dubé, R. Gonsiorawski, *Improved contact metallization for high efficiency EFG polycrystalline silicon solar cells*, Proceedings of 21st IEEE Photovoltaic Energy Conference, 624 (1990).
- [5] S. Correia, J. Lossen, M. Wald, K. Neckermann, M. Bähr, *Selective laser ablation of dielectric layers*, Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference Milan, 1061 (2007).
- [6] J. Das, L. Tous, J. Hernandez, P. Jaffrennou, M. Ngamo, N. Posthuma, et al., *Laser ablation: Towards advanced industrial solar cell metallization process*, Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference Hamburg, 1691 (2011).
- [7] S. Gall, J. Brune, C. Moorhouse, M. Manuel, M. Pirot, R. Monna, et al., *Comparison of nanosecond 248 nm and picosecond 355 nm laser processes for selective ablation of SiNx material*, Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference Valencia, 1845 (2010).
- [8] A. Grohe, C. Harmel, A. Knorz, S. Glunz, R. Preu, G. Willeke, *Selective laser ablation of anti-reflection coatings for novel metallization techniques*, Proceedings of 2006 IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 1399 (2006).
- [9] S. Hermann, T. Dezhdar, N.-P. Harder, R. Brendel, M. Seibt, S. Stroj, *Impact of surface topography and laser pulse duration for laser ablation of solar cell front side passivating SiNx layers*, Journal of Applied Physics **108** 11, 114514 (2010).
- [10] A. Knorz, M. Peters, A. Grohe, C. Harmel, R. Preu, *Selective laser ablation of SiNx layers on textured surfaces for low temperature front side metallizations*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **17** 2, 127 (2009).
- [11] K. Mangersnes, S. Foss, A. Thøgersen, *Damage free laser ablation of SiO₂ for local contact opening on silicon solar cells using an a-Si:H buffer layer*, Journal of Applied Physics **107** 4, 43518 (2010).
- [12] K. Neckermann, S. Correia, G. Andrä, M. Bähr, J. Lossen, E. Ose, et al., *Local structuring of dielectric layers on silicon for improved solar cell metallization*, Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference Milan, 1656 (2007).
- [13] G. Poulain, D. Blanc, A. Focsa, M. de Vita, B. Semmache, M. Gauthier, et al., *Laser ablation mechanism of silicon nitride layers in a nanosecond UV regime*, Energy Procedia **27**, 516 (2012).
- [14] R. Preu, S. Glunz, S. Schäfer, R. Lüdemann, W. Wettling, W. Pfleging, *Laser ablation - a new low-cost approach for passivated rear contact formation in crystalline silicon solar cell technology*, Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference 2000 Glasgow, 1 (2000).

