Laser in der Materialbearbeitung Forschungsberichte des IFSW

M. Diez Pulsformung zur schädigungsarmen Laserbearbeitung von Silizium

Laser in der Materialbearbeitung Forschungsberichte des IFSW

Herausgegeben von Prof. Dr. phil. nat. Thomas Graf, Universität Stuttgart Institut für Strahlwerkzeuge (IFSW)

Das Strahlwerkzeug Laser gewinnt zunehmende Bedeutung für die industrielle Fertigung. Einhergehend mit seiner Akzeptanz und Verbreitung wachsen die Anforderungen bezüglich Effizienz und Qualität an die Geräte selbst wie auch an die Bearbeitungsprozesse. Gleichzeitig werden immer neue Anwendungsfelder erschlossen. In diesem Zusammenhang auftretende wissenschaftliche und technische Problemstellungen können nur in partnerschaftlicher Zusammenarbeit zwischen Industrie und Forschungsinstituten bewältigt werden.

Das 1986 gegründete Institut für Strahlwerkzeuge der Universität Stuttgart (IFSW) beschäftigt sich unter verschiedenen Aspekten und in vielfältiger Form mit dem Laser als einem Werkzeug. Wesentliche Schwerpunkte bilden die Weiterentwicklung von Strahlquellen, optischen Elementen zur Strahlführung und Strahlformung, Komponenten zur Prozessdurchführung und die Optimierung der Bearbeitungsverfahren. Die Arbeiten umfassen den Bereich von physikalischen Grundlagen über anwendungsorientierte Aufgabenstellungen bis hin zu praxisnaher Auftragsforschung.

Die Buchreihe "Laser in der Materialbearbeitung – Forschungsberichte des IFSW" soll einen in der Industrie wie in Forschungsinstituten tätigen Interessentenkreis über abgeschlossene Forschungsarbeiten, Themenschwerpunkte und Dissertationen informieren. Studenten soll die Möglichkeit der Wissensvertiefung gegeben werden.

Pulsformung zur schädigungsarmen Laserbearbeitung von Silizium

von Dr.-Ing. Michael Diez Universität Stuttgart



Herbert Utz Verlag · Wissenschaft München Als Dissertation genehmigt von der Fakultät für Konstruktions-, Produktions- und Fahrzeugtechnik der Universität Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. phil. nat. Thomas Graf Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. Uli Lemmer

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.ddb.de abrufbar.

Zugleich: Dissertation, Stuttgart, Univ., 2018

D 93

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, der Entnahme von Abbildungen, der Wiedergabe auf fotomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben – auch bei nur auszugsweiser Verwendung – vorbehalten.

Copyright © Herbert Utz Verlag GmbH 2018

ISBN 978-3-8316-4737-8

Printed in Germany

Herbert Utz Verlag GmbH, München Tel.: 089-277791-00 · www.utzverlag.de

Inhalt

In	halt			5	
Li	ste de	er verwo	endeten Symbole	8	
K	Kurzfassung				
Еу	tend	ed Abst	ract	17	
1	Einl	eitung		20	
	1.1	Motiva	ation und Zielsetzung	20	
	1.2	Aufba	u der Arbeit	22	
	1.3	Experi	imenteller Aufbau und Analysemethoden	25	
		1.3.1	Laserstrahlquellen	25	
		1.3.2	Konstruktion der Laboranlage	28	
		1.3.3	Charakterisierungsmethoden	30	
2	Opt	ische Ei	igenschaften von Silizium	31	
	2.1	Reflek	tivität	32	
		2.1.1	Temperaturabhängigkeit der Reflektivität von Silizium	33	
		2.1.2	Reflektivität von flüssigem Silizium	34	
	2.2	Absor	ption	36	
		2.2.1	Absorption durch die Erzeugung von Elektron-Loch Paaren	37	
		2.2.2	Einfluss freier Ladungsträger auf Absorption und Reflektivität .	38	
		2.2.3	Temperaturabhängigkeit der Absorption von Silizium	40	
	2.3	Zusam	ımenfassung	43	
3	Lad	ungsträ	igerdynamik und Energieübertrag an das Festkörpergitter	44	
	3.1	Änder	ung der freien Ladungsträgerdichte	45	
		3.1.1	Rekombinationsmechanismen	46	
		3.1.2	Ladungsträgerdiffusion	48	
		3.1.3	Änderung der freien Ladungsträgerdichte während der Laserbe-		
			strahlung	49	
	3.2	Energi	eübertrag an das Festkörpergitter	50	

	3.3	Laseri	nduzierte Temperaturerhöhung		
		3.3.1	Versuchsaufbau zur zeitaufgelösten Reflexionsmessung	56	
		3.3.2	Kalibrierung des Spannungssignals auf die Reflektivität	58	
		3.3.3	Bestimmung der Reflektivität von festem Silizium bei T_m	60	
		3.3.4	Zeitaufgelöste Messung des laserinduzierten Temperaturanstiegs	62	
	3.4	Zusam	menfassung	66	
4	Schi	nelz-, D	Diffusions- und Erstarrungsvorgang	68	
	4.1	Schme	elzen von Silizium	68	
		4.1.1	Gleichgewichtsmodelle	69	
		4.1.2	Nicht-Gleichgewichtsmodelle	72	
			4.1.2.1 <i>interface-response-</i> Funktion	72	
			4.1.2.2 Kinetisches Modell	73	
		4.1.3	Vergleich der Modelle (GGW, IRF und KM)	73	
	4.2	Simula	ation des Prozessablaufs	75	
		4.2.1	Beschreibung der LCPSim-Simulationsmethodik	76	
		4.2.2	Interpretation der LCPSim-Simulationsergebnisse	77	
	4.3	Verifik	ation der Simulation am Experiment	80	
		4.3.1	Methode zur experimentellen Ermittlung der Schmelzdauer	80	
		4.3.2	Vergleich zwischen gemessener und simulierter Schmelzdauer .	82	
	4.4	Prozes	ssmodellierung	83	
		4.4.1	Oberflächentemperatur	84	
		4.4.2	Schmelzdauer	85	
		4.4.3	Schmelztiefe und Geschwindigkeit der Schmelzfront	86	
		4.4.4	Geschwindigkeit der Erstarrungsfront	88	
	4.5	Laseri	nduzierte Diffusion	90	
		4.5.1	Einbau von Fremdatomen	92	
		4.5.2	Zusammenhang zwischen Schmelz- und Dotiertiefe	93	
	4.6	Laserd	liffusion aus SiO ₂ :B-Precursorschichten	96	
		4.6.1	Verhalten des Precursors während der Laserdiffusion	97	
		4.6.2	Bestimmung des Schichtwiderstands	101	
		4.6.3	Homogenität der laserdotierten Wafer	102	
		4.6.4	Einfluss der Umgebungsatmosphäre	102	
		4.6.5	Einfluss der Precursorkonfiguration auf den Schichtwiderstand .	103	
			4.6.5.1 Einfluss der Precursorreihenfolge	104	
			4.6.5.2 Einfluss der Precursorkonzentration	105	
			4.6.5.3 Einfluss der Precursordicke	106	
		4.6.6	Zusammenfassung der Precursor-Wirkmechanismen	109	
	4.7	Zusam	menfassung	109	
		5			

5	Proz	zesschar	rakteristische Parameter und Pulsformung	111
	5.1	Einflus	ss der Laserparameter auf das Prozessergebniss	111
		5.1.1	Oberflächentemperatur als prozesscharakteristischer Parameter .	113
		5.1.2	Dotierprofil als prozesscharakteristischer Parameter	115
	5.2	Zeitlic	he Pulsformung	117
		5.2.1	Herleitung der Pulsform	118
		5.2.2	Pulsformung am Beispiel eines 20 ns langen Rechteckpulses	119
		5.2.3	Pulsformen zur direkten Änderung der prozesscharakteristischen	
			Parameter	122
	5.3	Zusam	menfassung	128
6	Lase	erinduzi	ierte Defektmechanismen	130
	6.1	Defekt	bildung beim Wiedererstarren	130
		6.1.1	Entstehung von Vacancies	131
		6.1.2	Ansätze zur Reduktion der Vacancy-Dichte	134
		6.1.3	Defektspektroskopie tiefer Störstellen (DLTS)	135
		6.1.4	Identifikation der Störstellen	138
		6.1.5	Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront und Defektdichte	139
14	1subs	ection.2	60	
	6.2	Laseri	nduzierte Amorphisierung	146
		6.2.1	Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Erstarrungs-	
			front und der Amorphisierung von Silizium	148
		6.2.2	Experimenteller Nachweis von amorphem Silizium	149
	6.3	Zusam	menfassung	153
7	Zusa	amment	fassung	155
8	Anh	ang		158
	8.1	Model	lierung des Absorptionskoeffizienten	158
	8.2	Impler	nentierung der Diffusion in <i>LCPSim</i>	159
	8.3	SiO ₂ :E	3-Precursorschichten	160
	8.4	Geforr	nte Pulse	163
9	Verd	öffentlic	hungen, Abschlussarbeiten und Patentanmeldungen	165
Li	teratı	ır– und	Quellenverzeichnis	167
LF	EBENS	SLAUF		184

Liste der verwendeten Symbole

Im Folgenden sind die in dieser Dissertation verwendeten Symbole und deren Bedeutung aufgelistet. Zudem sind nachfolgend die wichstigsten Abkürzungen ausgeschrieben.

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
a _n	Parameter zur Annäherung des Brechungsindex	
В	Koeffizient der strahlenden Rekombination	$m^{-3}s^{-1}$
с	Lichtgeschwindigkeit	m/s
c_0	Vakuumlichtgeschwindigkeit (2.998 $\times 10^8$ m/s)	m/s
cp	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	J/(kg·K)
CAuger	Auger-Rekombinationskoeffizient $(3.79 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{s}^{-3})$	$m^6 s^{-3}$
Cb	Oberflächenkonzentration	m^{-3}
$C_{l,sat}$	Sättigungslimit von flüssigem Silizium	m^{-3}
$C_{\mathrm{l},0}$	Dotierstoffkonzentration in flüssigem Silizium	m^{-3}
$C_{n_{\rm e}}$	Auger-Koeffizient für Elektronen (2.8 $\times 10^{-31}$ cm ⁶ s ⁻³)	$m^6 s^{-3}$
$C_{n_{\rm h}}$	Auger-Koeffizient für Löcher ($9.9 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{s}^{-3}$)	$m^6 s^{-3}$
$C_{\rm s,0}$	Dotierkonzentration im erstarrten Silizium	m^{-3}
d	Substratdicke	m
$d_{\rm abl}$	Ablationstiefe	m
$d_{\rm dop}$	Dotiertiefe	m
$d_{\rm m}$	Schmelztiefe	m
D^*	Wärmediffusionskonstante	1/s
$D_{\rm amb}$	Ambipolarer Diffusionskoeffizient	m ² /s
D_1	Bor-Diffusionskoeffizient in Flüssigphase $(3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s})$	m ² /s
е	Elementarladung (1.602 $\times 10^{-19}$ C)	С
E_{g1}	Energie der indirekten Bandlücke von Silizium (1.1557 eV)	eV
E_{g}	Energie der direkten Bandlücke von Silizium (3.4 eV)	eV
Ep	Pulsenergie	J
$E_{\rm ph}$	Photonenenergie	J
Et	Energieniveau der Störstelle	eV
$f_{\rm rep}$	Pulswiederholfrequenz	s^{-1}

J/m ²
J/m ²
J/m ²
nz J/m ²
J/m ²
J/m ²
chern $m^{-3}s^{-1}$
K/m
$(10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})$ J·s
J⋅s
J/m ³
W/m ²
ität W/m ²
W/m ²
$kg \cdot m^2 \cdot s^{-3}$
A/m ²
m ² /s
$kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$) $m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
m
m
m
m
eV
J/mol
kg) kg
kg
m^{-3}
ungsträgerdichte m^{-3}
nd Valenzband m ⁻³
erdichte m ⁻³
m^{-3}

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
$n_{\rm fc}$	Dichte der freien Ladungsräger	m^{-3}
n _G	durch Bestrahlung erzeugte Ladungsträgerdichte	m^{-3}
n _h	Löcherdichte	m^{-3}
ni	Intrinsische Ladungsträgerdichte	m^{-3}
nt	Defektdichte	m^{-3}
N _d	Anzahl elektrisch aktiver Dotieratome	
$N_{\rm fc}$	Anzahl freier Ladungsträger	
Р	Leistung	W
<i>r</i> _m	Schmelzradius	m
q	Elementarladung (1.602 x 10^{-19} C)	С
Q	Wärme	J
$R_{\rm Diff}$	Diffusionsrate	1/s
$R_{\rm eff}$	Effektive Reflektivität der Oberfläche	
R _{Sh}	Schichtwiderstand in Ω/sq	
<i>R</i> _{Si}	Reflektivität der Siliziumoberfläche	
<i>t</i> _m	Schmelzdauer	S
t _{m2}	Schmelzdauer des zweiten Doppelpulses	S
ΔT	Unterkühlung oder Temperaturerhöhung	Κ
T_0	Ausgangs- oder Umgebungstemperatur	Κ
T_{aSi}	Schmelztemperatur amorphes Silizium (1480 \pm 50 K)	Κ
$T_{\rm c}$	Umwandlungstemperatur	Κ
$T_{\rm e,h}$	Temperatur der Elektronen (e) bzw. Löcher (h)	Κ
$T_{\rm i}$	Temperatur der Phasengrenze	Κ
T _m	Schmelzpunkt des kristallinen Siliziums (1683 K)	Κ
T _{surf}	Oberflächentemperatur der Probe	Κ
$T_{\rm vap}$	Verdampfungspunkt kristallines Silizium (3151 K)	Κ
$U_{\rm a}$	Aktivierungsenergie	eV
$U_{\rm Aug}$	Auger-Rekombinationsrate	1/s
U _{Oszi}	Spannungssignal am Oszilloskop	V
$U_{\rm rad}$	Rekombinationsrate der strahlenden Rekombination	1/s
$U_{\rm SRH}$	SRH-Rekombinationsrate	1/s
v _{aSi}	Erstarrungsgeschwindigkeit der Amorphisierung (18.5 m/s)	m/s
vi	Phasenfrontgeschwindigkeit (Index <i>i</i> steht für <i>interface</i>)	m/s
v _{recr}	Geschwindigkeit d. Erstarrungsfront (engl.: recrystallization)	m/s

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
\hat{v}_{recr}	Maximale Geschwindigkeit der Erstarrungsfront	m/s
\bar{v}_{recr}	Mittlere Geschwindigkeit der Erstarrungsfront	m/s
$v_{\rm th}$	Thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger	m/s
V _{OC}	Offene Klemmenspannung	V
W	Schichtdicke	m
z_i	Position der Phasengrenze (Abstand zur Oberfläche)	m

Griechische Buchstaben

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
α_0	Intrinsischer Absorptionskoeffizient	m^{-1}
$lpha_{ m eff}$	Effektiver Absorptionskoeffizient	m^{-1}
β	Koeffizient zur Linearisierung der IRF	
γ	Adiabatenexponent	
\mathcal{E}_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums $(8.854 \times 10^{-12} \text{ AsV}^{-1} \text{m}^{-1})$	A·s/(V·m)
η	Effizienz oder Wirkungsgrad	
θ	Precursorbeladungsdichte	m^{-2}
κ	Extinktionskoeffizient	
λ	Wellenlänge	m
$\lambda_{ m th}$	Wärmeleitfähigkeit	$W/(m \cdot K)$
$\mu_{ m e}$	Elektronenmobilität in Silizium (1400 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	$m^2/(V \cdot s)$
$\mu_{ m h}$	Löchermobilität in Silizium (450 cm ² V ^{-1} s ^{-1})	$m^2/(V \cdot s)$
ρ	Dichte	kg/m ³
$\sigma_{\mathrm{e,h}}$	Einfangquerschnitt für Elektronen (e) bzw. Löcher (h)	m^2
$\sigma_{ m eff}$	Effektiver Einfangquerschnitt	m^2
$\sigma_{ m sh}$	Schichtleitfähigkeit in sq/Ω	
$ au_{ m Diff}$	Diffusionszeit	s
$ au_{\mathrm{e0}}$	Ladungsträgerlebensdauer der Elektronen	S
$ au_{ m eff}$	Effektive Ladungsträgerlebensdauer	S
$ au_{ m ep}$	Elektron-Phonon Relaxationszeit	S
$ au_{ m h0}$	Ladungsträgerlebensdauer der Löcher	S
$ au_{ m p}$	Pulsdauer	S
$ au_{ m r}$	Rekombinationslebensdauer	8
$ au_{ m SRH}$	Ladungsträgerlebensdauer (SRH-Rekombination)	S

SI-Einheit

Θ	Heaviside-Sprungfunktion	
ω	Kreisfrequenz des Lichts	s^{-1}
ω_0	Radius der Strahltaille	m
$\omega_{0,\mathrm{HeNe}}$	Radius der Strahltaille des HeNe Lasers	m
$\omega_{0,Pyro}$	Radius der Strahltaille des PyroFlex™ Lasers	m
Ψ	Maß für die Ansprechempfindlichkeit der Photodiode	
ζ	Spannungsoffset	V

Abkürzungen

Symbol Bedeutung

Abkürzung	Bedeutung
4pp	Vier-Spitzen-Methode (englisch: <i>four point probe</i>)
aSi	amorphes Silizium
ADE	alternating direction explicit
AOM	akusto-optischer Modulator
BSG	Borsilikatglas
CZ	Czochralski-Wafer
cw	continuous wave
DLTS	Deep Level Transient Spectroscopy
EOM	elektro-optischen Modulator
FZ	float-zone
GGW	Gleichgewicht
GILD	Gas Immersion Laser Doping
HF	Flusssäure
IISB	Fraunhofer Institut für Integrierte Systeme und Bauelementetechnologie
ISE	Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme
IR	infrarot
IRF	Interface-Response-Funktion
KM	Kinetisches Modell
LB	Leitungsband
LCP	Laser Chemical Processing
MSM	MicroSpotMonitor
MEMS	mikro-elektro-mechanische Systeme (englisch: micro-electro-mechanical systems)

Abkurzung	beueutung
MOPA	Master Oscillator Power Amplifier
PECVD	plasma-enhanced chemical vapour deposition
PL	Photolumineszenz
PSG	Phosphorsilikatglas
ΡÜ	Pulsüberlapp
QSSPC	quasistationäre Photoleitfähigkeit (englisch: quasi-steady-state photoconductance)
RCA	nasschemischer Reinigungsprozess
RLZ	Raumladungszone
RT	Raumtemperatur
Si	Silizium
SIMS	Sekundärionen-Massenspektroskopie
SRH	Shockley-Read-Hall (Rekombination)
TA	transversal akustisch(e Phononen)
ТО	transversal optisch(e Phononen)
TTL	Transistor-Transistor-Logik
UKP	Ultrakurze (Laser-)Pulse
UV	ultraviolett
V	Vacancy
VB	Valenzband
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat
YDFA	Ytterbium-dotierter Faserverstärker (englisch: ytterbium doped fiber amplifier)

Abkürzung Bedeutung

Kurzfassung

Die Bearbeitung von Silizium mit Hilfe von Laserstrahlung gewinnt in der Halbleiterund Photovoltaikindustrie zunehmend an Bedeutung. Laserbasierte Dotier-, Strukturierungs- und Abtragsprozesse treten in Konkurrenz zu den etablierten Fertigungsverfahren. Bei der Laserbearbeitung von Silizium werden jedoch häufig die mechanischen und elektronischen Eigenschaften des Halbleiters ungewollt verändert, wodurch die Funktion des Bauteils beeinträchtigt wird. Um laserbasierte Prozessschritte für diese Industrien zu qualifizieren, werden daher im ersten Teil der vorliegenden Arbeit die Wirkzusammenhänge bei der Laserbearbeitung von Silizium ermittelt und analysiert. Im zweiten Teil werden diese Erkenntnisse genutzt, um mit einer geeigneten zeitlichen Pulsformung eine schädigungsarme Laserbearbeitung durchzuführen.