- [15] M. Schulz-Ruhtenberg, D. Trusheim, J. Das, S. Krantz, J. Wieduwilt, *Influence of pulse duration in picosecond laser ablation of silicon nitride layers*, Energy Procedia **8**, 614 (2011).
- [16] T. Rublack, G. Seifert, *Selective ablation of passivation layers on silicon solar cells by ultrashort femtosecond laser pulses*, Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference Hamburg, 564 (2009).
- [17] A. Knorz, A. Grohe, C. Harmel, R. Preu, J. Luther, *Progress in selective laser ablation of dielectric layers*, Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference Milan, 1488 (2007).
- [18] A. Knorz, M. Alemán, A. Grohe, R. Preu, S. Glunz, *Laser ablation of antireflection coatings for plates contacts yielding solar cell efficiencies above 20%*, Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference Hamburg, 1002 (2009).
- [19] G. Heinrich, M. Wollgarten, A. Lawerenz, *Nichtlineare Absorption von ultra-kurzen Laserpulsen in dünnen auf Silizium abgeschiedenen Siliziumnitridschichten*, DVS-Berichte Lasertagung Jena 2012 **288**, 124 (2012).
- [20] G. Heinrich, I. Höger, M. Bähr, K. Stolberg, T. Wütherrich, M. Leonhardt, et al., *Investigation of laser irradiated areas with electron backscatter diffraction*, Energy Procedia **27**, 491 (2012).
- [21] G. Heinrich, M. Bähr, K. Stolberg, T. Wütherrich, M. Leonhardt, A. Lawerenz, et al., *Influence of pulse duration and surface topography on laser ablation of silicon nitride layers on thin emitters*, Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference Hamburg, 2141 (2011).
- [22] G. Heinrich, *Lokale Laserablation von Siliziumnitrid auf kristallinen Silizium-Solarwafern und Erzeugung eines Nickel-Seedlayers* Master-Arbeit, Technische Universität Ilmenau (2010).
- [23] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry* 3. Auflage, Berlin: Springer-Verlag (2000) ISBN: 3-540-650541-X, 259-283.
- [24] S. Martin, *Zerstörmechanismen in optischen Materialien bei Anregung mit ultrakurzen Laserpulsen* Dissertation, Freie Universität Berlin (2004).
- [25] N. Bloembergen, *Laser-induced electric breakdown in solids*, IEEE Journal of Quantum Electronics **10** 3, 375 (1974).
- [26] W. Kautek, J. Krüger, M. Lenzner, S. Sartania, C. Spielmann, F. Krausz, *Laser ablation of dielectrics with pulse durations between 20 fs and 3 ps*, Applied Physics Letters **69** 21, 3146 (1996).
- [27] B. Stuart, M. Feit, A. Rubenchik, B. Shore, M. Perry, *Laser-induced damage in dielectrics with nanosecond to subpicosecond pulses*, Physical Review Letters **74** 12, 2248 (1995).
- [28] P. Engelhart, S. Hermann, T. Neubert, H. Plagwitz, R. Grischke, R. Meyer, et al., *Laser ablation of SiO₂ for locally contacted Si solar cells with ultra-short pulses*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **15** 6, 521 (2007).
- [29] G. Heinrich, M. Bähr, K. Stolberg, T. Wütherrich, M. Leonhardt, A. Lawerenz, *Investigation of ablation mechanisms for selective laser ablation of silicon nitride layers*, Energy Procedia **8**, 592 (2011).
- [30] G. Heinrich, M. Wollgarten, M. Bähr, A. Lawerenz, *Ultra-short pulsed laser ablation of silicon nitride layers: Investigation near threshold fluence*, Applied Surface Science **278**, 265 (2013).
- [31] J. McDonald, S. Ma, T. Pollock, S. Yalisove, J. Nees, *Femtosecond pulsed laser ablation dynamics and ablation morphology of nickel based superalloy CMSX-4*, Journal of Applied Physics **103** 9, 93111 (2008).

- [32] J. McDonald, A. McClelland, Y. Picard, S. Yalisove, *Role of a native oxide on femtosecond laser interaction with silicon (100) near the damage threshold*, Applied Physics Letters **86** 26, 264103 (2005).
- [33] S. Rapp, M. Domke, M. Schmidt, H. Huber, *Physical mechanisms during fs laser ablation of thin SiO₂ films*, Physics Procedia **41**, 727 (2013).
- [34] T. Rublack, S. Hartnauer, P. Kappe, C. Swiatkowski, G. Seifert, *Selective ablation of thin SiO₂ layers on silicon substrates by femto- and picosecond laser pulses*, Applied Physics A **103** 1, 43 (2011).
- [35] T. Rublack, M. Muchow, S. Hartnauer, G. Seifert, *Laser ablation of silicon dioxide on silicon using femtosecond near infrared laser pulses*, Energy Procedia **8**, 467 (2011).
- [36] T. Rublack, G. Seifert, *Femtosecond laser delamination of thin transparent layers from semiconducting substrates*, Optical Materials Express **1** 4, 543 (2011).
- [37] A. Goetzberger, B. Voß, J. Knobloch, *Sonnenenergie: Photovoltaik Physik und Technologie der Solarzelle* 2. Auflage, Stuttgart: Teubner Studienbücher (1997) ISBN: 3-519-13214-1.
- [38] P. Würfel, *Physik der Solarzelle* 2. Auflage, Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag (2000) ISBN: 3-8274-0598-X, 151-152.
- [39] M. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. Dunlop, *Solar cell efficiency tables (version 42)*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **21** 5, 827 (2013).
- [40] J. Zhao, A. Wang, P. Altermatt, M. Green, *Twenty-four percent efficient silicon solar cells with double layer antireflection coatings and reduced resistance loss*, Applied Physics Letters **66** 26, 3636 (1995).
- [41] J. Zhao, A. Wang, M. Green, F. Ferrazza, *19.8% efficient "honeycomb" textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells*, Applied Physics Letters **73** 14, 1991 (1998).
- [42] M. Green, A. Blakers, J. Zhao, A. Milne, A. Wang, X. Dai, *Characterization of 23-percent efficient silicon solar cells*, IEEE Transactions on Electron Devices **37** 2, 331 (1990).
- [43] J. Hoche, *Technologie zur Herstellung dreidimensionaler Siliziumstrukturen*, Aachen: Shaker Verlag (2000) ISBN: ISBN 3-8265-7413-3.
- [44] S. Eager, N. Mason, T. Bruton, J. Sherborne, R. Russell, *Environmentally friendly processes in the manufacture of saturn solar cells*, Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference New Orleans, 62 (2002).
- [45] J. Lossen, R. Jesswein, M. Weiß, T. Wütherich, M. Dupke, K. Katkhouda, et al., *The DELFIN concept – A screen printed solar cell with >18.5% efficiency*, Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference Valencia, 2333 (2010).
- [46] J. Thorstensen, S. Foss, *Laser assisted texturing for thin and highly efficient monocrystalline silicon solar cells*, Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference Hamburg, 1628 (2011).
- [47] G. Xu, B. Hallam, C. Chong, S. Wenham, *Progress in laser doped PERL solar cell on p-type CZ silicon wafer*, Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference Frankfurt, 1550 (2012).
- [48] M. Bähr, S. Kim, S. Sridharan, C. Khadilkar, A. Shaikh, I. Köhler, et al., *A new approach for the front side metallization of industrial type silicon solar cells using a structurization by etching*, Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference Milan, 1015 (2007).
- [49] M. Bähr, G. Heinrich, O. Doll, I. Köhler, C. Maier, A. Lawrenz, *Differences of rear-contact area formation between laser ablation and etching paste for PERC solar cells*, Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference Hamburg, 1203 (2011).