Typischerweise sind diese laserinduzierten Schädigungen Gitter-Leerstellen, sogenannte *Vacancies*, über welche Ladungsträger rekombinieren. Je höher die *Vacancy*-Dichte im Halbleiter, desto höher ist die Rekombinationsrate und desto geringer fällt die Ladungsträgerlebensdauer aus. Zur Herstellung von Solarzellen mit hohem Wirkungsgrad wird eine hohe Ladungsträgerlebensdauer benötigt. *Vacancies* entstehen beim Wiedererstarren des lasergeschmolzenen Siliziums in Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Erstarrungsfront. Je höher die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront, desto mehr *Vacancies* entstehen.

Zur Erarbeitung dieser Wirkzusammenhänge wurden theoretische Betrachtungen sowie experimentelle Untersuchungen zum laserinduzierten Schmelz-, Diffusions- und Erstarrungsvorgang von Silizium durchgeführt. In allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde gepulste Laserstrahlung mit Pulsdauern im Bereich zwischen zwei und sechshundert Nanosekunden oder weniger Pikosekunden verwendet. Als Dotierstoffquelle dienten wenige Nanometer dicke und mit Bor angereicherte SiO₂-Schichten. Auf Basis der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse werden allgemeingültige Zusammenhänge zwischen Schichtaufbauten und Laserparametern für die Dotierung aus SiO₂:B-Precursorn abgeleitet. Diese sind in Kapitel 4 zusammengefasst.

Der laserinduzierte Schmelz- und Erstarrungsvorgang wurde im Experiment zeitaufgelöst untersucht. Hierfür wurde die temperaturabhängige Änderung der Reflektivität des Halbleiters genutzt. Beim Wechsel des Aggregatzustands von fest nach flüssig steigt diese sprunghaft an. So konnte mit Hilfe der zeitaufgelösten Reflexionsmessung die Zeitspanne, in welcher das Silizium aufgrund der Laserbestrahlung im flüssigen Zustand vorlag, bestimmt werden. Darüber hinaus wurde die Änderung der Oberflächentemperatur in der Bearbeitungszone während der Laserbestrahlung aus dem Reflexionssignal abgeleitet. Zum ersten Mal wurde die gesamte Aufheiz-, Schmelz-, Erstarrungs- und Abkühlphase der Siliziumoberfläche während der Laserbestrahlung bei Pulsdauern zwischen 10 ns und 500 ns experimentell erfasst.

Bei einer Oberflächentemperatur über dem Schmelzpunkt bestimmt deren Verlauf die Position und Bewegung der Phasengrenze zwischen dem festen und flüssigen Gebiet. Daraus ergeben sich die Schmelzdauer sowie die Phasenfrontgeschwindigkeiten. Für eine *Vacancy*-arme Laserbearbeitung von Silizium muss die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront so gering wie möglich sein. Daher liegt der Kern dieser Arbeit in der Erarbeitung einer Methode zur Kontrolle der Bewegung der Phasengrenze durch geeignete Einbringung der Wärme durch den Laserstrahl.

Hierfür wurde erstmals die "Pulsformung" im Nanosekunden-Pulsdauerbereich genutzt. Beispielsweise kann durch das "Anhängen" eines sogenannten "Nachpulses" mit geeignetem zeitlichen Intensitätsverlauf an einen "Rechteckpuls" mit konstantem Intensitätsverlauf ein langsames Erstarren der Schmelze erreicht werden. Über den Nachpuls wird dem Laser-Material-Interaktionsgebiet eine etwas geringere Energiemenge zugeführt als die, die beim Erstarren nach der Laserbestrahlung mit dem einzelnen Rechteckpuls an die Umgebung abfließen würde. Die durchgeführten Prozesssimulationen zeigen, dass hierfür der Intensitätsverlauf des Nachpulses zu jedem Zeitpunkt proportional zum Wert der Geschwindigkeit der Erstarrungsfront, wie sie bei der Bestrahlung mit dem Rechteckpuls auftreten würde, sein muss. Mit Hilfe weiterer Simulationen wurden verschiedene Pulsformen zur Reduktion der Geschwindigkeit der Erstarrungsfront sowie zur Vergrößerung des Prozessfensters und zur Erhöhung der Prozessstabilität abgeleitet.

Die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront kann so bei Verwendung geformter Laserpulse im Vergleich zur Laserbestrahlung mit Rechteckpulsen um eine Größenordnung reduziert werden. Eine weitere Reduktion ist in der Praxis aktuell aufgrund der Einschränkungen bei der Laserleistungssteuerung weder möglich noch notwendig. Die so ausgelegten Laserpulse führen im Experiment zu einer Reduktion der Defektdichte um bis zu zwei Größenordnungen und zu Ladungsträgerlebensdauern vergleichbar mit einer unbearbeiteten Siliziumprobe. Die vorgeschlagene Prozessführung erlaubt somit eine schädigungsarme Laserbearbeitung von kristallinem Silizium. Die Arbeit wird durch den experimentellen Nachweis abgeschlossen, dass auch das Auftreten von amorphem Silizium bei der Bearbeitung mit ultrakurzen Laserpulsen von der Geschwindigkeit der Erstarrungsfront abhängt. Bei diesem Prozess treten ringförmige Bereiche aus amorphem Silizium auf, was ebenfalls durch die erarbeitete Modellvorstellung erklärt wird.

Extended Abstract

Processing silicon by using laser radiation is becoming more and more important in the photovoltaic and semiconductor industry. Laser-based doping, structuring and ablation processes thus start competing with established processes. However, laser-based processes often compromise the mechanical and electrical properties of the semiconductor and lead to a deterioration of component function and quality. To heal these laser-induced damages, laser-processed devices are usually annealed in subsequent tempering steps. In order to omit these additional processing steps and make laser-based processes attractive for these industries, the goal of this thesis is to elaborate a laser process that allows for low-defect laser machining of monocrystalline silicon. Therefore, the first part of this work addresses the identification and analysis of the cause-effect-relationships in laser irradiation of silicon. These relationships are then used in the second part to realize low-defect laser machining of silicon by means of suitable temporal pulse shaping.

Typically, the aforementioned laser-induced defects are voids in the lattice structure, also called *vacancies*. These *vacancies* emerge during the rapid resolidification of liquid silicon, especially after laser-induced melting processes. It is to be noted that the number of *vacancies* increases in proportion to the height of the resolidification velocity. *Vacancies* can be detected by means of deep level transient spectroscopy (DLTS) measurements. Just like any other crystal defects, *vacancies* act as centers for Shockley-Read-Hall recombination, due to which charge carriers are eliminated. The higher the *vacancy* density, the higher is the recombination rate, and thus, the shorter is the carrier lifetime. However, long carrier lifetimes need to be achieved in order to realize e. g. silicon solar cells with high efficiencies.

Theoretical as well as experimental studies were conducted in order to analyze the causeeffect-relationships between laser radiation, processing parameters and laserinduced melting, doping and resolidification processes of crystalline silicon. In contrast to most other studies, this work focuses on the explanation of process results by correlating them with so-called *process characteristic parameters* instead of correlating them directly with laser parameters. *Process characteristic parameters* such as surface temperature, melting and resolidification velocity, doping profile, etc. are the underlying parameters that determine the process results. Their dependencies on the laser parameters were identified by simulating the laser-induced melting and resolidification processes. It was shown that, among other things, the *vacancy* density is proportional to the maximum resolidification velocity and this, in turn, is inversely proportional to the root of the laser pulse duration.

A frequency doubled PyroFlexTM laser from PyroPhotonics, emitting laser pulses with durations ranging between 2 ns and 600 ns, or a TruMicro 5x50 laser source from TRUMPF, emitting laser pulses with a duration of a few picoseconds, were used for all experimental studies. For each pulse duration, the special laser architecture of the PyroFlexTM laser allows the modulation of the pulse intensity with 1 ns resolution in the temporal domain almost without any dependency on other laser parameters. By using this laser source, the laser-induced melting and resolidification processes were characterized time-resolvedly with the help of a pump-probe setup. The measurement principle is based on the temperature dependence of the reflectivity of the semiconductor, which was detected by a fast photodiode.

When silicon changes its physical state from solid to liquid, its reflectivity raises rapidly. Hence, the melt duration, which is defined as the duration during which a laser molten silicon volume remains in its liquid state, was determined by means of time-resolved reflectance measurements. Furthermore, a calibration method was developed that allows the deduction of the actual surface temperature in the laser-material-interaction area based on the detected reflection signal during laser irradiation. For the first time, the entire laser-induced heating, melting, resolidification and cooling processes of the silicon surface during laser irradiation with pulse durations between 10 ns and 500 ns were captured time-resolvedly.

In order to propose an explanatory model for the laser-assisted boron doping process, monocrystalline silicon wafers were coated with SiO₂:B precursor layers with thicknesses ranging between 5 nm and 80 nm. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements showed that this precursor system remains in its solid physical state and stays on top of the wafer during laser irradiation. The diffusion of boron atoms into the silicon bulk is not as pronounced as the evaporation into the ambient environment. The boron incorporation rate is proportional to the concentration gradient of the precursor-silicon interface. Unlike the ambient environment (e. g. N_2 or Ar), the thickness of the precursor layer has no measureable impact on the doping efficiency. It furthermore influences the optical characteristics of the precursor-silicon system.

In cases of surface temperatures above the melting point, the surface temperature determines the position and movement of the interface between the liquid and solid region. Melt duration as well as melting and resolidification velocities result from the position and movement of the phase boundary. To accomplish laser processing of silicon resulting in a minimal *vacancy* density, the resolidification velocity needs to be as low as possible. Thus, a method to control the movement of the phase boundary by an appropriate introduction of heat by laser radiation was elaborated in the second part of this work. To this end, temporal "laser pulse shaping" in the pulse duration interval between 2 ns and 600 ns was used for the first time to reduce the resolidification velocity and ultimately realize low-defect laser machining of silicon.

To manipulate the resolidification process and reduce the resolidification velocity, a pulse tail (so-called "Nachpuls") with a modified temporal intensity profile is "attached" to a pulse with a constant temporal intensity profile (so-called flat top pulse or "Rechteckpuls"). By means of the pulse tail, almost as much energy is deposited in the lasermaterial-interaction area as would dissipate during the resolidification process after lasermelting with the corresponding flat top pulse only. Process simulations showed that the temporal intensity profile of the pulse tail needs to be constantly proportional to the value of the resolidification velocity as it would occur after the irradiation with the corresponding flat top pulse.

Different laser pulse shapes for reducing the resolidification velocity, enlarging the process window and enhancing the process stability were modeled and experimentally validated. By using such optimized laser pulses, the resolidification velocity can be reduced by one order of magnitude compared to the resolidification velocity of the corresponding flat top pulse. Due to the limitations in controlling the laser power, any further reduction is currently neither possible nor necessary. The introduced temporal laser intensity profiles result in a reduction of defect density up to two orders of magnitude and in carrier lifetimes comparable to those of an untreated silicon sample. Thus, the proposed process strategy allows for an almost defect-free laser machining of monocrystalline silicon.

This study finishes with the experimental proof that the appearance of amorphous silicon during the laser processing of silicon with pulse durations of a few picoseconds also depends on the resolidification velocity. When irradiating monocrystalline silicon with such short laser pulse durations, circular areas consisting of amorphous silicon appear around the center of the laser molten area. These areas were characterized by Raman spectroscopy and their visual appearance was explained with the help of the understanding and the process model both elaborated in this study.

1 Einleitung

1.1 Motivation und Zielsetzung

Silizium ist das am häufigsten verwendete Material in der Halbleiter- und Photovoltaikindustrie [1, 2]. Es dient als Substratmaterial bei der Herstellung von elektrischen Bauteilen, wie zum Beispiel Transistoren [3–5], integrierten Schaltkreisen [6] und Sensoren sowie von mikro-elektro-mechanischen Systemen (MEMS, *engl.*: micro-electro-mechanical systems) [7, 8]. Darüber hinaus bestehen zwischen 80 % und 90 % der weltweit installierten Solarmodule aus Siliziumsolarzellen [2]. Siliziumbasierte Bauteile sind das Rückgrat unserer technisierten und vernetzten Welt.

Durch die voranschreitende Miniaturisierung, die Integration von elektrischen Funktionen in die mechanischen Strukturen sowie durch den Trend zur Individualisierung der Bauteile werden neue und vor allem flexible Fertigungsverfahren benötigt. Als berührungsloses und lokal wirkendes Werkzeug eignet sich der Laser sehr gut zur Integration in die Fertigungsabläufe.

Ein Anwendungsfeld ist zum Beispiel die Strukturierung von Silizium bei der MEMS-Fertigung oder das Vereinzeln von Bauteilen auf den Wafern [8, 9]. Ein weiteres Anwendungsfeld ist das lasergestützte Dotieren zur Erzeugung von p/n-Übergängen oder selektiven Emittern in der Photovoltaikindustrie [10–14]. Das Umschmelzen (*engl.*: Annealing) von Silizium bei der Fertigung von Dünnschichttransistoren oder die Beseitigung von Kristallschäden nach der Ionenimplantation [15, 16] sind weitere Beispiele für Prozessschritte, welche durch die Verwendung von Laserstrahlung realisiert werden können.

Um jedoch solche lasergestützten Verfahren in diesen Industrien zu etablieren, müssen die Wechselwirkungsmechanismen zwischen der Laserstrahlung und dem Siliziumsubstrat verstanden und bei der Auslegung der Laserprozesse berücksichtigt werden.

Zum einen schließt das notwendige Prozessverständnis das Wissen darüber mit ein, wie sich die optischen Eigenschaften des Halbleitermaterials während der Bestrahlung verändern und wie sich diese Änderung auf die Licht-Halbleiter-Wechselwirkung auswirkt. Zum anderen umfasst das Prozessverständnis die Kenntnis über die grundlegenden Mechanismen des laserinduzierten Temperaturanstiegs in der Wechselwirkungszone bis hin zur Phasenumwandlung vom festen in den flüssigen Aggregatzustand. Das Durchdringen der Ursache-Wirkungs-Zusammenhänge sowohl bei der anwendungsspezifischen Prozessierung während der Existenz der schmelzflüssigen Phase (zum Beispiel Schmelzeaustrieb, Dotierung oder Verdampfung) als auch beim Wiederstarren und Abkühlen des flüssigen und modifizierten Siliziums runden das Prozessverständnis ab. Zum erfolgreichen industriellen Einsatz der Lasertechnologie muss ferner die Frage beantwortet werden, wie und in welcher Form sich die Laserbearbeitung auf die Funktion und Qualität der bearbeiteten Bauteile auswirkt. Hierzu ist das Verständis über die Defektentstehungsmechansimen bei der Laserbearbeitung von monokristallinem Silizium unabdingbar.

Im Fokus dieser Dissertation stehen daher theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Laserbearbeitung von Silizium. Schwerpunkte liegen hierbei auf dem laserinduzierten Schmelz-, Diffusions- und Erstarrungsvorgang, insbesondere aber auf dem Verständnis der Schädigungsmechanismen. Die Wirkzusammenhänge werden dabei auf die fundamentalen, physikalischen Ursachen zurückgeführt.

Ziel der Dissertation ist es, anhand der durchdrungenen Wirkzusammenhänge und der daraus gewonnenen Erkenntnisse eine Prozessstrategie für eine schädigungsarme Laserbearbeitung von Silizium abzuleiten. Als Ansatz dient die Modulierung des zeitlichen Intensitätsverlaufs des Laserpulses. Die in dieser Dissertation erarbeiteten Wirkzusammenhänge ermöglichen einen breiteren Einsatz der Lasertechnologie in der Halbleiterund Photovoltaikindustrie.