- [50] M. Harter, *Solar - Aktuelle Informationen*, <http://www.schott.com/solar/german/news/press.html?NID=3717> (2012).
- [51] K. van Wichelen, L. Tous, A. Tiefenauer, C. Allebé, T. Janssens, P. Choulat, et al., *Towards 20.5% efficiency PERC cells by improved understanding through simulation*, *Energy Procedia* **8**, 78 (2011).
- [52] M. Alemán, N. Bay, M. Fabritius, S. Glunz, *Characterization of electro less nickel plating on silicon solar cells for the front side metallization*, Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference Milan, 1590 (2007).
- [53] M. Alemán, N. Bay, L. Gautero, J. Specht, D. Stüwe, R. Neubauer, et al., *Industrially feasible front side metallization based on ink-jet masking and nickel plating*, Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference Valencia, 1953 (2008).
- [54] M. Alemán, N. Bay, D. Barucha, A. Knorz, D. Biro, R. Preu, et al., *Advances in electro less nickel plating for the metallization of silicon solar cells using different structuring techniques for the ARC*, Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference Hamburg, 1414 (2009).
- [55] C. Boulord, A. Kaminski, G. Stremstoerfer, S. Stremstoerfer, B. Canut, J. Chateaux, et al., *Analysis of wet chemical nickel films for silicon solar cells metallization*, Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference Hamburg, 1430 (2009).
- [56] E. Emre, S. Braun, G. Hahn, *The corrosive effects of alkaline nickel-phosphorus plating on crystalline silicon*, Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference Frankfurt, 1733 (2012).
- [57] G. Hamm, L. Wei, D. Jacques, *Development of a plated nickel seed layer for front side metallization of silicon solar cells*, Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference Hamburg, 1491 (2009).
- [58] M. Tanaka, M. Taguchi, T. Matsuyama, T. Sawada, S. Tsuda, S. Nakano, et al., *Development of new a-Si/c-Si heterojunction solar cells: ACJ-HIT*, *Japanese Journal of Applied Physics* **31** 1, 11, 3518 (1992).
- [59] M. Lammert, R. Schwartz, *The interdigitated back contact solar cell: A silicon solar cell for use in concentrated sunlight*, *IEEE Transactions on Electron Devices* **24** 4, 337 (1977).
- [60] J. Gee, W. Schubert, P. Basore, *Emitter wrap-through solar cell*, Proceedings of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 265 (1993).
- [61] A. Otaegi, I. Freire, C. Montalbán, J. Jimeno, *New concepts for laser technologies applied to MWT silicon solar cells*, Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference Frankfurt, 2035 (2012).
- [62] S. Hermann, *Laserstrahlablation von SiO₂-Passivierschichten mit Anwendungen auf die RISE-EWT-Solarzelle* Dissertation, Universität Hannover (2011).
- [63] R. Sauerbrey, G. Pettit, *Theory for the etching of organic materials by ultraviolet laser pulses*, *Applied Physics Letters* **55** 5, 421 (1989).
- [64] von der Linde, D., K. Sokolowski-Tinten, *The physical mechanisms of short-pulse laser ablation*, *Applied Surface Science* **154-155**, 1 (2000).
- [65] P. Pronko, P. VanRompay, C. Horvath, F. Loesel, T. Juhasz, X. Liu, et al., *Avalanche ionization and dielectric breakdown in silicon with ultrafast laser pulses*, *Physical Review B* **58** 5, 2387 (1998).
- [66] D. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics* 85. Auflage, Boca Raton: CRC Press (2004) ISBN: 0-8493-0485-7.

- [67] W.-Z. Lin, R. Shoenlein, J. Fujimoto, Ippen, E. P., *Femtosecond absorption saturation studies of hot carriers in GaAs and AlGaAs*, IEEE Journal of Quantum Electronics **24**, 267 (1988).
- [68] A. Cavalleri, K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, M. Schreiner, D. von der Linde, *Femtosecond melting and ablation of semiconductors studied with time of flight mass spectroscopy*, Journal of Applied Physics **85** 6, 3301 (1999).
- [69] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, von der Linde, D., *Ultrafast laser-induced order-disorder transitions in semiconductors*, Physical Review B **51** 20, 14186 (1995).
- [70] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, A. Cavalleri, von der Linde, D., *Observation of a transient insulating phase of metals and semiconductors during short-pulse laser ablation*, Applied Surface Science **127-129**, 755 (1998).
- [71] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, A. Cavalleri, von der Linde, D., *Transient states of matter during short pulse laser ablation*, Physical Review Letters **81** 1, 224 (1998).
- [72] K. Sokolowski-Tinten, J. Solis, J. Bialkowski, Siegel J., C. Afonso, von der Linde, D., *Dynamics of ultrafast phase changes in amorphous GeSb films*, Physical Review Letters **81** 17, 3679 (1998).
- [73] von der Linde, D., K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, *Laser–solid interaction in the femtosecond time regime*, Applied Surface Science **109/110**, 1 (1997).
- [74] J. Bialkowski, *Femtosekunden-Laserinduzierter Materialabtrag* Dissertation Universität Essen, 1. Auflage, Aachen: Shaker Verlag (2000) ISBN: 3-8265-7580-6.
- [75] P. Lorazo, L. Lewis, M. Meunier, *Short-pulse laser ablation of solids: from phase explosion to fragmentation*, Physical Review Letters **91** 22, 225502-1 - 4 (2003).
- [76] B. Rethfeld, K. Sokolowski-Tinten, D. von der Linde, Anisimov, S. I., *Ultrafast thermal melting of laser-excited solids by homogeneous nucleation*, Physical Review B **65**, 92103 (2002).
- [77] P. Lorazo, L. Lewis, M. Meunier, *Thermodynamic pathways to melting, ablation, and solidification in absorbing solids under pulsed laser irradiation*, Physical Review B **73**, 134108 (2006).
- [78] J. Krüger, W. Kautek, *The femtosecond pulse laser: a new tool for micromachining*, Laser Physics **9** 1, 30 (1999).
- [79] M. Lenzner, J. Krüger, S. Sartania, Z. Cheng, C. Spielmann, G. Mourou, et al., *Femtosecond optical breakdown in dielectrics*, Physical Review Letters **80** 18, 4076 (1998).
- [80] M. Niemez, *Threshold dependence of laser-induced optical breakdown on pulse duration*, Applied Physics Letters **66** 10, 1181 (1995).
- [81] Peter T. Landsberg, *The band-band Auger effect in semiconductors*, Solid-State Electronics **30** 11, 1107 (1987).
- [82] P. Landsberg, *Trap-Auger recombination in silicon of low carrier densities*, Applied Physics Letters **50** 12, 745 (1987).
- [83] B. Zysset, J. Fujimoto, T. Deutsch, *Time-resolved measurements of picosecond optical breakdown*, Applied Physics B **48** 2, 139 (1989).
- [84] R. Stoian, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, Campbell, E. E. B., *Coulomb explosion in ultrashort pulsed laser ablation of Al₂O₃*, Physical Review B **62**, 13168 (2000).
- [85] E. Gamaly, A. Rode, V. Tikhonchuk, B. Luther-Davies, *Electrostatic mechanism of ablation by femtosecond lasers*, Applied Surface Science **197-198**, 699 (2002).
- [86] N. Bulgakova, R. Stoian, A. Rosenfeld, I. Hertel, Campbell, E. E. B., *Electronic transport and consequences for material removal in ultrafast pulsed laser ablation of materials*, Physical Review B **69**, 54102 (2004).
- [87] S. Mao, F. Quere, S. Guizard, X. Mao, R. Russo, G. Petite, et al., *Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics*, Applied Physics A **79**, 1695 (2004).