Zur Erreichung des Ziels werden folgende Schwerpunkte gesetzt:

- · Untersuchung des Aufheiz- und Abkühlverhaltens mittels Reflexionsmessung
- Experimentelle Ermittlung der Dauer, während welcher ein laserbestrahltes Siliziumgebiet in der schmelzflüssigen Phase vorliegt
- · Simulation des laserinduzierten Schmelz- und Erstarrungsvorgangs
- · Untersuchung des Verhaltens und Einflusses des Precursors auf das Dotierergebnis
- Einführung der prozesscharakteristischen Parameter zur Beschreibung der Laser-Material-Wechselwirkung
- Entwicklung der Laserpulsformung zur Kontrolle der Bewegung der Phasengrenze
- · Anwendung der Pulsformungsmethodik zur Reduktion der Defektdichte
- Erklärung der Amorphisierung bei der Laserbearbeitung mit ultrakurzen Pulsen

1.2 Aufbau der Arbeit

Der Aufbau der Arbeit und die Gliederung der einzelnen Kapitel folgen weitgehend den aufeinanderfolgenden Phasen des Prozessablaufs bei der Bearbeitung von Silizium mit einem einzelnen Laserpuls.

Zunächst wird das nicht reflektierte und nicht gestreute Licht der Laserstrahlquelle vom Substratmaterial absorbiert, was zu einer Temperaturerhöhung im Laser-Material-Interaktionsgebiet führt. Im weiteren Prozessablauf schmilzt und verdampft das Substratmaterial, bis das flüssige Silizium am Ende wieder erstarrt. Im ablationsfreien Bearbeitungsregime, d. h. bei Temperaturen im Interaktionsgebiet unterhalb der Verdampfungstemperatur T_{vap} , entstehen Defekte in der Kristallstruktur hauptsächlich während des Wiedererstarrens und Abkühlens auf Raumtemperatur.

Die theoretischen Modellvorstellungen werden in der vorliegenden Arbeit direkt im Zusammenhang mit den experimentellen Daten diskutiert, so dass auf eine Unterteilung in einen Theorie- und Experimentalteil verzichtet werden kann.

In **Kapitel 1** sind die Motivation und Zielsetzung dieser Dissertation dargelegt. Hieraus leiten sich sowohl die Gliederung der vorliegenden Arbeit als auch die Besonderheiten des verwendeten experimentellen Aufbaus ab. Beschrieben werden sowohl die relevanten Komponenten dieses Aufbaus, als da wären die verwendeten Laserstrahlquellen und die im Rahmen der Dissertation konstruierte und aufgebaute Laboranlage sowie die zur Charakterisierung der Prozessergebnisse angewendeten Methoden.

In **Kapitel 2** werden die optischen Eigenschaften des Halbleiters Silizium beschrieben. Diese bilden die Grundlage für die Analyse und das Verständnis der Wechselwirkungsmechanismen zwischen Laserstrahlung und Siliziumsubstrat. Im Fokus stehen hierbei der Temperaturbereich unterhalb der Schmelztemperatur T_m und die Herleitung des Reflexionsverhaltens von flüssigem Silizium. Ein besonderes Augenmerk liegt auf den Änderungen der optischen Eigenschaften, welche mit dem Energieübertrag von der Laserstrahlung an das Silizium einhergehen. Dabei wird analysiert, welche Eigenschaftsänderungen den Laserprozess beeinflussen und welche vernachlässigbar sind.

In **Kapitel 3** wird die Darstellung der Licht-Halbleiter-Wechselwirkung weiter fortgeführt. Es wird gezeigt, wie die absorbierte elektromagnetische Strahlung freie Ladungsträger im Silizium erzeugt und welche Prozesse dieser Erzeugung entgegenwirken. Die später in Kapitel 6 vorgestellten Lebensdauermessungen und die Charakterisierungsmethode der tiefliegenden Störstellen beruhen im Wesentlichen auf den hier diskutierten Rekombinationsmechanismen. Der Energieübertrag ans Festkörpergitter führt zu einem laserinduzierten Temperaturanstieg, dessen experimentelle Charakterisierung mit dem ebenfalls in Kapitel 3 vorgestellten Reflexionsaufbau ermöglicht wird. Mit Hilfe der zeitaufgelösten Reflexionsmessung ist der gesamte Temperaturbereich von Raum- bis Schmelztemperatur zugänglich. In der vorliegenden Arbeit wird erstmals die gesamte Aufheiz- und Abkühlphase der Siliziumoberfläche zeitaufgelöst während der Laserbestrahlung in eben diesem Temperaturbereich experimentell erfasst.

In **Kapitel 4** werden physikalische Modelle zur mathematischen Beschreibung des Schmelz- und Erstarrungsvorgangs eingeführt. Anschließend wird die in der Arbeit verwendete Prozesssimulationssoftware beschrieben. Die Simulationsergebnisse werden durch Abgleich der errechneten mit den experimentell bestimmten Schmelzdauern verifiziert. Hierfür wird der aus Kapitel 3 bekannte Reflexionsaufbau verwendet. Unter Schmelzdauer wird in der vorliegenden Dissertation die Zeitspanne verstanden, in welcher das Silizium aufgrund der Laserbestrahlung im flüssigen Zustand vorliegt. Mit Hilfe der Simulationssoftware werden die Wechselwirkungsmechanismen zwischen der Laserstrahlung und dem Prozessergebnis systematisch analysiert und gebündelt dargestellt. Dadurch werden die Grundlagen für ein fundiertes Prozessverständis für die Laserbearbeitung von Silizium gelegt.

Im zweiten Teil des Kapitels wird die laserinduzierte Diffusion in der Theorie beschrieben sowie im Experiment untersucht. Unter laserinduzierter Diffusion, kurz Laserdotierung, wird die Zuführung von zusätzlichen Fremdatomen während des Schmelzvorgangs und deren Bewegung im Halbleiter verstanden. Experimentell werden der Diffusionsmechanismus sowie die Einflussfaktoren auf die resultierende Verteilung der Fremdatome nach dem Erstarren des Schmelzebads untersucht. Hierfür werden speziell gefertigte, borhaltige Siliziumdioxid (SiO₂:B) Precursorschichten laserdotiert. Über eine umfassende Charakterisierung der Precursorschichten und der Dotierergebnisse wird auf das Verhalten des Precursors während der Laserdiffusion zurückgeschlossen. Auf dieser Basis wird eine Modellvorstellung zur Beschreibung der Laserdiffusion entwickelt. Diese kann künftig bei der Interpretation von Dotierexperimenten verwendet werden. Das Kapitel schließt mit der Erklärung der Wirkzusammenhänge zwischen den Bearbeitungsparametern und dem Dotierergebnis und liefert somit erstmals eine fundierte Aussage über den Einfluss der Laser- und Prozessparameter auf das Dotierergebnis.

In **Kapitel 5** wird zur Erklärung der Wirkzusammenhänge zwischen den Laserparametern und den Prozessergebnissen eine alternative Betrachtungsweise vorgeschlagen. Im Zentrum dieses Ansatzes stehen die neu eingeführten, sogenannten *prozesscharakteristischen Parameter*. Bei diesen Parametern handelt es sich um die tatsächlichen, für das Prozessergebnis entscheidenden Größen. Mit ihrer Hilfe lässt sich zum Beispiel das Auftreten unterschiedlicher Schichtwiderstands-Sättigungsniveaus bei mehrfacher Laserdotierung erklären.

In Abschnitt 5.2 wird eine neue Methodik zur zeitlichen Modulation des Intensitätsverlaufs eines Laserpulses im Nanosekundenbereich vorgestellt. Dieses Vorgehen wird in der vorliegenden Dissertation als Pulsformung bezeichnet. Mit ihrer Hilfe ist es zum ersten Mal möglich, den Laserschmelzprozess - bestehend aus Aufschmelzphase, Flüssigphase und Erstarrungsphase - zu jedem Zeitpunkt gezielt zu kontrollieren. Dies erlaubt die gezielte Beeinflussung eines einzelnen prozesscharakteristischen Parameters und eignet sich somit zur Grundlagenuntersuchung der Laser-Material-Wechselwirkung.

Der Fokus in **Kapitel 6** liegt auf der Untersuchung der Entstehung und der Vermeidung der mit der Laserbearbeitung in Zusammenhang stehenden Kristalldefekte. Als eine mögliche Defektart werden Gitterleerstellen, die sogenannten *Vacancies*, identifiziert. Diese entstehen beim (zu schnellen) Erstarren des flüssigen Siliziums. Experimentell werden die Störstellen mit Hilfe der Defektspektroskopie nachgewiesen. Die vorgestellten Ladungsträgerlebensdaueruntersuchungen erlauben die Korrelation zwischen der Ladungsträgerlebensdauer und der Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront \hat{v}_{recr} . Durch Anwendung der Pulsformungsmethodik aus Abschnitt 5.2 lässt sich die maximale Geschwindigkeit der Erstarrungsfront auf $\hat{v}_{recr} < 2.5$ m/s reduzieren. Die Ladungsträgerlebensdauer der so bearbeiteten Felder erreicht Werte, welche nur gering unter denen der unbearbeiteten Referenz liegen. Im Vergleich dazu liegen die Ladungsträgerlebensdauern der "klassisch" bearbeiteten Felder bei < 50 % der Referenzwerte. Durch die in dieser Arbeit entwickelte Laserpulsformung ist es somit erstmals möglich, die nachteiligen Auswirkung der Laserbearbeitung auf die elektronischen Eigenschaften des Siliziums signifikant zu reduzieren.

Überschreitet die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront einen gewissen Grenzwert - wie das bei der Laserbearbeitung mit Pikosekundenlasern im ultravioletten Wellenlängenbereich der Fall ist - erstarrt das Silizium amorph. Zum Nachweis werden Raman-Spektren der laserbearbeiteten Gebiete angefertigt und interpretiert. Das Auftreten der Amorphisierung sowie das geometrische Erscheinungsbild des wiedererstarrten Schmelzebads können ebenfalls mit Hilfe der in dieser Arbeit entwickelten Modellvorstellung erklärt werden. Prozesscharakteristischer Parameter ist auch hier die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront v_{recr} .

In **Kapitel 7** werden abschließend die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit und die daraus abgeleiteten Schlussfolgerungen zusammengefasst.

1.3 Experimenteller Aufbau und Analysemethoden

In den nachfolgenden Abschnitten wird der in der Arbeit verwendete experimentelle Aufbau beschrieben. In dessen Zentrum steht die Laserstrahlquelle PyroFlex[™] 25-GR von PyroPhotonics [17]. Die Unterschiede in der Architektur dieser Laserstrahlquelle im Vergleich zu konventionellen Strahlquellen werden in Abschnitt 1.3.1 dargestellt. Der PyroFlex[™] 25-GR wurde im Rahmen der Dissertation in die eigens dafür konstruierte und aufgebaute Laboranlage (vgl. Abschnitt 1.3.2) integriert. Die den Versuchsdurchführungen nachgelagerten Charakterisierungen der Prozessergebnisse wurden fast ausschließlich von spezialisierten Analyselaboren inner- und außerhalb der Robert Bosch GmbH durchgeführt (vgl. Abschnitt 1.3.3).

1.3.1 Laserstrahlquellen

Der PyroFlexTM 25-GR von PyroPhotonics [17] war das zentrale Werkzeug zur Durchführung der experimentellen Untersuchungen, welche in der vorliegenden Arbeit beschrieben sind. Die von dem Faserlaser emittierten Laserpulse mit der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm können in ihrer Dauer von $\tau_p = 2$ ns bis $\tau_p = 600$ ns in 1 ns Schritten frei eingestellt werden. Diese Eigenschaft und die Tatsache, dass der zeitliche Verlauf der Intensitätsverteilung der Laserpulse nahezu frei moduliert werden kann, bilden das Alleinstellungsmerkmal dieser Strahlquelle.

Die zweite Strahlquelle, welche in den Experimenten zu dieser Arbeit verwendet wurde, war der Ultrakurzpulslaser TruMicro 5x50 der Firma Trumpf [18]. Mit diesem Laser wurden die in Abschnitt 6.2.2 vorgestellten experimentellen Untersuchungen durchgeführt. Über die in die Yb:YAG-Strahlquelle integrierten Frequenzverdopplungs- bzw. Verdreifachungsmodule können neben der Laserwellenlänge $\lambda_1 = 1030$ nm auch Laserpulse bei $\lambda_2 = 515$ nm bzw. $\lambda_3 = 343$ nm emittiert werden. Die Pulsdauer beträgt bei dieser Strahlquelle $\tau_p \approx 6$ ps bei $\lambda_1 = 1030$ nm. Für eine ausführliche Beschreibung der Strahlquelle sei beispielsweise auf [19] verwiesen. Die technischen Daten beider Strahlquellen sind in Tabelle 1.1 gegenübergestellt.

PyroFlex[™] 25-GR

Im Folgenden wird die Laserarchitektur, welche zum Alleinstellungsmerkmal dieser Strahlquelle führt, beschrieben. Bei konventionell gütegeschalteten Lasern (Q-switched lasers) wird die Pulsdauer τ_p und der zeitliche Intensitätsverlauf I(t) des Laserpulses im Wesentlichen von der Resonatorlänge und dem Güteschalter bestimmt.

Parameter	PyroFlex TM 25-GR	TruMicro 5x50
Wellenlänge	$\lambda = 532 \text{ nm}$	$\lambda_1 = 1030 \text{ nm}, \lambda_2 = 515 \text{ nm},$ $\lambda_3 = 343 \text{ nm}$
Pulsdauer	$2 \text{ ns} < \tau_p < 600 \text{ ns}$	$\tau_{\rm p} \approx 6 \ {\rm ps}$
Pulswiederholrate	$10 \text{ kHz} < f_{\text{rep}} < 500 \text{ kHz}$	$f_{\rm rep}$ = 400 kHz
Maximale Leistung	P = 10 W	P = 50 W
Maximale Pulsenergie	$E_{\rm p} = 225 \ \mu { m J}$	$E_{\rm p} = 125 \ \mu { m J}$
Beugungsmaßzahl	$M^2 < 1.3$	$M^2 < 1.1$

Tabelle 1.1: Technische Daten der verwendeten Laserstrahlquellen.

Im Gegensatz dazu bietet der PyroFlex[™] 25-GR, dessen Architektur auf einem Master Oscillator Power Amplifier (MOPA) Prinzip beruht, die Möglichkeit, die gewünschte Pulsdauer in Zeitschritten von jeweils einer Nanosekunde zusammenzusetzen. Außerdem kann durch den in Bild 1.1 schematisch dargestellten Aufbau jeder einzelnen Nanosekunde ein spezifischer Intensitätswert zugewiesen werden [20].

Hierfür wird eine Seed-Laserdiode über einen externen Frequenzgenerator, welcher auch zur Synchronisation der Laserpulse mit der Galvo-Scannereinheit (vgl. Abschnitt 1.3.2) dient, angesteuert. Die Seed-Laserdiode emittiert bei jedem 5 V TTL¹-Signal einen



Bild 1.1: Schematische Darstellung der Architektur des PyroFlex[™] 25-GR nach [21]. Die von der Seed-Laserdiode emittierten Pulse werden im Modulator geformt und durch die Faserverstärkungseinheiten (eingezeichnet als Spiralen) verstärkt.

¹TTL steht für Transistor-Transistor-Logik.

Rechteckpuls von wenigen μ W Leistung. Der zeitliche Intensitätsverlauf dieses Seed-Pulses wird beim doppelten Durchgang durch einen schnellen elektro-optischen Modulator (EOM) gezielt geändert [21]. Diese Modulation erfolgt durch den Spannungsverlauf des am EOM anliegenden elektrischen Signals. Jede optische Komponente und jeder der hintereinandergeschalteten Ytterbium-dotierten Faserverstärker (YDFA), welche die Einzelpulse auf die gewünschte Intensität verstärken, verändern ihrerseits den Intensitätsverlauf der Laserpulse. Mit dem Wissen um die jeweiligen Transformationsfunktionen der Komponenten wird aus dem Soll-Intensitätsverlauf zurückgerechnet, wie das am EOM anliegenden Spannungssignal aussehen muss, damit der Laserpuls am Werkstück schließlich den benutzerdefinierten Soll-Intensitätsverlauf aufweist.

Die Pulsdauern für Laserpulse mit zeitlich konstantem Intensitätsverlauf, im Folgenden Rechteckpulse genannt, konnten im Programm zur Lasersteuerung vorgegeben werden. Zur Erzeugung von geformten Pulsen musste im Rahmen dieser Arbeit ein Visual Basic Hilfsprogramm geschrieben werden, mit dessen Hilfe aus der gewünschten Soll-Pulsform ein von der Maschine interpretierbarer Ansteuerungscode für jede einzelne Nanosekunde generiert und an die Maschine übertragen werden konnte. Die in Anhang 8.4 dargestellten, mit einer Photodiode detektierten, geformten Laserpulse wurden auf diese Weise programmiert.

Die Elektronik der Laserarchitektur bringt eine hohe Komplexität mit sich. Dies führt dazu, dass die aktuelle Version der Strahlquelle den Anforderungen an Stabilität und Zuverlässigkeit, welche für einen großindustriellen Einsatz nötig wären, nicht genügt. Die Charakterisierung der Strahlkaustik mit dem MicroSpotMonitor (MSM) der Firma Primes [22] ergibt, dass der Radius ω_0 der Strahltaille bei Veränderung der Pulsdauer in Abhängigkeit der Pulswiderholfrequenz um bis zu 50 % variiert. Der Strahltaillendurchmesser nimmt für Pulsdauern länger als $\tau_p = 50$ ns mit der Pulsdauer ab. Ihre Position verschiebt sich ebenso bei Veränderung der Pulsdauer und Wiederholfrequenz um ein Mehrfaches der Rayleighlänge.

Bild 1.2 zeigt beispielhaft eine Darstellung der Strahlkaustiken für einen $\tau_p = 10$ ns langen Laserpuls mit zeitlich konstantem Intensitätsverlauf bei $f_{rep 1} = 50$ kHz und $f_{rep 2} = 500$ kHz. Zur besseren Veranschaulichung sind in Bild 1.2 die Positionen der Strahltaillen zur Überdeckung gebracht.