- [88] J. McDonald, *Near threshold femtosecond laser interactions with materials: Ablation thresholds, morphologies, and dynamics*, University of Michigan (2007).
- [89] M. Klein, T. Furtak, *Optik* 2. Auflage, Berlin: John Wiley & Sons, Inc (1988) ISBN: 3-540-18911-4.
- [90] *Colorimetry - Part 3: CIE Tristimulus Values ISO 11664-3:2012(E)/CIE S 014-3/E:2011*.
- [91] H. Fairman, M. Brill, H. Hemmendinger, *How the CIE 1931 color-matching functions were derived from Wright–Guild data*, *Color research and application* **22** 1, 11 (1997).
- [92] A. Knorz, *Entwicklung und Charakterisierung strukturierender Laserverfahren für die Herstellung kristalliner Silizium-Solarzellen* Dissertation Universität Konstanz, 1. Auflage, Aachen: Shaker Verlag (2012) ISBN: 978-3-8440-0853-1.
- [93] A. Brand, A. Knorz, J. Nekarda, R. Preu, *Nanosecond laser annealing to decrease the damage of picosecond laser ablation of anti-reflection layers on textured silicon surfaces*, *proceedings of SPIE 2012* (2012).
- [94] P. Fauchet, A. Siegman, *Surface ripples on silicon and gallium arsenide under picosecond laser illumination*, *Applied Physics Letters* **40** 9, 824 (1982).
- [95] M. Schade, Varlamova O., Reif J., H. Blumtritt, W. Erfurth, H. Leipner, *High-resolution investigations of ripple structures formed by femtosecond laser irradiation of silicon*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **396** 5, 1905 (2010).
- [96] A. Schoonderbeek, V. Schütz, O. Haupt, U. Stute, *Laser processing of thin films for photovoltaic applications*, *Proceedings of the 11th International Symposium on Laser Precision Microfabrication*, 1 (2010).
- [97] V. Rana, Z. Zhang, C. Lazik, R. Mishra, T. Weidman, C. Eberspacher, *Investigation into selective removal of silicon nitride using laser for crystalline silicon solar cells*, *Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference Valencia, 1942* (2008).
- [98] W. Kern, *The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology*, *Journal of The Electrochemical Society* **137** 6, 1887 (1990).
- [99] R. Azzam, N. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*: Elsevier Science Ltd. (1987) ISBN: ISBN 0-444-87016-4.
- [100] T. Tiwald, *The Gaussian Oscillator*.
http://www.jawoollam.com/Newletters/TechNotes/gaussian_oscillator.pdf, Woollam Newsletter Issue 9 (2008).
- [101] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium*, *physica status solidi (b)* **15** 2, 627 (1966).
- [102] H. Günzler, H. Gremlich, *IR-Spektroskopie - Eine Einführung* 4., Weinheim: Wiley-VCH (2003) ISBN: ISBN 978-3-527-30801-9.
- [103] W. Lanford, M. Rand, *The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride*, *Journal of Applied Physics* **49** 4, 2473 (1978).
- [104] Z. Yin, F. Smith, *Optical dielectric function and infrared absorption of hydrogenated amorphous silicon nitride films: Experimental results and effective-medium-approximation analysis*, *Physical Review B* **42** 6, 3666 (1990).
- [105] S. Dauwe, *Low-Temperature Surface Passivation of Crystalline Silicon and its Application to the Rear Side of Solar Cells* Dissertation, Universität Hannover (2004).
- [106] J. Liu, *Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes*, *Optics Letters* **7** 5, 196 (1982).
- [107] M. Domke, S. Rapp, M. Schmidt, H. Huber, *Ultrafast pump-probe microscopy with high temporal dynamic range*, *Optics Express* **20** 9, 10330 (2012).