Die beschriebenen Eigenschaften erschweren eine systematische Parameterstudie, da für jeden Laserparametersatz sowohl die Lage der Strahltaille als auch der Strahlradius auf der Werkstückoberfläche neu bestimmt werden müssen. Dennoch eignet sich der PyroFlexTM zur Durchführung von Grundlagenuntersuchungen, da mit dieser Strahlquelle erstmals die systematische Ermittlung der für das Prozessziel optimalen Pulsdauer bzw. Intensitätsverlauf experimentell möglich ist.



Bild 1.2: Vergleich der Strahlkaustiken bei den Pulswiederholfrequenzen $f_{\text{rep},1} = 50$ kHz und $f_{\text{rep},2} = 500$ kHz. Die MSM-Charakterisierung verdeutlicht die Abhängigkeit der Strahltaille 2 ω_0 und der Beugungsmaßzahl M² von der Pulswiederholfrequenz.

1.3.2 Konstruktion der Laboranlage

Die in Abschnitt 1.3.1 beschriebene Strahlquelle wurde im Zuge der Dissertation in eine eigens konstruierte und aufgebaute Laboranlage integriert. Im Folgenden werden lediglich die wesentlichen Eigenschaften der Laboranlage kurz beschrieben. Für Details zur Konstruktion sei auf die im Rahmen der vorliegenden Arbeit betreuten Masterarbeit von Tom Häfner verwiesen [23]. Bild 1.3 zeigt ein Foto der Laseranlage mit ihren Komponenten ohne Umhausung.

Der Laserstrahl passiert nach dem Austritt aus dem Sicherheitsshutter als erstes die Abschwächereinheit, bestehend aus einem drehbar gelagerten $\lambda/2$ -Plättchen und einem Polarisatorwürfel. Über diese Anordnung wird die Pulsenergie eingestellt. Hinter einem im Strahlengang stehenden Umlenkspiegel ist eine schnelle Photodiode positioniert. Diese ist mit einem Oszilloskop der Marke LeCroy WaveRunner verbunden, welches den zeitlichen Intensitätsverlauf der Laserpulse aufzeichnet. Der Laserstrahl wird nach dem Durchgang durch einen Kameraadapter schließlich in den Galvanometer-Scanner (intelli-SCAN[®] 20 der SCANLAB AG) eingekoppelt. Als Fokussieroptik dient ein f-Theta Objektiv mit 330 mm Brennweite.



Bild 1.3: Für die Arbeit konstruierte und aufgebaute Laboranlage (hier ohne Umhausung) mit Strahlquelle, Scannereinheit und Prozesskammer. Konstruktionsdetails sind der Masterarbeit von Tom Häfner zu entnehmen [23].

Die Bearbeitung der Siliziumsubstrate findet in der eigens für die Dissertation angefertigten und in Bild 1.4 gezeigten Prozesskammer statt.

Das Substrat ist auf einer Taumelplatte gehaltert, mit deren Hilfe die Substratebene senkrecht zum Laserstrahl ausgerichtet werden kann. Die Prozesskammer ist geeignet für die Untersuchung des Einflusses verschiedener Atmosphären auf den Laserprozess. Hierfür ist eine Flutung mit Argon (Ar), Helium (He) oder Stickstoff (N2) möglich. Mit Hilfe eines an die Prozesskammer angeschlossenen Sauerstoff-



Bild 1.4: Darstellung des CAD-Modells der Prozesskammer inkl. Schleuseneinheit (links).

messgeräts kann der Restsauerstoffgehalt in situ ermittelt werden. Somit besteht zu jedem Zeitpunkt volle Kontrolle über die äußeren Einflüsse auf den Laserprozess.

1.3.3 Charakterisierungsmethoden

Um Rückschlüsse auf die Wechselwirkungsmechanismen der Laserstrahlung mit dem Siliziumsubstrat ziehen zu können, wurden eine Vielzahl von Mess- und Analysemethoden zur Untersuchung der Prozessergebnisse angewendet. Die Analysen fanden entweder in der Bosch-internen Analyseabteilung (CR/ARA) oder bei externen Dienstleistern und Instituten statt. Schichtwiderstandsbestimmung zur Charakterisierung des Ergebnisses der laserinduzierten Bordiffusion (vgl. Abschnitt 4.6.2) und Laser-Scanning-Mikroskopaufnahmen zur Bestimmung des Strahldurchmessers wurden hingegen direkt im Laserlabor der Abteilung (CR/APJ) durchgeführt. Die Analysemethoden werden an entsprechender Stelle in den jeweiligen Kapiteln kurz beschrieben. Für ausführlichere Beschreibungen der Charakterisierungsmethoden sei auf die Literatur, z. B. [24], verwiesen.

2 Optische Eigenschaften von Silizium

In diesem Kapitel wird die Wechselwirkung zwischen optischer Strahlung und dem Halbleiter Silizium beschrieben. Es wird abgeleitet, welche optischen Eigenschaften für das Verständnis der Licht-Halbleiter-Wechselwirkung und die Interpretation der Versuchsergebnisse von Bedeutung sind und wie sich diese während der Laserbestrahlung ändern. Darauf aufbauen wird diskutiert, ob das Ausmaß der laserinduzierten Eigenschaftsänderung prozessrelevant ist und somit im weiteren Verlauf der Arbeit berücksichtigt werden muss oder vernachlässigt werden kann.

Im ersten Teil des Kapitels wird die Abhängigkeit der Reflektivität von der Wellenlänge der eingestrahlten Strahlung im Bereich zwischen T = 10 K und Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes T_m analysiert (Abschnitt 2.1). Daraus lässt sich ableiten, welcher Teil der eingestrahlten Intensität für den Bearbeitungsprozess zur Verfügung steht.

Im zweiten Teil des Kapitels wird die Absorption optischer Strahlung durch den Halbleiter untersucht. Der Energieübertrag von der Laserstrahlung an den Halbleiter führt zur Erzeugung freier Ladungsträger (Abschnitt 2.2.1). Da diese Erzeugung während der Laserbestrahlung stattfindet, wird ihr Einfluss auf die Reflektivität und die Absorption in Abschnitt 2.2.2 erläutert. Die absorbierte optische Strahlung führt im Resultat zu einer Erwärmung des Siliziums. Daher wird in Abschnitt 2.2.3 die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Substrattemperatur diskutiert.

Die losgelöste Betrachtung der intrinsischen Eigenschaften¹ des Halbleiters (gekennzeichnet durch den Index 0) reicht zur Interpretation der in der Arbeit vorgestellten Experimente in der Regel nicht aus. Die Wechselwirkung zwischen optischer Strahlung und dem Halbleiter wird durch verschiedene Parameter, wie z. B. der Wellenlänge der einfallenden Strahlung λ , der Temperatur des Substrats T und der Anzahl der freien Ladungsträger $N_{\rm fc}$, beeinflusst. In der Beschreibung der Wechselwirkung wird diese Beeinflussung im Folgenden durch die Verwendung der effektiven optischen Eigenschaften (gekennzeichnet durch den Index *eff*) ausgedrückt.

¹Unter intrinsischen Eigenschaften werden im Sinne der vorliegenden Dissertation diejenigen Materialeigenschaften (z. B. optische Eigenschaften, elektrische Eigenschaften) verstanden, welche der Festkörper ohne äußere Beeinflussung wie beispielsweise durch Bestrahlung, Erwärmung oder Dotierung, aufweist.

2.1 Reflektivität

Die von der Laserstrahlquelle emittierte und auf den Halbleiter einfallende Strahlung der Intensität *I* wird an der Siliziumoberfläche reflektiert und gestreut. Der nicht-reflektierte Anteil $(1 - R_{\text{eff}})$ von *I* wird unter Vernachlässigung der Streuung und Annahme eines halb-unendlichen Körpers in den Halbleiter eingekoppelt. R_{eff} stellt hierbei die effektive Reflektivität der Siliziumoberfläche dar.

Zur Diskussion der Einflussfaktoren auf die Reflektivität wird zuerst der senkrechte Einfall der Strahlung auf ein optisch homogenes Medium betrachtet. Unter diesen Bedingungen ist die Reflektivität an der Grenzfläche zwischen Luft und Medium durch die Fresnel'sche Gleichung

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}$$
(2.1)

beschrieben, wobei *n* der Brechungsindex des Mediums und κ der Extinktionskoeffizient ist [25].



Bild 2.1: Reflektivität von Silizium bei senkrechtem Einfall in Abhängigkeit der Wellenlänge. Die durchgezogene Kurve ergibt sich aus dem von Green bestimmten Werten für $n(\lambda)$ und $\kappa(\lambda)$ bei T = 300 K [26]. Die wellenlängenabhängigen Reflektivitätswerte für T = 10 K, 676 K und 972 K sind [27] entnommen.

Die Reflektivität der Luft-Siliziumoberfläche bei senkrechtem Photoneneinfall ist in Bild 2.1 für den Wellenlängenbereich von 200 nm bis 800 nm dargestellt. Die durchgezogene Kurve errechnet sich mit Hilfe der Gleichung (2.1) aus den von Green bestimmten Werten für den Brechungsindex $n(\lambda)$ und Extinktionskoeffizienten $\kappa(\lambda)$ bei T = 300 K [26]. Die Reflektivitäten für T = 10 K, 676 K und 972 K sind Jellison, Seite 103 entnommen [27]. Die

Kurvenverläufe in Bild 2.1 zeigen, dass die Reflektivität der Siliziumoberfläche mit zunehmender Substrattemperatur ansteigt. Die Temperaturabhängigkeit der Reflektivität wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

2.1.1 Temperaturabhängigkeit der Reflektivität von Silizium

In der Literatur werden Transmissions-, Reflexions- und auch Ellipsometriemessungen vorgestellt, welche den Einfluss der Substrattemperatur T auf die Reflektivität von Silizium aufzeigen [27–34]. Wie Bild 2.1 zeigt, führt eine Temperaturerhöhung für sichtbare und infrarote Wellenlängenbereiche zu einem leichten Anstieg der Reflektivität [27, 30]. Insgesamt verschieben sich die Reflexionsspektren mit höheren Temperaturen in den langwelligen Bereich. Die Rotverschiebung liegt zwischen $-0.43 \times 10^{-3} \text{ eV} K^{-1}$ und -1.2×10^{-3} eV K^{-1} [30]. Gleichzeitig nimmt die maximale Reflektivität ab. Der in [27–34] untersuchte Temperaturbereich erstreckt sich von T = 10 K bis zu

 $T \approx 1000$ K und endet damit weit unterhalb der Schmelztemperatur von monokristallinem Silizium, welche bei $T_{\rm m}$ = 1683 K liegt. Für den Temperaturbereich von 300 K bis 1000 K stellen Jellison und Burke eine Parametrisierung des Brechungsindex

$$n(\lambda, T) = n_0(\lambda, 300K) + a_n(\lambda) \cdot T$$
(2.2)

in Abhängigkeit der Substrattemperatur T mit dem Koeffizienten $a_n(\lambda)$ vor [32]. Die Parametrisierung des temperaturabhängigen Extinktionskoeffizienten

 $\kappa(\lambda,T) = \frac{\lambda}{4\pi} \alpha_0(\lambda) \cdot e^{(T/T_0)}$

nimmt laut Jellison und Modine exponentiell mit der Substrattemperatur zu, wobei T₀ den Wert 703 K annimmt [31].

Die Zunahme der Reflektivität von Silizium zwischen Raumtemperatur und $T \approx 1000$ K lässt sich durch Gleichung (2.1) unter Verwendung der Gleichungen (2.2) und (2.3) beschreiben. Der Verlauf ist in Bild 2.2 dargestellt. Das Verhalten der Re-

flektivität von Silizium für Temperaturen über



Bild 2.2: Reflektivität von Silizium in Abhängigkeit der Temperatur für $\lambda = 460$ nm, 532 nm, 633 nm und 750 nm. Die Reflektivität wurde mit der Parametrisierung aus [32] sowie den Gleichungen (2.1) - (2.3) berechnet.

(2.3)

1000 K bzw. im Bereich der Schmelztemperatur $T_{\rm m}$ wird in nur wenigen Publikationen explizit beschrieben. Die polynomialen Zusammenhänge zwischen Reflektivität und Temperatur, welche in [35–37] vorgestellt werden, beruhen lediglich auf der Interpolation einzelner, experimentell ermittelter Werte.

In anderen Publikationen wird wiederum die kontinuierliche Änderung des Reflexionsverhaltens von Silizium bei der Laserbestrahlung analysiert [37–41]. Obwohl hierbei der Temperaturbereich von Raumtemperatur bis Temperaturen über T_m durchlaufen wird, wird nicht auf den Zusammenhang zwischen der Substrattemperatur und der Reflektivität eingegangen. Dieser Zusammenhang wird in den Abschnitten 3.3.2 - 3.3.4 hergeleitet, um die Oberflächentemperatur anhand der Reflektivitätsänderung während des laserinduzierten Aufheiz- und Abkühlvorgangs indirekt messen zu können.

Mit Hilfe des errechneten Temperaturverlaufs, wie er sich für den Aufheiz- und Abkühlvorgang aus der 1D-Wärmeleitungsgleichung (3.15) ergibt, wird der funktionale Zusammenhang zwischen Temperatur und Reflektivität für 300 K $< T < T_m$ abgeleitet. Somit wird durch die vorliegende Arbeit der aus der Literatur bekannte Temperaturbereich systematisch erweitert. Voraussetzung hierfür ist jedoch die Kenntnis über die Reflektivität von flüssigem Silizium (vgl. nächster Abschnitt).

2.1.2 Reflektivität von flüssigem Silizium

Durch die Phasenumwandlung vom festen in den flüssigen Aggregatzustand ändern sich die Reflexions- und Absorptionseigenschaften des Siliziums. Während des Schmelzvorgangs löst sich das Kristallgitter auf und der Festkörper verliert seine halbleitenden Eigenschaften [37, 38, 40, 42]. Die optischen Eigenschaften werden durch die nun freien Ladungsträger bestimmt. Dadurch verhält sich flüssiges Silizium bezüglich seiner optischen Eigenschaften wie ein Metall [43]. Zur Beschreibung der optischen Eigenschaften von flüssigem Silizium kann vereinfacht die Drude-Theorie des freien Elektronengases verwendet werden [40, 42–45]. Die dielektrische Funktion $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = (n + i\kappa)^2$ setzt sich in der Notation von [42] aus dem Realteil

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_c^2 + \beta^2}{\omega^2 + \beta^2} \tag{2.4}$$

und dem Imaginärteil

$$\varepsilon_2 = \frac{\beta}{2\omega} \frac{\omega_c^2 + \beta^2}{\omega^2 + \beta^2} \tag{2.5}$$

mit

$$\omega_c^2 = \frac{4\pi n e^2}{m_0 m^*} - \beta^2$$
(2.6)
zusammen. ω ist hierbei die Kreisfrequenz der einfallenden Strahlung, β die Zerfallskonstante, *n* die Ladungsträgerdichte, *e* die Elementarladung, *m*₀ die Elektronenmasse und *m*^{*} die reduzierte effektive Masse. Für Silizium nimmt ω_c den Wert 34.1 eV und β den Wert 8.2 eV an [42].

Der Brechungsindex und der Extinktionskoeffizient ergeben sich somit aus den Gleichungen (2.4) - (2.6) und sind als gestrichelte Kurven in Bild 2.3 abgebildet. Mit Bezug zur linken Ordinatenachse ist die Reflektivität für flüssiges Silizium nach Gleichung (2.1) als durchgezogene Kurve eingezeichnet. Zusätzlich sind experimentell ermittelte Reflexionswerte aus [27,42] als einzelne Datenpunkte eingefügt. Die Reflektivität von flüssigem Silizium liegt im gesamten Spektralbereich zwischen $\lambda = 200$ nm und $\lambda = 1200$ nm bei ca. 70 %.



Bild 2.3: Reflektivität von flüssigem Silizium (durchgezogene Kurve) berechnet nach der Drude-Theorie. Der wellenlängenabhängige Brechungsindex $n(\lambda)$ und der Extinktionskoeffizient $\kappa(\lambda)$ ergeben sich aus der dielektrischen Funktion und den Gleichungen (2.4) - (2.6). Die einzelnen Datenpunkte sind [27, 42] entnommen.

2.2 Absorption

Im Halbleiter selbst nimmt die eingekoppelte Intensität $(1 - R_{eff}) \cdot I$ über den Abstand *z* senkrecht zur Siliziumoberfläche exponentiell ab. Diese Abnahme wird durch das Beer-Lambert'sche Gesetz

$$I_{\rm eff}(z) = (1 - R_{\rm eff}) \cdot I \cdot e^{-\alpha_{\rm eff} \cdot z}$$
(2.7)

mit Hilfe der effektiven Reflektivität R_{eff} und des effektiven Absorptionskoeffizienten α_{eff} beschrieben [46]. Der effektive Absorptionskoeffizient

$$\alpha_{\rm eff} = 4\pi \kappa_{\rm eff} / \lambda \tag{2.8}$$

lässt sich in Abhängigkeit der Wellenlänge λ und des effektiven Extinktionskoeffizienten κ_{eff} ausdrücken [25]. Der Kehrwert von α_{eff} bezeichnet die effektive Absorptionslänge, auch effektive optische Eindringtiefe $l_{\text{eff}} = 1/\alpha_{\text{eff}}$ genannt. Diese gibt an, nach welcher Strecke der Photonenfluß auf 1/e (ca. 37%) zurückgegangen ist.

Die Absorptionslänge reicht in Silizium von wenigen Nanometern für Strahlung im ultravioletten (UV) Spektralbereich bis hin zu mehreren Metern für Strahlung im infraroten (IR) Spektralbereich.

Vereinfacht kann die Absorption optischer Strahlung im Halbleiter durch den intrinsischen Absorptionskoeffizienten α_0 und die intrinsische Absorptionslänge l_0 beschrieben werden. Abbildung 2.4 zeigt den Verlauf beider Größen bei Raumtemperatur (T = 300 K). Der dargestellte Wellenlängenbereich erstreckt sich von λ = 250 nm bis λ = 1450 nm. Im Photonenenergiebereich entspricht das dem Bereich von hv = 4.959 eV bis hv = 0.855 eV, wo *h* das Planck'schen Wirkungsquantum und *v* die Photonenfrequenz ist [26].

Analog zur Betrachtung der Reflektivität von Silizium in Abschnitt 2.1 stellt sich ebenso bei der Diskussion der Absorption die Frage, welche Einflussfaktoren (Wellenlänge, Ladungsträgerdichte, Substrattemperatur etc.) sich in welcher Weise auf die Absorption von Laserstrahlung auswirken. Zur Klärung dieser Fragestellung werden im Folgenden zwei Absorptionsprozesse beschrieben, welche bei der Bestrahlung von Halbleitern im festen Aggregatzustand auftreten. Dabei geht die Photonenenergie *hv* entweder durch die Erzeugung von Elektron-Loch Paaren oder durch die Absorption im System der freien Ladungsträger an den Halbleiter über [47].



Bild 2.4: Intrinsischer Absorptionskoeffizient von Silizium (durchgezogene Kurve) im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 250$ nm und $\lambda = 1450$ nm [26]. Die sich daraus ergebende Absorptionslänge l_0 (gestrichelte Kurve) ist auf der rechten Ordinatenachse aufgetragen. Die obere Abszissenachse bezieht sowohl α_0 als auch l_0 auf die, der Wellenlänge entsprechende Photonenenergie in Elektronenvolt.

2.2.1 Absorption durch die Erzeugung von Elektron-Loch Paaren

Photonen mit der Energie hv zwischen der indirekten ($E_{g1} = 1.12 \text{ eV}$) und direkten ($E_g = 3.4 \text{ eV}$) Bandlücke benötigen für den Übergang eines Elektrons aus dem Valenzins Leitungsband zwingend die Wechselwirkung mit Phononen². Der Halbleiter kann Licht dieser Wellenlängen (365 nm $\leq \lambda \leq 1107$ nm) mittels indirekter Bandübergänge absorbieren. Die indirekten Bandübergänge führen mit zunehmender Photonenenergie zu einem exponentiellen Anstieg des intrinsischen Absorptionskoeffizienten α_0 [27]. Dieser exponentielle Anstieg spiegelt sich in Bild 2.4 in einem, in der logarithmischen Auftragung nahezu linearen Verlauf von α_0 wider.

Wird Silizium mit Strahlung einer Wellenlänge größer als $\lambda = 1107$ nm bestrahlt, würde der Halbleiter ohne Erzeugung freier Ladungsträger transparent erscheinen [46], da die Photonenenergie *hv* dieser Strahlung geringer ist als die der indirekten Bandlückenenergie $E_{g1} = 1.12$ eV.

²Bei der Absorption wird die Photonenenergie zusammen mit dem Impuls eines Phonons an ein Elektron übertragen.

Für ultraviolettes Licht mit einer Wellenlänge $\lambda < 365$ nm bzw. hv > 3.4 eV reicht hingegen die Photonenenergie für einen direkten Übergang vom Valenz- ins Leitungsband ohne Phononenbeteiligung aus. Diese direkten Bandübergänge führen für $\lambda < 365$ nm zu einem hohen und beinahe konstanten Absorptionskoeffizienten von $\alpha_0 \approx 10^6$ cm⁻¹ (vgl. Bild 2.4) [43].

Die bei der Absorption erzeugten Elektron-Loch Paare erhöhen die Dichte der freien Ladungsträger $n_{\rm fc}$ im Valenz- bzw. Leitungsband.

$$G(\lambda) = \alpha_0(\lambda) \frac{I}{E_{\rm ph}(\lambda)}$$
(2.9)

ist die Rate, mit welcher die Elektronen bzw. Löcher pro Zeit- und Volumeneinheit erzeugt werden, wobei *I* die Bestrahlungsintensität und $E_{\rm ph}(\lambda)$ die Photonenenergie ist [10].

Zum Beispiel führt eine Laserbestrahlung mit Pulsdauern im Pikosekundenbereich bei $\lambda = 1030$ nm und der Intensität I = 100 GW/cm² zu einer Erzeugungsrate von $G \approx 1.6 \times 10^{31}$ cm⁻³s⁻¹. Während der Bestrahlungsdauer von $\tau_p = 6$ ps erhöht sich somit die Dichte der freien Ladungsträger um $n_{\rm fc} = G(\lambda) \cdot \tau_p \approx 1 \times 10^{20}$ cm⁻³.

Die Anzahl der pro Volumeneinheit erzeugten Elektronen bzw. Löcher hängt also von der Bestrahlungsintensität, der Wellenlänge und der Bestrahlungsdauer ab. In welcher Weise die Absorption und Reflektivität durch die während der Laserbestrahlung erzeugten freien Ladungsträger beeinflusst werden, wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

2.2.2 Einfluss freier Ladungsträger auf Absorption und Reflektivität

Neben der Erzeugung von Elektron-Loch Paaren findet die Absorption im Halbleiter - ähnlich wie bei Metallen - ebenfalls durch freie Ladungsträger statt. Die freien Ladungsträger $N_{\rm fc}$ sind bereits durch die Dotierung vorhanden oder werden während der Bestrahlung erzeugt (vgl. Abschnitt 2.2.1). Es ist anzumerken, dass dieser Absorptionsmechanismus bei freien Ladungsträgerdichten $n_{\rm fc}$, wie sie typischerweise in Solarzellen durch Sonneneinstrahlung erzeugt werden, vernachlässigbar ist [46].

Bei hohen Ladungsträgerdichten hingegen, wie sie während der Laserbearbeitung erzeugt werden (Erzeugungsraten $10^{30} - 10^{33}$ cm⁻³s⁻¹) bestimmen die freien Ladungsträger den Absorptionsmechanismus [48]. Der effektive Absorptionskoeffizient

$$\alpha_{\rm eff} = \alpha_0 + n_{\rm fc} \cdot \sigma_{\rm eff}(T) \tag{2.10}$$

ergibt sich aus der Summe des intrinsischen Absorptionskoeffizienten und dem Produkt aus freier Ladungsträgerdichte n_{fc} und effektivem Einfangquerschnitt der Elektronen bzw. Löcher $\sigma_{\text{eff}}(T)$. In der Gleichung des effektiven Einfangquerschnitts

$$\sigma_{\rm eff} = \frac{e^2}{\varepsilon_0 n c \omega^2} \cdot \left(\frac{1}{m_e^* \tau_e} + \frac{1}{m_h^* \tau_h} \right) \tag{2.11}$$

beziehen sich die Indizes der effektiven Massen m_x^* bzw. der Stoßzeiten τ_x auf Elektronen (*e*) oder Löcher (*h*) [25]. Die Stoßzeiten nehmen mit zunehmender Substrattemperatur ab. ε_0 ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, *c* die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, *e* die Elementarladung und *n* der Brechungsindex. σ_{eff} nimmt über die Kreisfrequenz $\omega = 2\pi c/\lambda$ der absorbierten Strahlung quadratisch mit der Wellenlänge zu.

Dadurch wird deutlich, dass der effektive Absorptionskoeffizient nach Gleichung (2.10) ebenfalls quadratisch mit der Wellenlänge ansteigt. Vor allem im infraroten Wellenlängenbereich und bei hohen Bestrahlungsintensitäten ($I > 1 \text{ GW/cm}^2$) ist, wie in Bild 2.5 dargestellt, die Absorption durch die freien Ladungsträger von Bedeutung [27].

Die intrinsische Absorptionslänge $l_0 = 1/\alpha_0$ läge bei $\lambda = 1030$ nm ohne Berücksichtigung der freien Ladungsträger bei ca. 331 µm. Bei der Laserbestrahlung mit Pikosekundenpulsen (τ_p = 6 ps, $\lambda = 1030$ nm) mit einer Intensität von $I = 100 \text{ GW/cm}^2 \text{ und}$ dem effektiven Einfangquerschnitt $\sigma_{\rm eff} \approx 5.1 \times$ 10⁻¹⁸ cm⁻² aus [49] reduziert sich die effektive Absorptionslänge auf $l_{\rm eff} \approx 20 \ \mu {\rm m}.$

Wird für den effektiven Absorptionskoeffizi-



Bild 2.5: Bei Ladungsträgerdichten $n_{\rm fc} > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, die entweder durch Dotierung oder Bestrahlung erzeugt werden, nimmt der effektive Absorptionskoeffizient $\alpha_{\rm eff} = \alpha_0 + n_{\rm fc} \cdot \sigma_{\rm eff}$ quadratisch mit der Wellenlänge zu [48]. Werte für intrinsisches Silizium stammen aus [26].

enten in Gleichung (2.8) der Ausdruck aus Gleichung (2.10) verwendet, ist ersichtlich, dass der effektive Extinktionskoeffizient

$$\kappa_{\rm eff} = \lambda / 4\pi \left(\alpha_0 + n_{\rm fc} \cdot \sigma_{\rm eff}(T) \right) \tag{2.12}$$

ebenfalls von der freien Ladungsträgerdichte $n_{\rm fc}$ abhängt. Somit hängt auch die Reflektivität nach Gleichung (2.1) von $n_{\rm fc}$ ab. Dieser Einfluss ist in Bild 2.6 dargestellt. Aus diesem Bild geht hervor, dass die freie Ladungsträgerdichte allerdings nur im infraroten Wellenlängenbereich bei Dichten von $n_{\rm fc} > 10^{22} \ cm^{-3}$ einen merklichen Einfluss auf die Reflektivität hat. Typischerweise werden dermaßen hohe Ladungsträgerdichten weder bei der Laserbearbeitung mit Pulsdauern im Nanosekunden- noch im Pikosekundenbereich erzeugt [50]. Im Gegensatz zu ihrem Einfluss auf die Absorption, kann der Einfluss der freien Ladungsträger auf die Reflektivität bei den weiteren Untersuchungen vernachlässigt werden.



Bild 2.6: Einfluss der Ladungsträgerdichte auf die Reflektivität von Silizium bei Raumtemperatur und senkrechtem Einfall. Der Einfluss der freien Ladungsträger ist nur im IR Spektralbereich und für Konzentrationen $n_{\rm fc} > 10^{22}$ cm⁻³ zu berücksichtigen. Werte für intrinsisches Silizium sind [26] entnommen.

2.2.3 Temperaturabhängigkeit der Absorption von Silizium

Bei der Berechnung des effektiven Absorptionskoeffizienten nach Gleichung (2.10) muss zum intrinsischen Absorptionskoeffizienten α_0 das Produkt aus freier Ladungsträgerdichte $n_{\rm fc}$ und effektivem Einfangquerschnitt $\sigma_{\rm eff}(T)$ addiert werden. Beide Größen sind von der Substrattemperatur abhängig. Zur Beschreibung dieser Temperaturabhängigkeit werden im Folgenden Untersuchungen und Parametrisierungen aus der Literatur vorgestellt. Die Ergebnisse sind in Bild 2.7 dargestellt.

Die Dichte der freien Ladungsträger

$$n_{\rm fc}(T) = 2\sqrt[3]{\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2 \left(m_e^* m_h^*\right)^{1/2}} \cdot e^{-E_{\rm g}/2k_B T}}$$
(2.13)

berechnet sich für einen undotierten und nicht-bestrahlten Halbleiter im thermischen Gleichgewicht bei *T* mit Hilfe der Bandlückenenergie E_g [25], wobei \hbar das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum und k_B die Boltzmann Kontante ist. Zur exakten Beschreibung der freien Ladungsträgerdichte muss zusätzlich noch die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke

$$E_{g1}(T) = E_{g1}(0) - \frac{\beta T^2}{T + \gamma}$$
(2.14)

berücksichtigt werden. Diese Parametrisierung stammt von Varshni [51]. Für Silizium betragen die Werte für $\beta = 4.73 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$, $\gamma = 635 \text{ K}$ und $E_{\text{gl}}(0) = 1.1557 \text{ eV}$ [27].



Bild 2.7: Verlauf der Absorptionskoeffizienten von Silizium in Abhängigkeit der Wellenlänge und Temperatur. Die durchgezogene Linie stellt den Verlauf des intrinsischen Absorptionskoeffizienten α_0 bei 300 K dar [26]. α_{eff} für 20 K, 300 K und 500 K sind nach Rajkanan *et al.* berechnet [29]. Die Verläufe von 676 K und 972 K entstammen Messungen aus [31]. Absorptionskoeffizienten für flüssiges Silizium aus [27,42].

Mit zunehmender Temperatur reduziert sich der Bandabstand. Somit können bereits Photonen mit hv < 3.4 eV einen direkten Übergang von Elektronen aus dem Valenzins Leitungsband anregen [31].

Die Temperaturabhängigkeit des effektiven Einfangquerschnitts $\sigma_{\text{eff}}(T)$ haben beispielsweise Sturm und Reaves untersucht [52]. Die Absorption durch freie Ladungsträger und deren Relaxation mit dem Kristallgitter führt zu einer zusätzlichen Erwärmung des Halbleiters (vgl. auch Abschnitt 3.2). Diese Temperaturerhöhung verringert die mittleren Stoßzeiten τ_x in Gleichung (2.11) und führt somit zu einer Vergrößerung des Einfangquerschnitts. Der vergrößerte Einfangquerschnitt bedingt nach Gleichung (2.10) einen Anstieg des effektiven Absorptionskoeffizienten und resultiert folglich in einer immer effizienteren Erzeugung freier Ladungsträger. Die Temperaturabhängigkeit des effektiven Einfangquerschnitts beschreiben Sturm und Reaves mit Hilfe der Parametrisierung

$$\sigma_{\rm eff}(T) = 1.5 \times 10^{-8} \cdot T \cdot \lambda^2 cm^2, \qquad (2.15)$$

wobei λ die Wellenlänge in Nanometern ist [52]. Die Parametrisierung gilt bis zu einer Temperatur von *T* = 1120 K und legt eine lineare Zunahme des effektiven Einfangquerschnitts mit der Temperatur zugrunde.

Eine weitere, semi-empirische Untersuchung des effektiven Absorptionskoeffizienten α_{eff} stammt von Rajkanan *et al.* [29]. Die Autoren haben die Absorption durch direkte und indirekte Bandübergänge separat betrachtet und eine Parametrisierung für den Absorptionskoeffizienten abgeleitet (siehe Anhang 8.1). Durch zusätzliche Berücksichtigung der temperaturabhängigen Bandlücke nach Gleichung (2.14) ergibt sich mit Hilfe von Gleichung (8.1) der temperaturabhängige Verlauf von α_{eff} für T = 20 K, 300 K und 500 K in Bild 2.7.

Als zusätzliche Kurven sind Messwerte für 676 K und 972 K in Bild 2.7 eingezeichnet. Diese entstammen Ellipsometriemessungen, welche Jellison und Modine im Wellenlängenbereich von $\lambda = 260$ nm bis $\lambda = 750$ nm durchgeführt haben [31].

Die einzelnen Datenpunkte entsprechen experimentellen Bestimmungen des effektiven Absorptionskoeffizienten von flüssigem Silizium und sind [27, 42] entnommen. Der theoretische Verlauf der Absorptionskurve für flüssiges Silizium wurde mit Hilfe von Gleichung (2.8) und den Werten für κ aus Bild 2.3 berechnet. Aus dem Kurvenverlauf folgt, dass der Absorptionskoeffizient von flüssigem Silizium zwischen $\lambda = 260$ nm und $\lambda = 1100$ nm als nahezu konstant angenommen werden kann. α_{eff} beträgt für flüssiges Silizium ca. 10^6 cm⁻¹ und liegt damit in derselben Größenordnung wie der Absorptionskoeffizient bei direkten Bandübergängen. Die Eindringtiefe l_{eff} liegt zwischen 6 nm und 12 nm. Eine weiterführende Diskussion zur Phasenumwandlung von fest nach flüssig und der sich ändernden Eigenschaften des Siliziums folgt in Abschnitt 4.1.

2.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die optischen Eigenschaften des Halbleiters Silizium charakterisiert. Diese bilden die Grundlage für die Analyse und das Verständnis der Wechselwirkungsmechanismen zwischen Laserstrahlung und Siliziumsubstrat. Es wurde gezeigt, dass die optischen Eigenschaften von Silizium im festen Aggregatzustand maßgeblich durch das Verhältnis der eingestrahlten Photonenenergie zur Bandlücke und durch die Anzahl der freien Ladungsträger im Leitungsband bestimmt werden. Es wurde analysiert, welche Änderungen der optischen Eigenschaften bei der Laserbearbeitung von Silizium berücksichtigt werden müssen und welche vernachlässigbar sind.

In Abschnitt 2.1.1 wurde gezeigt, wie die Reflektivität von Silizium mit höherer Temperatur über alle Wellenlängenbereiche hinweg zunimmt. Freie Ladungsträger wirken sich erst ab Dichten von $n_{\rm fc} > 10^{22}$ cm⁻³ und Wellenlängen im infraroten Spektralbereich signifikant auf die Reflektivität aus (vgl. Bild 2.6). Dieser Einfluss kann somit vernachlässigt werden und findet im weiteren Verlauf dieser Arbeit keine Berücksichtigung.

Bei der Betrachtung der Absorption muss hingegen der Einfluss der freien Ladungsträger berücksichtigt werden. Die Diskussion in Abschnitt 2.2.2 zeigte, dass Intensitäten, wie sie bei der Laserbearbeitung mit Pulsdauern im Pikosekundenbereich typischerweise auftreten, bereits ausreichen, um freie Ladungsträgerdichten $> 10^{20}$ cm⁻³ zu erzeugen. Diese Dichten führen zu einer Reduktion der effektiven Absorptionslänge l_{eff} um mehr als eine Größenordnung. Eine Erhöhung des Absorptionskoeffizienten tritt im infraroten Wellenlängenbereich bereits bei weitaus geringeren Ladungsträgerdichten auf (vgl. Bild 2.5). Aufgrund dieser Eigenschaft kann Silizium auch mit Kurzpulslaserstrahlung im infraroten Spektralbereich bearbeitet werden.