- [108] R. Sinton, A. Cuevas, M. Stuckings, *Quasi-steady-state photoconductance, a new method for solar cell material and device characterization*, Proceedings of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington, D.C, 457 (1996).
- [109] R. Sinton, A. Cuevas, *A quasi-steady-state open-circuit voltage method for solar cell characterization*, Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference 2000 Glasgow, 1152 (2000).
- [110] J. Nekarda, F. Lottspeich, A. Wolf, R. Preu, *Silicon solar cells using aluminum foil as rear side metallization reaching 21,0% efficiency*, Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference Valencia, 2211 (2010).
- [111] J. Bonse, K.-W. Brzezinka, A. Meixner, *Modifying single-crystalline silicon by femtosecond laser pulses: an analysis by micro Raman spectroscopy, scanning laser microscopy and atomic force microscopy*, Applied Surface Science **221** 1–4, 215 (2004).
- [112] J. Liu, R. Yen, H. Kurz, N. Bloembergen, *Phase transformation on and charged particle emission from a silicon crystal surface, induced by picosecond laser pulses*, Applied Physics Letters **39** 9, 755 (1981).
- [113] T. Rublack, *Schädigungsfreie Ablation dielektrischer Schichten auf Silizium mittels ultrakurzer Laserimpulse* Dissertation, Universität Halle-Wittenberg (2012).
- [114] J. McDonald, J. Nees, S. Yalisove, *Pump-probe imaging of femtosecond pulsed laser ablation of silicon with thermally grown oxide films*, Journal of Applied Physics **102** 6, 063109-1 - 063109-8 (2007).
- [115] P. SCHUMANN, R. PHILLIPS, *Comparison of classical approximations to free carrier absorption in semiconductors*, Solid-State Electronics Pergamon Press **10** 9, 943 (1967).
- [116] D. Clugston, P. Basore, *PC1D version 5: 32-bit solar cell modeling on personal computers*, Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 207 (1997).
- [117] A. Aberle, *Overview on SiN surface passivation of crystalline silicon solar cells*, Solar Energy Materials & Solar Cells **65** 1-4, 239 (2001).
- [118] P. Drude, *Zur Ionentheorie der Metalle*, Physikalische Zeitschrift **1**, 161 (1900).
- [119] C. Jacoboni, C. Canali, G. Ottaviani, A. Alberigi Quaranta, *A review of some charge transport properties of silicon*, Solid-State Electronics **20** 2, 77 (1977).
- [120] J. Schmidt, A. Aberle, *Carrier recombination at silicon–silicon nitride interfaces fabricated by plasma-enhanced chemical vapor deposition*, Journal of Applied Physics **85** 7, 3626 (1999).
- [121] J. Elmiger, M. Kunst, *Investigation of charge carrier injection in silicon nitride/silicon junctions*, Appl. Phys. Lett **69** 4, 517 (1996).
- [122] Fritzsche H., Y. Nakayama, *Light-induced metastable changes in amorphous silicon nitride*, Philosophical Magazine B **69** 2, 359 (2006).
- [123] D. Krick, P. Lenahan, J. Kanicki, *Electrically active point defects in amorphous silicon nitride: An illumination and charge injection study*, Journal of Applied Physics **64** 7, 3558 (1968).
- [124] J. Robertson, W. Warren, J. Kanicki, *Nature of the Si and N dangling bonds in silicon nitride*, Journal of Non-Crystalline Solids **187**, 297 (1995).
- [125] B. Fischer, *Loss Analysis of crystalline silicon solar cells using photoconductance and quantum efficiency measurements* Dissertation, Universität Konstanz (2003).
- [126] J. Müller, K. Bothe, S. Gatz, H. Plagwitz, G. Schubert, R. Brendel, *Recombination at local aluminum-alloyed silicon solar cell base contacts by dynamic infrared lifetime mapping*, Energy Procedia **8**, 337 (2011).
- [127] S. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* 2. Auflage, New York: Wiley Interscience (2002) ISBN: 0-471-33372-7.

- [128] P. W. Peacock, J. Robertson, *Band offsets and Schottky barrier heights of high dielectric constant oxides*, Journal of Applied Physics **92** 8, 4712 (2002).
- [129] A. Laades, H. Sperlich, U. Stürzebecher, H. Angermann, J. Töfflinger, W. John, et al., *Interface issues of all-PECVD synthesized AlO_x/SiN_x passivation stacks for silicon solar cells*, Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference Frankfurt, 888 (2012).
- [130] H. Goverde, B. Vermang, A. Morato, J. John, J. Horzel, G. Meneghesso, et al., *Al₂O₃ surface passivation characterized on hydrophobic and hydrophilic c-Si by a combination of QSSPC, CV, XPS and FTIR*, Energy Procedia **27**, 355 (2012).
- [131] G. Heinrich, R. Kießling, A. Laades, A. Lawerenz, G. Gobsch, *Planar metal contact areas formed with laser assistance - A new approach in laser ablation for local front-side openings*, Proceedings of 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference Frankfurt, 696 (2012).
- [132] E. Urrejola, K. Peter, H. Plagwitz, G. Schubert, *Distribution of silicon in the aluminum matrix for rear passivated solar cells*, Energy Procedia **8**, 331 (2011).
- [133] N. Harder, Y. Larionova, R. Brendel, *Al⁺-doping of Si by laser ablation of Al₂O₃/SiN passivation*, Phys. Status Solidi A, 1 (2013).
- [134] E. Urrejola, R. Petres, J. Glatz-Reichenbach, K. Peter, E. Wefringhaus, H. Plagwitz, *High efficiency industrial PERC solar cells with all PECVD-based rear surface passivation*, Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference Hamburg, 2233 (2011).

Eigene Veröffentlichungen

In begutachteten Zeitschriften

G. Heinrich, S. Rapp, M. Wollgarten, A. Lawerenz, *Direct laser ablation of silicon nitride layers*, Journal of Applied Physics; eingereicht.

G. Heinrich, A. Lawerenz, *Non-linear absorption of femtosecond laser pulses in SiNx layers*, Solar Energy Materials and Solar Cells **120** A, 317 (2014).

G. Heinrich, M. Wollgarten, M. Bähr, A. Lawerenz, *Ultra-short pulsed laser ablation of silicon nitride layers: investigation near threshold fluence*, Applied Surface Science **278**, 265 (2013).

G. Heinrich, I. Höger, M. Bähr, K. Stolberg, T. Wütherich, M. Leonhardt, A. Lawerenz, G. Gobsch, *Investigation of laser irradiated areas with electron backscatter diffraction*, Energy Procedia **27**, 491 (2012).

G. Heinrich, M. Bähr, K. Stolberg, T. Wütherich, M. Leonhardt, A. Lawerenz, *Investigation of ablation mechanisms for selective laser ablation of silicon nitride layers*, Energy Procedia **8**, 592 (2011).

In Tagungsbänden

G. Heinrich, M. Wollgarten, A. Lawerenz, *Nichtlineare Absorption von ultra-kurzen Laserpulsen in dünnen auf Silizium-abgeschiedenen Siliziumnitridschichten*, DVS-Berichte Band 288 Lasertagung Jena 2012; ISBN: 978-3-87155-595-4; 124 (2012).

G. Heinrich, R. Kießling, A. Laades, A. Lawerenz, G. Gobsch, *Planar metal contact areas formed with laser assistance – a new approach in laser ablation for local front-side openings*, Proceedings of 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference 2012 Frankfurt, 696 (2012).

G. Heinrich, M. Bähr, K. Stolberg, T. Wütherich, M. Leonhardt, A. Lawerenz, G. Gobsch, *Influence of pulse duration and surface topography on laser ablation of silicon nitride layers on thin emitters*, Proceedings of 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference 2011 Hamburg, 2141 (2011).

M. Bähr, G. Heinrich, O. Doll, I. Köhler, C. Maier, A. Lawerenz, *Differences of rear-contact area formation between laser ablation and etching paste for PERC solar cells*, Proceedings of 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference 2011 Hamburg, 1203 (2011).