Eine Erhöhung der Substrattemperatur wirkt sich auf die Absorption hingegen unabhängig von der Bestrahlungsintensität über alle Wellenlängenbereiche hinweg in gleicher Weise aus. Die Absorption nimmt mit höherer Substrattemperatur zu. So führt z. B. eine Erhöhung auf T = 972 K bei der Bearbeitungslaserwellenlänge von λ = 532 nm zu einer Erhöhung des Absorptionskoeffizienten um den Faktor 5 im Vergleich zur Raumtemperatur (vgl. Bild 2.7).

Im Gegensatz dazu weist flüssiges Silizium die optischen Eigenschaften eines Metalls auf. Sowohl die Reflektivität (vgl. Bild 2.3) als auch der Absorptionskoeffizient (vgl. Bild 2.7) nehmen über den gesamten Wellenlängenbereich hinweg einen nahezu konstanten Wert an. Die Phasenumwandlung vom festen in den flüssigen Aggregatzustand wird in Abschnitt 4.1 detaillierter beschrieben.

3 Ladungsträgerdynamik und Energieübertrag an das Festkörpergitter

Die vom Halbleiter absorbierten Photonen erzeugen freie Ladungsträger, welche das Reflexions- und Absorptionsverhalten beeinflussen. Die erzeugten Ladungsträger können rekombinieren (Abschnitt 3.1.1) bzw. diffundieren im Halbleiter (Abschnitt 3.1.2). Es wird untersucht, wie sich die Änderung der Anzahl der freien Ladungsträger auf die Laser-Halbleiter-Wechselwirkung während der Laserbestrahlung auswirkt.

Ziel dieses Kapitels ist der Verständnisaufbau zum laserinduzierten Temperaturanstieg und dessen theoretische Beschreibung sowie experimentelle Charakterisierung. Dadurch werden die gewonnenen Erkenntnisse zur Laser-Halbleiter-Wechselwirkung weiter vertieft. Der Energieübertrag von den freien Ladungsträgern an das Festkörpergitter erfolgt durch Wechselwirkung mit Phononen, wodurch sich der Halbleiter erwärmt. Die Ausbreitung der Wärme im Festkörper lässt sich makroskopisch in einfacher Näherung durch Betrachtung der eindimensionalen Wärmeleitung beschreiben (Abschnitt 3.2). Der mit Hilfe der 1D-Wärmeleitungsgleichung errechnete Temperaturanstieg an der Siliziumoberfläche wird über die vorgestellten zeitaufgelösten Reflexionsmessungen experimentell erfasst (Abschnitt 3.3). Aus diesen Untersuchungen wird außerdem der funktionale Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Reflektivität von Silizium im gesamten Temperaturbereich zwischen Raum- und Schmelztemperatur abgeleitet.

Die Dichte der freien Ladungsträger $n_{\rm fc} = G(\lambda) \cdot \tau_{\rm p}$ nimmt mit der Erzeugungsrate $G(\lambda)$ nach Gleichung (2.9) mit der vom Halbleiter absorbierten Photonenenergie zu. Ab Ladungsträgerdichten von $10^{17} - 10^{18}$ cm⁻³ darf die Gesamtheit der frei beweglichen Ladungsträger zusammen mit dem positiv geladenen Untergrund als Plasma beschrieben werden [25].

Direkt nach der Ladungsträgererzeugung führen Stöße in den Ladungsträgersystemen der Elektronen bzw. Löcher zu einer jeweils einheitlichen Temperatur. Man unterscheidet zwischen Elektron-Elektron-Stößen, Stößen im Löcher-System und zwischen Elektron-Loch-Stößen. Die Elektron-Loch-Stöße bewirken die Thermalisierung der Elektronen im Leitungsband (LB) mit den Löchern im Valenzband (VB). Die Zeitdauer bis die Ladungsträger aus Valenz- und Leitungsband im Temperaturgleichgewicht stehen, nimmt mit zunehmender Ladungsträgerdichte ab und liegt bei der Laserbestrahlung von Silizium bei ca. 10 fs [50, 53].

Die Thermalisierung in den Ladungsträgersystemen ändert zwar die thermischen Energien $k_{\rm B}T_{\rm e,h}$ (mit der Elektronen- bzw. Löchertemperatur $T_{\rm e}$ bzw. $T_{\rm h}$) der Ladungsträgersysteme, die Teilchendichten im Elektronen- bzw. Löchersystem bleiben jedoch erhalten.

Im Folgenden werden zwei Prozesse beschrieben, welche die Ladungsträgerdichte während der Laserbestrahlung im Laser-Halbleiter-Interaktionsvolumen ändern. Ausgehend von dieser Betrachtung kann dann geurteilt werden, ob die Auswirkung der Ladungsträgererzeugung (vgl. Abschnitt 2.2.1) und Ladungsträgerrelaxation während der Laserpulsdauer bei der Interpretation der in der Arbeit vorgestellten Experimente berücksichtigt werden muss.

3.1 Änderung der freien Ladungsträgerdichte

Die freien Ladungsträger relaxieren, rekombinieren, diffundieren und übertragen ihre Energie durch Phonon-Emission an das Kristallgitter [46]. Die Dichte der freien Ladungsträger ergibt sich als Lösung der Differentialgleichung [25]

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{\rm fc} = \underbrace{\alpha(\lambda) \frac{I \cdot \sigma_{\rm eff}}{E_{\rm ph}}}_{\text{Erzeugungsrate}} + \underbrace{\nabla(D_{\rm amb} \nabla n_{\rm fc})}_{\text{Ladungsträgerdiffusion}} - \underbrace{\frac{1}{\tau_{\rm r}} \{n_{\rm fc} - n_{\rm i}(T)\}}_{\text{Rekombinationsrate}}.$$
(3.1)

Der erste Summand entspricht der Erzeugungsrate aus Gleichung (2.9) mit dem Einfangquerschnitt aus Gleichung (2.15). Der zweite Summand beschreibt die Ladungsträgerdiffusion als eine Form der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern. Der ambipolare Diffusionskoeffizient D_{amb} kann dabei Werte zwischen 1 cm²/s und 100 cm²/s annehmen [47, 50]. Der dritte Summand bildet die Rekombination der erzeugten Ladungsträger ab und ist durch die Rekombinationslebensdauer τ_r und der Differenz aus freier und intrinsischer Ladungsträgerdichte n_{fc} bzw. n_i bestimmt. τ_r hängt sowohl von der Temperatur als auch von n_{fc} ab.

Der dominierende Rekombinationsmechanismus bei hohen Ladungsträgerdichten ist die Auger-Rekombination, da die Auger-Rekombinationsrate mit N_{fc}^3 ansteigt [47]. Im nachfolgenden Abschnitt werden die Rekombinationsmechanismen detaillierter beschrieben, bevor in Abschnitt 3.1.2 auf die Ladungsträgerdiffusion eingegangen wird. Die Änderung der freien Ladungsträgerdichte während der Laserbestrahlung wird schließlich in Abschnitt 3.1.3 untersucht.

3.1.1 Rekombinationsmechanismen

Der Umkehrprozess der Ladungsträgererzeugung, nämlich das Zurückfallen eines angeregten Elektrons aus dem Leitungsband in das Valenzband, wird als Rekombination bezeichnet. Rekombination findet prinzipiell auf drei Arten statt [46]: (i) strahlende Rekombination [54], (ii) Auger-Rekombination [55, 56] und (iii) Shockley-Read-Hall (SRH)-Rekombination [57, 58]. Im Halbleiter treten die Rekombinationsmechanismen (i) - (iii) gleichzeitig auf, wobei sie sich je nach Material und induzierter Ladungsträgerdichte in ihrem Beitrag zur Gesamtrekombination unterscheiden.

(i) Strahlende Rekombination

Bei der strahlenden Rekombination emittiert ein vom Leitungsband in das Valenzband zurückfallendes Elektron ein Photon. Dieser Rekombinationspfad dominiert in einem niedrigdotierten, defektfreien direkten Halbleiter [10]. Die Rekombinationsrate errechnet sich aus

$$U_{\rm rad} = B(n_{\rm e}n_{\rm h} - n_{\rm i}^2), \tag{3.2}$$

wobei der strahlende Rekombinationskoeffizient für Silizium $B = 9.5 \times 10^{-15} cm^{-3} s^{-1}$ beträgt [59]. Bei n_e und n_h handelt es sich um die Elektronen- bzw. Löcherdichten und n_i steht für die intrinsische Ladungsträgerdichte.

Die strahlende Rekombination spielt in einem indirekten Halbleiter nur eine untergeordnete Rolle, da die Erhaltungssätze für Impuls und Energie fordern, dass neben der Emission eines Photons gleichzeitig ein Phonon emittiert oder absorbiert werden muss.

(ii) Auger-Rekombination

Bei der Auger-Rekombination wird die beim Zurückfallen eines Elektrons in das Valenzband frei werdende Energie an ein drittes Teilchen abgegeben [56]. Je nachdem, ob es sich bei dem dritten Teilchen um ein Elektron (e) oder Loch (h) handelt, unterscheidet man zwischen einem *eeh*- und *ehh*-Prozess. In die Auger-Rekombinationsrate

$$U_{\text{Aug}} = C_{n_{\text{e}}} \left(n_{\text{e}}^2 n_{\text{h}} - n_{\text{e0}}^2 n_{\text{h0}} \right) + C_{n_{\text{h}}} \left(n_{\text{e}} n_{\text{h}}^2 - n_{e0} n_{h0}^2 \right)$$
(3.3)

gehen die Auger-Koeffizienten $C_{n_e} = 2.8 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{s}^{-1}$ und $C_{n_h} = 9.9 \times 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{s}^{-1}$ ein [55, 60]. Da die Rekombinationsrate mit n_{fc}^3 ansteigt, wird der Gesamtrekombinationsprozess bei Ladungsträgerdichten oberhalb von 10^{20} cm^{-3} durch die Auger-Rekombination dominiert [47].

Während der Laserbestrahlung von Silizium können sogar Ladungsträgerdichten $n_{\rm fc} > 10^{21}$ cm⁻³ erzeugt werden. Bei diesen Ladungsträgerdichten nimmt die Auger-Rekombinationslebensdauer nach ca. 6 ps Bestrahlungsdauer einen konstanten Wert an, welcher nur von der eingestrahlten Intensität abhängt [50, 61]. Die Raten für Erzeugung und Rekombination der Ladungsträger gleichen sich aus. Ist die Laserpulsdauer kürzer als 6 ps muss demzufolge bei der Beschreibung der Laser-Halbleiter-Wechselwirkung die Änderung der freien Ladungsträgerdichte auch während der Pulsdauer berücksichtigt werden. Im Gegensatz dazu kann bei Pulsdauern $\tau_p \gg 6$ ps von einer konstanten Ladungsträgerdichte während der Laserbestrahlung ausgegangen werden.

(iii) Shockley-Read-Hall-Rekombination

Die Shockley-Read-Hall-Rekombination beschreibt die Rekombination von Elektronen und Löcher über diskrete Energieniveaus in der Bandlücke E_t . Solche Energieniveaus werden durch Defekte, zum Beispiel in Form von Verunreinigungen oder Gitterfehler, erzeugt. Die Beschreibung dieses Rekombinationsprozesses stammt von Shockley, Read [57] und Hall [58].

Die SRH-Rekombinationsrate U_{SRH} ist ein Maß für die Häufigkeit, mit welcher Elektronen oder Löcher mit einem Defektzustand rekombinieren. Sie ist höher, je höher die Defektdichte n_t im Halbleitermaterial ist. U_{SRH} hängt vor allem von der Lage des Defektenergieniveaus E_t zur Bandlückenmitte ab. Je geringer der Abstand des Defektenergieniveaus zur Bandlückenmitte ist, desto höher ist die SRH-Rekombinationsrate. Daher sind in Silizium Verunreinigungen z. B. mit Fe, Cu, Au, O etc. unbedingt zu vermeiden, da diese Elemente zu Energieniveaus in der Mitte der Bandlücke führen.

Betrachtet man lediglich die SRH-Rekombination, errechnet sich die Ladungsträgerlebensdauer

$$\tau_{\rm SRH} = \frac{\tau_{\rm e0}(n_{\rm e0} + n_{\rm e1} + \Delta n) + \tau_{\rm h0}(n_{\rm h0} + n_{\rm h1} + \Delta n)}{n_{\rm h0} + n_{\rm e0} + \Delta n}$$
(3.4)

mit Hilfe der generierten Überschussladungsträgerdichte Δn sowie der Lebensdauer der Elektronen $\tau_{e0} = (\sigma_e v_{th} n_t)^{-1}$ und Löcher $\tau_{h0} = (\sigma_h v_{th} n_t)^{-1}$. σ_e bzw. σ_h sind dabei die Einfangquerschnitte der Elektronen bzw. Löcher und v_{th} die thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger. n_{e1} und n_{h1} sind definiert als

$$n_{\rm e1} = n_{\rm c} e^{\left(\frac{E_{\rm I} - E_{\rm c}}{k_{\rm B}T}\right)} \quad \text{und} \quad n_{\rm h1} = n_{\rm v} e^{\left(-\frac{E_{\rm I} - E_{\rm v}}{k_{\rm B}T}\right)},\tag{3.5}$$

wobei n_c und n_v die effektiven Zustandsdichten in Leitungs- und Valenzband sind. Die Ladungsträgerlebensdauer ist somit ein Maß für die Defektfreiheit und damit Güte des Halbleiters.

Bei der Erklärung der laserinduzierten Kristalldefekte in Abschnitt 6.1.3 werden die Auswirkungen von Verunreinigungen bzw. Kristalldefekten mit Energieniveaus in der Bandlücke detailliert diskutiert.

3.1.2 Ladungsträgerdiffusion

Die beiden letzten Summanden in Gleichung (3.1) führen zu einer Reduktion der lokalen Ladungsträgerdichte im Interaktionsvolumen, welches im Folgenden als ein Zylindervolumen angenähert wird. Dessen Dimensionen sind durch die von einem Laserpuls bestrahlte Fläche und die optische Eindringtiefe in das Material gegeben. Während die Rekombinationsmechanismen die absolute Anzahl der Ladungsträger reduzieren (vgl. Abschnitt 3.1.1), führt die Diffusion zu einem Ausgleich zwischen Regionen mit hoher und niederer Ladungsträgerdichte.

Die Rate, mit welcher die Ladungsträger aus dem Interaktionsvolumen heraus diffundieren, ergibt sich mit der Diffusionszeit $\tau_{\text{Diff}} = l_0^2/D_{\text{amb}}$ zu

$$R_{\rm Diff} = n_{\rm fc} / \tau_{\rm Diff} = D_{\rm amb} \nabla^2 n_{\rm fc}. \tag{3.6}$$

Es kann vereinfacht angenommen werden, dass sich die Ladungsträgerdichte nur mit dem Abstand senkrecht zur Oberfläche *z* ändert, falls die laterale Ausdehnung der bestrahlten Fläche viel größer als die Absorptionslänge l_0 ist. Mit der Ladungsträgerdichte n(0) zum Zeitpunkt t = 0 an der Oberfläche ergibt sich die Diffusionsrate

$$R_{\rm Diff} = D_{\rm amb} \frac{\partial^2}{\partial z^2} n(0) e^{-z/l_0}$$
(3.7)

aus der Absorptionslänge l_0 und dem ambipolaren Diffusionskoeffizienten zwischen $D_{\text{amb}} = 1 \text{ cm}^2/\text{s}$ und $D_{\text{amb}} = 100 \text{ cm}^2/\text{s}$ [47,50].

Mit der Absorptionslänge für $\lambda = 532$ nm in Silizium von $l_0 = 1.27 \ \mu$ m und dem ambipolaren Diffusionskoeffizienten $D_{amb} = 100 \ \text{cm}^2/\text{s}$ [47] ergeben sich Diffusionszeiten von $\tau_{\text{Diff}} = l_0^2/D_{amb} \approx 160 \text{ ps.}$ Das bedeutet, dass die Ladungsträger innerhalb dieser charakteristischen Zeit aus dem Interaktionsvolumen heraus diffundieren. Die Diffusion verringert die Ladungsträgerdichte im Interaktionsvolumen und reduziert damit laut Gleichung (3.6) die Rate, mit welcher Energie aus dem Ladungsträgersystem ans Gitter übertragen wird.

Zur exakten Bestimmung der Ladungsträgerdichten während der Laserbestrahlung mit $\lambda = 532$ nm muss für $\tau_{\rm p} \lesssim 160$ ps die Ladungsträgerdiffusion berücksichtigt werden (siehe auch Bild 3.1). Außerdem kann bei Ladungsträgerdichten $n_{\rm fc} > 10^{20}$ cm⁻³, wie sie typischerweise bei der Laserbestrahlung erzeugt werden, nicht mehr von einem konstanten Diffusionskoeffizienten ausgegangen werden. Vielmehr hängt der Diffusionskoeffizient sowohl von der Elektronen- und Löchertemperatur $T_{\rm e} = T_{\rm h}$ als auch von den Mobilitäten $\mu_{\rm e}$ und $\mu_{\rm h}$ ab [47]. Wie sich die Ladungsträgerdichte im Interaktionsvolumen während der Laserbestrahlung verändert, wird in Abschnitt 3.1.3 diskutiert.

3.1.3 Änderung der freien Ladungsträgerdichte während der Laserbestrahlung

Bei der Laserbestrahlung von Silizium stellt sich bereits innerhalb der ersten Nanosekunde ein Gleichgewicht aus Erzeugung, Rekombination und Diffusion von freien Ladungsträgern ein. Dies liegt daran, dass bei hohen Ladungsträgerdichten die Ladungsträgerlebensdauer durch die Auger-Rekombination innerhalb weniger Pikosekunden sättigt (vgl. Abschnitt 3.1.1) [50]. Außerdem liegt die Diffusionszeit der freien Ladungsträger ebenfalls im Pikosekundenbereich (vgl. Abschnitt 3.1.2) [47].

In Bild 3.1 ist dargestellt, wie sich die diskutierten Beiträge auf die freie Ladungsträgerdichte im Interaktionsvolumen (am Beispiel eines Laserpulses mit $\tau_p = 20$ ns, einer Wellenlänge von $\lambda = 532$ nm und einer Intensität von $I_0 = 80$ MW/cm²) auswirken. Für die Berechnungen ist eine Standardbasisdotierung von $n = 3 \times 10^{15}$ cm⁻³ [10] angenommen.



Bild 3.1: Entwicklung der freien Ladungsträgerdichte im Interaktionsvolumen während der Laserbestrahlung mit einem $\tau_p = 20$ ns Laserpuls ($\lambda = 532$ nm) der Intensität $I_0 = 80$ MW/cm². Unter Berücksichtigung der Auger-Rekombination und Ladungsträgerdiffusion nimmt die freie Ladungsträgerdichte nach ca. 200 ps einen konstanten Wert von $n_{\rm fc} = n_{\rm G} - n_{\rm Aug} - n_{\rm Diff} \approx 1.3 \times 10^{20}$ cm⁻³ an.

Würden keine Verlustmechanismen (Rekombination oder Diffusion) existieren, würde die erzeugte freie Ladungsträgerdichte $n_{\rm G}$ während der Bestrahlungsdauer linear ansteigen (gepunktete Kurve). Berücksichtigt man jedoch die Auger-Rekombination

mit dem Rekombinationskoeffizienten $C_{\text{Auger}} = C_{\text{n}} + C_{\text{p}} = 3.79 \times 10^{-31} \text{ cm}^{-6} \text{s}^{-1}$ (vgl. Abschnitt 3.1.1), reduziert sich die freie Ladungsträgerdichte auf $n_{\text{fc}} = n_{\text{G}} - n_{\text{Aug}} \approx 1.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (gestrichelte Kurve).

Diejenigen Ladungsträger, welche nicht rekombinieren, diffundieren mit der Diffusionsrate R_{Diff} aus Gleichung (3.7) unter Annahme eines konstanten Diffusionskoeffizienten $D_{\text{amb}} = 100 \text{ cm}^2/\text{s}$ aus dem Interaktionsvolumen heraus. Der Sättigungswert der freien Ladungsträgerdichte ergibt sich somit zu

$$n_{\rm fc} = n_{\rm G} - n_{\rm Aug} - n_{\rm Diff}.$$
(3.8)

Aus den Betrachtungen folgt, dass die freie Ladungsträgerdichte ca. 200 ps nach Beginn des Laserpulses bei einem Wert von $n_{\rm fc} = n_{\rm G} - n_{\rm Aug} - n_{\rm Diff} \approx 1.3 \times 10^{20}$ cm⁻³ (durchgezogene Kurve in Bild 3.1) sättigt. Der Sättigungswert der freien Ladungsträgerdichte steigt mit zunehmender Bestrahlungsintensität an. Außerdem wird der Gleichgewichtszustand im Ladungsträgersystem mit Zunahme der Intensität der einfallenden Strahlung früher erreicht. Wie in Bild 2.5 dargestellt, wirkt sich bei $\lambda = 532$ nm eine Ladungsträgerdichte in der Höhe von $n_{\rm fc} \approx 10^{20}$ cm⁻³ nur minimal auf den Absorptionskoeffizienten aus. Die Abweichung im Vergleich zu dem von Green bestimmten Wert von $\alpha_0 \approx 8.8 \times 10^3$ cm⁻¹ [26] beträgt weniger als 1.5 %. Die Reflektivität bleibt, wie in Bild 2.6 veranschaulicht, praktisch unverändert bei $R \approx 37.4$ % [26].

Folglich kann bei der Beschreibung der Laser-Halbleiter-Wechselwirkung mit Laserpulsen im Nanosekundenbereich bei $\lambda = 532$ nm die Auswirkung der Ladungsträgererzeugung, -rekombination und -diffusion auf die optischen Eigenschaften (Absorption und Reflexion) vernachlässigt werden. Hingegen muss bei Pulsdauern $\tau_p < 6$ ps die Änderung der freien Ladungsträgerdichte aufgrund der Auger-Rekombination auch während der Pulsdauer beachtet werden. In diesem Fall ändern sich die optischen Eigenschaften während der Laserbestrahlung (vgl. Abschnitt 2.2.2), was bei Überlegungen zu den Wechselwirkungsmechanismen berücksichtigt werden muss.

3.2 Energieübertrag an das Festkörpergitter

Aufbauend auf den vorigen Abschnitten wird im Folgenden der laserinduzierte Temperaturanstieg in der Laser-Halbleiter-Wechselwirkungszone beschrieben. Die Energie aus dem Ladungsträgersystem wird durch Elektron-Phonon-Streuung oder Phononemission an das Festkörpergitter übertragen [62]. Typische Stoßzeiten zwischen Elektronen und Phononen betragen einige hundert Femtosekunden. Zum vollständigen Übertrag der Energie eines angeregten Elektrons ans Gittersystem werden jedoch mehrere Stoß- bzw. Phononenemissionsvorgänge benötigt [63]. Der Energieübertrag an das Festkörpergitter - die sogenannte Elektron-Phonon-Relaxation - findet somit auf der Pikosekunden-Zeitskala statt [50]. Damit ist die Elektron-Phonon-Relaxationszeit τ_{ep} größer als die Relaxationszeit im Elektronensystem, welche typischerweise nur wenige Femtosekunden beträgt [50, 53]. Die Photonenabsorption und die nachfolgenden Prozesse der Thermalisierung sind mit ihren charakteristischen Zeiten in Bild 3.2 zusammengefasst.



Bild 3.2: Darstellung der Zeiten, auf denen die Absorption, die Erzeugung freier Ladungsträger, die Thermalisierung der Ladungsträger, die Rekombination und die Wärmeleitung bzw. der Beginn der Schmelzphase stattfinden. Die Darstellung ist an [63] angelehnt.

Zur makroskopischen Beschreibung des laserinduzierten Temperaturanstiegs kann auf die Betrachtung der detaillierten Relaxationsmechanismen verzichtet werden [64, 65]. Baeri *et al.* argumentieren, dass es ausreicht den Temperaturgradienten zwischen der Laser-Halbleiter-Wechselwirkungszone und ihrer Umgebung zu betrachten, sofern folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

- 1.) Die laterale Ausdehnung der bestrahlten Fläche ist viel größer als die thermische Eindringtiefe l_{th} .
- Der Laserstrahl weist eine homogene Intensitätsverteilung senkrecht zur Strahlachse auf.
- Der Anteil der Absorption durch freie Ladungsträger ist vernachlässigbar klein gegenüber der Absorption durch Bandübergänge.
- 4.) Die Laserpulsdauer ist größer als die Lebensdauer der Ladungsträger.

Dass diese Voraussetzungen bei den Experimenten, welche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt worden sind, erfüllt sind, wird im Folgenden dargestellt. Der Radius ω_0 der Strahltaille des Bearbeitungslasers PyroFlexTM beträgt laut den Charakterisierungen mittels MSM in Abschnitt 1.3.1 etwa 50 μ m. Die laterale Ausdehnung der bestrahlten Siliziumoberfläche ist damit bei einem $\tau_p = 20$ ns langen Laserpuls um circa zwei Größenordnungen größer als die thermische Eindringtiefe $l_{\rm th} = 2\sqrt{k \cdot \tau_p} \approx 2.7 \ \mu$ m (mit der Temperaturleitfähigkeit *k*). Somit ist Voraussetzung 1.) erfüllt. Voraussetzung 2.) ist bei entsprechender Justage und für Betrachtungen im Zentrum der Strahlachse ebenfalls erfüllt. In Abschnitt 3.1.3 wurde gezeigt, dass bei einem Laserpuls von $\tau_p = 20$ ns ($\lambda = 532$ nm und $I_0 = 80$ MW/cm²) die Änderung des Absorptionskoeffizienten aufgrund des Einflusses der freien Ladungsträger lediglich 1.5 % beträgt. Somit ist auch Voraussetzung 3.) erfüllt. Für Pulsdauern im Nanosekundenbereich ist außerdem Voraussetzung 4.) erfüllt.

Liegt die Pulsdauer im niedrigen Pikosekundenbereich und damit in derselben Größenordnung wie die Auger-Rekombination, so ist Bedingung 4.) nicht erfüllt (vgl. Diskussion in Abschnitt 3.1.3). Daher muss bei der Beschreibung der Laser-Material-Wechselwirkung für Pikosekunden-Laserpulse die Dynamik der freien Ladungsträger berücksichtigt werden [66].

Zur Beschreibung der Wechselwirkung von Nanosekunden-Pulsen mit dem Halbleiter kann jedoch auf die detaillierte Analyse der einzelnen Relaxationsmechanismen verzichtet werden. Es genügt also, wenn der Temperaturgradient zwischen der Laser-Material-Wechselwirkungszone und ihrer Umgebung betrachtet wird.

Der sich bei der Laserbearbeitung mit Nanosekunden-Pulsen ausbildende Temperaturgradient hat einen Wärmefluss \vec{j} aus dem betrachteten Volumen - im eindimensionalen Fall senkrecht zur Oberfläche - zur Folge. Zur mathematischen Beschreibung wird die Fourier Gleichung der Wärmeleitung

$$\vec{j} = -\lambda_{\rm th}(\vec{r})\nabla T \tag{3.9}$$

verwendet [62]. λ_{th} ist die Wärmeleitfähigkeit. Die Bedingung, dass eine Temperaturänderung des Interaktionsvolumens lediglich durch den Zu- oder Abfluss von Wärme stattfindet, wird durch die Kontinuitätsgleichung

$$\nabla \vec{j} = -c_{\rm p} \rho(\vec{r}) \frac{\partial T}{\partial t} \tag{3.10}$$

mit der spezifischen Wärmekapazität c_p bei konstantem Druck und der Dichte $\rho(\vec{r})$ ausgedrückt [62]. Daraus ergibt sich schließlich die Wärmeleitungsgleichung

$$\nabla k \nabla T - \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{c_{\rm p} \rho(\vec{r})} \cdot q(\vec{r}, t)$$
(3.11)

mit der Temperaturleitfähigkeit $k = \lambda_{\text{th}}/(c_p \rho(\vec{r}))$ und einem Quellterm $q(\vec{r},t)$. Dieser stellt während der Bestrahlungsdauer $(t < \tau_p)$ eine Wärmequelle bzw. während des Abkühlvorgangs $(t > \tau_p)$ eine Wärmesenke dar [25,67]. Der Quellterm

$$q(\vec{r},t) = \alpha_{\text{eff}} \cdot I(\vec{r},t) = \alpha_{\text{eff}} \cdot (1 - R(T)) \cdot I_0(t) \cdot e^{-\alpha_{\text{eff}} \cdot \vec{r}}$$
(3.12)

lässt sich mit Hilfe des Beer-Lambert'schen Gesetztes gemäß Gleichung (2.7) ausdrücken. R(T) ist hierbei die temperaturabhängige Reflektivität.

Für die nachfolgenden Betrachtungen ist die Reduktion von Gleichung (3.11) auf eine Dimension gerechtfertigt, da die bestrahlte Fläche (Strahltaillenradius > 30 μ m) viel größer ist als die thermische Eindringtiefe (l_{th} beträgt wenige μ m).

Für die Temperaturänderung im Zentrum gilt dann die 1D-Wärmeleitungsgleichung mit Quellterm q(z,t):

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{c_{\rm p} \rho} \cdot q(z, t). \tag{3.13}$$

Die Lösung der 1D-Wärmeleitungsgleichung für den Fall einer ruhenden Oberflächenwärmequelle, welche einen halbunendlichen Körper während der Pulsdauer τ_p mit räumlich und zeitlich konstanter Intensität (Rechteckpuls) bestrahlt, ist [67] entnommen. Der Temperaturverlauf im Zentrum der bestrahlten Fläche

$$T(z,t) = T_0 + \frac{(1-R(T)) \cdot I(z,t)}{\lambda_{\text{th}}} \left[\underbrace{l_{\text{th}} \cdot \text{ierfc}\left(\frac{z}{l_{\text{th}}}\right)}_{\text{Aufheizphase}} - \underbrace{l_{\text{th}}^* \cdot \text{ierfc}\left(\frac{z}{l_{\text{th}}^*}\right) \cdot \Theta(t-\tau_p)}_{\text{Abkühlphase}} \right]$$
(3.14)

setzt sich aus der Ausgangstemperatur T_0 und einem Ausdruck für die Aufheizphase sowie einem Ausdruck für die Abkühlphase zusammen. $\Theta(t - \tau_p)$ ist dabei die Heaviside-Sprungfunktion. Der Ausdruck für die thermische Eindringtiefe $l_{\text{th}} = 2\sqrt{k \cdot t}$ wird zur Beschreibung der Abkühlphase $(t > \tau_p)$ abgeändert zu $l_{\text{th}}^* = 2\sqrt{k \cdot (t - \tau_p)}$. ierfc(·) ist das Integral der komplementären Fehlerfunktion ierfc(x) = $\int_{\infty}^{\infty} \operatorname{erfc}(s) ds = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-x^2} - x[1 - \operatorname{erfc}(x)]$. Für den Fall der Bestrahlung mit konstanter Intensität I_0 folgt mit der Temperaturerhöhung $\Delta T(t)$ und ierfc $(0) = 1/\sqrt{\pi}$ aus Gleichung (3.14) der Ausdruck für die Oberflächentemperatur

$$T_{\rm surf}(t) = T(z=0,t) = T_0 + \Delta T(t) = T_0 + 2 \cdot \frac{(1-R(T)) \cdot I_0}{\lambda_{\rm th}} \cdot \sqrt{\frac{k \cdot t}{\pi}} \propto \sqrt{t}.$$
 (3.15)

Dabei ist allerdings zu beachten, dass sowohl die Wärmeleitfähigkeit λ_{th} als auch die spezifische Wärmekapazität c_p - und damit die Temperaturleitfähigkeit $k = \lambda_{th}/(c_p \rho(\vec{r}))$ - temperaturabhängig sind.



Bild 3.3: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit. Der aus GOLDSMITH, A.: Handbook of Thermophysical Properties of Solid Materials. Macmillan, 1961 stammende und in [65] abgebildete Zusammenhang wurde digitalisiert und in SI-Einheiten konvertiert.

Die Kurvenverläufe sind in Bild 3.3 dargestellt und zeigen die im Bereich bis ca. 750 K sehr starke Abhängigkeit der Größen $\lambda_{\rm th}$ und $c_{\rm p}$ bzw. k von der Temperatur. Dies führt dazu, dass die grafische Darstellung von $T_{surf}(t)$ durch den Verlauf von $\sqrt{k(T)}/\lambda_{\rm th}(T)$ dominiert wird und nicht das nach Gleichung (3.15) typisch erwartbare \sqrt{t} -Verhalten zeigt. So erklärt sich der vermeintlich lineare Anstieg von T_{surf} in Bild 3.4, welches die laserinduzierten Aufheiz- und Ab-

kühlphasen für Laserpulse mit $\lambda = 532$ nm und verschieden langen Pulsdauern zeigt. Zur Berücksichtigung dieser Temperaturabhängigkeiten bei der numerischen Berechnung von T_{surf}(t) wird die Bestrahlungsdauer t in *n* Segmente t₁ bis t_n = t unterteilt. Damit folgt aus Gleichung (3.15) ein interativer Ansatz für die Berechnung von

$$T_{\text{surf}}(t_{n}) = T_{0} + \Delta T(t_{n}) = T_{0} + 2 \cdot \frac{I_{\text{abs}}(t_{n-1})}{\lambda_{\text{th}}(T')} \cdot \sqrt{\frac{k(T')}{\pi} \cdot t_{n}},$$
(3.16)

wobei $T' = T_{surf}(t_{n-1})$ gilt. $I_{abs}(t_{n-1}) = (1 - R(T')) \cdot I_0$ entspricht hierbei der bis zum Zeitabschnitt n - 1 absorbierten Intensität.



Bild 3.4: Berechneter Verlauf der Temperatur im Zentrum einer laserbestrahten Siliziumoberfläche. Dem Temperaturverlauf liegt die Lösung der 1D-Wärmeleitungsgleichung (3.14) bzw. (3.16) zugrunde. Als Wärmequellen wurden Laserpulse mit verschieden langer Pulsdauer angenommen. Die Intensitäten dieser Laserpulse wurden so gewählt, dass am Ende der jeweiligen Aufheizphasen gerade die Schmelztemperatur $T_m = 1683$ K erreicht wird.

3.3 Laserinduzierte Temperaturerhöhung

Im vorigen Abschnitt wurden die Grundlagen für die analytische Beschreibung der Temperaturerhöhung ΔT in der Laser-Material-Wechselwirkungszone beschrieben. Im diesem Abschnitt werden Untersuchungen vorgestellt, mit deren Hilfe dieser laserinduzierte Temperaturanstieg experimentell erfasst werden kann. Hierbei wird die Tatsache genutzt, dass die Reflektivität der Siliziumoberfläche, wie in Abschnitt 2.1.1 diskutiert, mit der Temperatur ansteigt. Dieses Verhalten ermöglicht die Realisierung einer zeitaufgelösten Temperaturmessung für Laserfluenzen F unterhalb der Schmelzschwelle F_{th} (vgl. Abschnitt 3.3.3). Als *Schmelzschwelle* F_{th} wird im Sinne der vorliegenden Arbeit diejenige Schwellfluenz bezeichnet, bei welcher die Phasenumwandlung von fest nach flüssig gerade einsetzt.

Die Reflektivität der bestrahlten Fläche setzt sich während des Phasenwechsels aus einem Beitrag des noch festen und des bereits flüssigen Siliziums zusammen. Für Laserfluenzen größer als F_{th} nimmt der Beitrag des flüssigen Anteils so lange kontinuierlich zu, bis das gesamte Interaktionsvolumen verflüssigt ist und der Reflexionswert von flüssigem Silizium $R \approx 70\%$ (vgl. Abschnitt 2.1.2) erreicht ist [37, 38, 41].