M. Bähr, G. Heinrich, S. Nieland, A. Lawerenz, *Front side metallization for crystalline solar cells with electro-less nickel plating*, Proceedings of 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference 2010 Valencia, 2565 (2010).

M. Bähr, G. Heinrich, K.-P. Stolberg, T. Wütherich, R. Böhme, *Ablation of dielectrics without substrate damage using ultrashort-pulse laser systems*, Proceedings of 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference 2010 Valencia, 2490 (2010).

Liste der Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
μs	Mikrosekunde
Ag	Silber
Al	Aluminium
AlO _x	Aluminiumoxid
AM1,5g	Referenzspektrum (Air mass 1,5 global)
ARC	anti reflection coating
a-Si	amorphes Silizium
BSF	Back Surface Field
CCD	Charge-coupled Device
Cu	Kupfer
Cz	Czochralski
EDX	Energy Dispersive X-ray spectroscopy
EWT	Emitter-Wrap Through
FIB	focused ion beam
Fs	Femtosekunde
FTIR	Fourier-Transformierte Infrarot Spektroskopie
Fz	Floatzone
GenOsc	Gaussian Oscillator Equation
IBC	Interdigitated Back Contact
IPA	Isopropanol
IR	infrarot
KGW	Kalium-Gadolinium-Wolframoxid
KOH	Kaliumhydroxid
MWT	Metal-Wrap Through
N	Dotierkonzentration
n	phosphordotiertes Silizium
n ⁺⁺	hoch phosphordotiertes Silizium
Nd	Neodym
Ni	Nickel
ns	Nanosekunde
P	bordotiertes Silizium
p ⁺⁺	hoch bordotiertes Silizium
PC1D	Eindimensionales Bauelemente-Simulationsprogramm
PECVD	Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition
PERC	Passivated-Emitter-and-Rear-Cell
PERL	Passivated Emitter, Rear locally Diffused-Konzept
Ps	Pikosekunde
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung

Abkürzung	Bedeutung
QSSPC	Quasi-Steady-State Photo Conductance
RCA	Radio Cooperation of America
REM	Rasterelektronenmikroskop
SHG	Second Harmonic Generation
SiN _x	Siliziumnitrid
SiO ₂	Siliziumoxid
SiO _x N _y	Siliziumoxynitrid
Sn	Zinn
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
UV	Ultraviolett
VIS	Visible
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat
Yb	Ytterbium

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein Dank gilt insbesondere:

Meinem Betreuer am CiS Dr. Alexander Lawerenz für die vielen aufschlussreichen Diskussionen und für das Korrekturlesen;

Herrn Prof. Dr. Gerhard Gobsch für die kontinuierliche Betreuung und die Übernahme des Erstgutachtens;

Herrn Prof. Dr. Thomas Hannappel für die kontinuierliche Betreuung und die Übernahme des Zweitgutachtens;

Herrn PD Dr. Fritz Falk für die kontinuierliche Betreuung und die Übernahme des Drittgutachtens;

Dr. Klaus Ettrich für die vielen aufschlussreichen Diskussionen und für das Korrekturlesen;

Dr. Abdelazize Laades und Michael Blech für die PECVD-Abscheidungen am CiS und Marcel Leonhardt für die PECVD-Abscheidungen bei der Firma Roth und Rau;

Dr. Uta Stürzebecher und Gabriela Gütt für die nasschemischen Behandlungen meiner Proben am CiS;

Christian Maier für die Herstellung der Siebdruck-Rückseitenkontakte meiner Proben;

Tobias Wütherrich für die spektralen ellipsometrischen Messungen bei Bosch Solar Energy;

Anja Böttger und Christiane Aschenbach für die vielen Untersuchungen mit REM und EDX am CiS;

Dr. Markus Wollgarten für die TEM-Messungen am Helmholtz-Zentrum Berlin;

Jens Theobald für die Ablationsuntersuchungen mit dem Rofin Star Femto UV am ISC Konstanz;

Allen im CiS für die gute Zusammenarbeit und die tolle Arbeitsatmosphäre;

Meiner Freundin Claudia, meiner Mutter und meinen Großeltern für ihre Geduld und ihre liebevolle Unterstützung.