Mit Hilfe dieser Materialeigenschaft kann die Schmelzschwelle und die Zeitspanne, während welcher das Silizium aufgrund der Laserbestrahlung im flüssigen Zustand vorliegt - im Folgenden *Schmelzdauer* t_m genannt - experimentell bestimmt werden (vgl. Abschnitt 4.3.2). Im nächsten Abschnitt wird der Versuchsaufbau, welcher eine Weiterentwicklung der aus der Literatur bekannten Anordnungen [39, 41, 68, 69] darstellt, beschrieben.

3.3.1 Versuchsaufbau zur zeitaufgelösten Reflexionsmessung

Der experimentelle Aufbau zur Realisierung der zeitaufgelösten Reflexionsmessung ist in Bild 3.5 skizziert und als Ausschnitt in Bild 3.6 gezeigt. Der Laserstrahl des Bearbeitungslasers PyroFlexTM 25-GR wird über Umlenkspiegel auf den Probenhalter mit der eingespannten Siliziumprobe ④ geführt und induziert die Reflektivitätsänderung. Die Brennweite der verwendeten Fokussierlinse⑤ beträgt f = 150 mm. Der Auftreffwinkel des fokussierten Laserstrahls ist um $\alpha \approx 30^{\circ}$ zur Normalen der Siliziumoberfläche geneigt. Der reflektierte Anteil der Laserstrahlung wird auf eine Strahlfalle⑥ geleitet.



Bild 3.5: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus. Die Funktinen der Kernelemente ①: cw-HeNe-Beobachtungslaser, ②: 50/50 Strahlteiler, ③: 20-fach Mikroskopobjektiv, ④: Siliziumprobe, ⑤: Fokussierlinse mit f=150 mm, ⑥: Strahlfalle, ⑦: Avalanche-Photodiode und ⑧: Photodiode sind im Text beschrieben.

Als Beobachtungslaser wird ein cw-HeNe-Laser (1) $(\lambda = 632.8 \text{ nm})$ mit P = 4 mW Ausgangsleistung verwendet. Der Beobachtungslaserstrahl wird über einen 50 / 50 Strahlteilerspiegel (2)ebenfalls auf die zu untersuchende Stelle auf der Siliziumprobe gelenkt. Ein long-distance-Mikroskopobjektiv mit zwanzigfacher Vergrößerung ③ wird als Fokussieroptik verwendet. Die Wahl und Anordnung der optischen Elemente gewährleistet, dass der Taillendurchmesser des Beobachtungslaserstrahls viel kleiner

ist als der Taillendurchmesser des Bearbeitungslaserstrahls, d. h. $2\omega_{0,\text{HeNe}} \ll 25 \ \mu\text{m}.$

Die Herausforderung im experimentellen Aufbau liegt in der symmetrischen Überlagerung beider Strahltaillen mit $\omega_{0,\text{HeNe}} \ll \omega_{0,\text{Pyro}}$ auf der Siliziumoberfläche.

50 % der reflektierten Strahlung des Beobachtungslasers wird durch den 50 / 50 Strahlteilerspiegel ② transmittiert und von einer Silizium-Avalanche-Diode mit 50 MHz Bandbreite ⑦



Bild 3.6: Photo des Messaufbaus zur Bestimmung der zeitaufgelösten Reflektivitätsänderung. Die HeNe-Laserstahlung ist zum besseren Verständnis mit einer Bildbearbeitungssoftware rot eingezeichnet. Die einzelnen Komponenten des Reflexionsaufbaus (1), (2), (3), (4), (5) und (6) werden im Text erklärt.

detektiert. Die aktive Detektionsfläche der Diode beträgt 0.79 mm² und weist bei der Beleuchtungswellenlänge von $\lambda = 632.8$ nm eine Empfindlichkeit von ca. 20 A/W auf [70]. Zum Schutz der Avalanche-Diode ist die Detektionsfläche mit einem Bandpassfilter für die Wellenlänge 632.8 nm versehen.

Um eine homogene Ausleuchtung der Detektionsfläche zu erreichen, ist zwischen Bandpassfilter und Detektionsfläche eine Streuscheibe mit feiner Körnung eingebracht. Das von der Avalanche-Diode registrierte Signal wird mit einem schnellen Oszilloskop mit 20 GS/s aufgezeichnet. Das Signal zur Auslösung der Messung stammt von einer zweiten Photodiode (8), welche im Strahlengang des Bearbeitungslasers angebracht ist. Der Abstand dieser Photodiode (8) zur Avalanche-Diode (7) beträgt ca. 2 m. Diese unterschiedlich langen Lichtlaufwege führen zu einer Signalverzögerung von $\Delta t \approx 6.4$ ns. Diese Signalverzögerung wurde in allen folgenden Darstellungen berücksichtigt und die Zeitnullpunkte entsprechend gegeneinander verschoben.

3.3.2 Kalibrierung des Spannungssignals auf die Reflektivität

Mit dem in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Aufbau kann der Reflexionsgrad einer Oberfläche in Abhängigkeit der Laserpulsintensität I_{Pyro} , der Pulsdauer τ_p und des zeitlichen Verlaufs der Intensität - im Folgenden *Pulsform* genannt - zeitaufgelöst aufgezeichnet werden. Um eine Aussage über die Reflektivität (dieser Abschnitt) oder die Probentemperatur (Abschnitt 3.3.3) treffen zu können, müssen zuerst die erhaltenen Spannungssignale U_{Oszi} kalibriert werden. Hierfür wird genutzt, dass das von der Avalanche-Diode ausgegebene Spannungssignal U_{Oszi} linear mit der auf die Diode einfallenden Intensität I_{refl} ansteigt [70]. Die Intensität der von der Siliziumoberfläche reflektivität der Siliziumoberfläche $R_{Si}(T(t))$ zu, so dass

$$U_{\text{Oszi}}(t) = \boldsymbol{\psi} \cdot \boldsymbol{I}_{\text{refl}}(t) + \boldsymbol{\zeta} = \boldsymbol{\psi} \cdot \boldsymbol{R}_{\text{Si}}(T(t)) \cdot \boldsymbol{I}_{HeNe} + \boldsymbol{\zeta}, \qquad (3.17)$$

wobei ψ ein Maß für die Ansprechempfindlichkeit der Photodiode ist und über ζ der Offset berücksichtigt wird. Die Reflektivität nimmt mit der Temperatur der Siliziumoberfläche - wie in Abschnitt 2.1.1 diskutiert - zu. Übersteigt die Oberflächentemperatur T_{surf} die Schmelztemperatur T_m , beträgt die Reflektivität des flüssigen Siliziums ca. 70 % (vgl. Abschnitt 2.1.2).

Bild 3.7 zeigt beispielhaft ein aufgezeichnetes Reflexionssignal. Das kleine, eingefügte Diagramm zeigt den normierten Intensitätsverlauf des verwendeten Laserpulses.

Bevor der Bearbeitungslaserpuls auf die Probe trifft (t < 0), registriert das Oszilloskop ein konstantes Spannungssignal von $U_{\text{Oszi},0} \approx 348 \pm 5 \text{ mV}$. Dieses Spannungsniveau entspricht der Reflektivität von Silizium bei Raumtemperatur und der Wellenlänge $\lambda_{\text{HeNe}} = 632.8$ nm. Laut Green liegt dieser Reflektivitätswert bei $R_{\text{Si,RT}} = 34.8$ % [26]. Schmilzt der Laserpuls die Siliziumoberfläche auf, so steigt das Diodenspannungssignal streng monoton an (Bereiche (B) und (C)) und behält den Plateauwert (D) zwischen ca. 150 ns und ca. 300 ns bei. Das Plateau weist einen Wert von $U_{\text{Oszi},1} \approx 820 \pm 2.5$ mV auf und entspricht der Reflektivität von flüssigem Silizium [27, 37, 42]. Diese beträgt für die HeNe-Wellenlänge $R_{\text{Si,lig}} = 71.2$ % [42] (vgl. Abschnitt 2.1.2).

Mit Hilfe dieser beiden Literaturwerte ($R_{Si,RT}$ und $R_{Si,liq}$) kann das gemessene Diodenspannungssignal U_{Oszi} auf die Reflektivität der Siliziumoberfläche R_{Si} kalibriert werden:

$$U_{\text{Oszi},0} = 348 \pm 5 \ mV \quad \hat{=} \quad R_{\text{Si},\text{RT}} = 34.8 \ \% \quad \text{bei T} = 293 \ \text{K},$$

$$U_{\text{Oszi},1} = 820 \pm 2.5 \ mV \quad \hat{=} \quad R_{\text{Si},\text{liq}} = 71.2 \ \% \quad \text{bei T} > 1683 \ \text{K}.$$
 (3.18)



Bild 3.7: Zeitaufgelöster Reflexionsgrad eines $\tau_p = 300$ ns Laserpulses mit einer Fluenz größer der Schmelzfluenz zur Kalibrierung der Spannungssignale auf die Reflektivität. In das Diagramm ist der normierte Intensitätsverlauf des zugehörigen Laserpulses oben rechts eingefügt. Die Reflektivität steigt von $R_{Si,RT} = 34.8$ % bei Raumtemperatur [26] auf $R_{Si,liq} = 71.2$ % im flüssigen Zustand [42] an. Die Bedeutung der Zeitabschnitte (A) - (F) ist im Text erläutert.

Zwischen den beiden Extrema $U_{\text{Oszi},0}$ und $U_{\text{Oszi},1}$ skaliert das Spannungssignal U_{Oszi} linear mit der einfallenden Intensität [70] und damit linear mit der Reflektivität der Siliziumoberfläche R_{Si} . Somit kann die Reflektivität der Siliziumoberfläche

$$R_{\rm Si}(t) = R_{\rm Si}(T(t)) = \frac{U_{\rm Oszi}(t) - \zeta}{\Psi \cdot I_{HeNe}}$$
(3.19)

mit den Parametern ψ und ζ zu jedem Zeitpunkt *t* während der Laserbestrahlung aus dem Spannungssignal $U_{\text{Oszi}}(t)$ berechnet werden. Die Werte für ψ (hier: 1354.3 mV/W) und ζ (hier: -123.5 mV) ergeben sich aus Punktproben bei $U_{\text{Oszi},0}$ und $U_{\text{Oszi},1}$.

3.3.3 Bestimmung der Reflektivität von festem Silizium bei T_m

Die Bestimmung der Reflektivität von festem Silizium am Schmelzpunkt T_m und die dafür notwendige Kalibrierung des gemessenen Spannungssignals U_{Oszi} auf die Siliziumoberflächentemperatur T_{surf} wird ebenfalls anhand des in Bild 3.7 zeitaufgelöst dargestellten Reflexionsgrads erklärt. Die Überlagerung der Strahltaillen des Beobachtungsund Bearbeitungslasers auf der Probenoberfläche und deren Relation zum Silizium-Schmelzebad sind in Bild 3.8 für die einzelnen Zeitabschnitte (A) - (F) skizziert.



Bild 3.8: Skizze der relativen Lage beider Laserstrahlen zueinander und zeitliche Entwicklung der Größe des Silizium-Schmelzebads. Die Bilder A - € illustrieren die sechs, in Bild 3.7 eingezeichneten Abschnitte im zeitlichen Verlauf des aufgezeichneten Diodenspannungssignals.

Bevor der Laserpuls auftrifft (t < 0) (Å), befindet sich die Probe bei Raumtemperatur $T_0 = 293$ K. Während der ersten 42.3 ns der Laserbestrahlung steigt $R_{Si}(t)$ laut Bild 3.7 linear von 34.8 % auf ca. 40 % an (hervorgehoben durch die gepunktete, waagrechte Linie (B)).

Der Aggregatzustand wechselt zuerst im Zentrum des Laser-Material-Interaktionsgebiets von fest nach flüssig. Das Schmelzebad vergrößert sich radial nach außen \mathbb{O} . Außerdem nimmt die Tiefe des Schmelzebads - im Folgenden *Schmelztiefe* d_m genannt von Werten unterhalb der effektiven Eindringtiefe l_{eff} auf $d_m > l_{eff}$ stetig zu. Solange der Durchmesser des Schmelzebades kleiner als der Taillendurchmesser des Beobachtungslaserstrahls ist und die Schmelztiefe d_m unterhalb der Eindringtiefe liegt ($d_m < l_{eff}$), setzt sich das Reflexionssignal aus einem Beitrag des noch festen und des bereits flüssigen Volumens zusammen. Übersteigen der Durchmesser des Schmelzebads schließlich den Taillendurchmesser des Beobachtungslaserstrahls und die Schmelztiefe die Eindringtiefe, dann wird das maximale Reflexionssignal \mathbb{O} der flüssigen Phase des Siliziums detektiert. Mit dem Ende des Laserpulses nimmt die detektierte Diodenspannung ab $t \approx 325$ ns innerhalb von ca. 100 ns wieder ab (E). Die Reflektivität der Siliziumoberfläche geht auf $R_{Si} \approx 40$ % zurück. Der anschließende Rückgang der Reflektivität auf den Ausgangswert (F) erfolgt durch Abkühlung der Siliziumoberfläche auf Raumtemperatur auf einer längeren Zeitskala. Die beiden Knicke im Reflexionssignal in Bild 3.7 nach 42.3 ns und 430.7 ns markieren folglich den Beginn bzw. das Ende der schmelzflüssigen Phase.

Bild 3.9 zeigt die vergrößerte Darstellung der ersten 100 ns des zeitaufgelösten Reflexionssignals aus Bild 3.7. Die gestrichelten Geraden nähern das Spannungssignal in den Bereichen (A) - (C) an. Der Knick im Reflexionssignal zwischen (A)(B) korrespondiert und mit dem Zeitpunkt, zu dem der Laserpuls auf die Siliziumoberfläche trifft. Der Knick zwischen (B) und C markiert denjenigen Zeitpunkt, zu dem die Siliziumoberflächen-



Bild 3.9: Darstellung der ersten 100 ns des Reflexionssignals aus Bild 3.7. Das Einsetzen der Schmelzphase beim Erreichen von $T_{\rm m} = 1683$ K ist durch die Änderung der Steigung des Diodenspannungssignals zwischen B und C charakterisiert.

temperatur im Zentrum des Interaktionsgebiets die Schmelztemperatur ($T_{\rm m}$ = 1683 K) erreicht und der Phasenwechsel einsetzt.

Die in Abschnitt 3.3.2 beschriebene Kalibrierung des Diodenspannungssignals auf die Reflektivität wurde für verschiedene Pulsdauern und Pulsenergien durchgeführt. Anschließend wurden jeweils die Schnittpunkte zwischen den Bereichen (B) und (C) bestimmt. Diese Schnittpunkte entsprechen dem Reflexionswert von festem Silizium bei Schmelztemperatur. Diese Reflexionswerte, wie sie sich aus mehreren Versuchsreihen ergeben, sind in Bild 3.10 dargestellt. Die damit experimentell ermittelte Reflektivität von monokristallinem Silizium bei $\lambda = 632.8$ nm am Schmelzpunkt T_m beträgt $R_{Si}(T_m) = 39.8 \% \pm 0.6 \%$. Dieser Wert hängt weder von der Laserpulsenergie noch von der Pulsdauer ab.



Bild 3.10: Reflektivität von festem Silizium am Schmelzpunkt $T_m = 1683$ K für verschiedene Pulsdauern als Funktion der Pulsenergie bei $\lambda = 632.8$ nm. Der Mittelwert der Datenpunkte liegt bei $R_{Si}(T_m) = 39.8 \% \pm 0.6 \%$. Der Wert für $R_{Si,RT} = 34.8 \%$ [26] ist bei $E_p = 0 \ \mu$ J eingezeichnet.

3.3.4 Zeitaufgelöste Messung des laserinduzierten Temperaturanstiegs

Wie Bild 3.9 zeigt, nimmt die Reflektivität während der Aufheizphase (B) (T < T_m) linear mit der Bestrahlungsdauer *t* zu. Die Bestrahlungsdauer *t* wird im Folgenden erneut in die Zeitabschnitte t_1 bis t_n , $t_n < \tau_p$ unterteilt. Der Kurvenverlauf im Bereich (B) lässt sich folglich durch die allgemeine Form einer Geradengleichung, hier

$$R_{\rm Si}(t_{\rm n}) = \vartheta \cdot t_{\rm n} + \chi, \qquad (3.20)$$

annähern. Die Parameter ϑ und χ ergeben sich aus den Regressionsanalysen der experimentell erfassten, zeitaufgelösten Reflexionssignale (vgl. rechte Ordinate in Bild 3.9). Wird der Ausdruck für die Oberflächentemperatur $T_{surf}(t_n) = T_0 + \Delta T(t_n)$ (Lösung der 1D-Wärmeleitungsgleichung gemäß Gleichung (3.16)) nach t_n aufgelöst und in Gleichung (3.20) eingesetzt, ergibt sich, dass

$$R_{\rm Si}(T_{\rm surf}(t_{\rm n})) = \vartheta \cdot \frac{\lambda_{\rm th}(T')^2 \cdot \pi}{4 \cdot k(T') \cdot I_{\rm abs}(t_{\rm n-1})^2} \cdot \left(\underbrace{T_{\rm surf}(t_{\rm n}) - T_0}_{\Delta T(t_{\rm n})}\right)^2 + \chi \tag{3.21}$$

für Temperaturen unterhalb $T_{\rm m}$ mit $\Delta T(t_{\rm n})^2$ skaliert, wobei T' dabei für die Oberflächentemperatur zum Zeitpunkt $t_{\rm n-1}$ steht. Der vermeintlich lineare Anstieg der Reflektivität mit der Oberflächentemperatur in Bild 3.11 lässt sich dadurch erklären, dass der Verlauf von $R_{\rm Si}(T)$ für $T_0 < T < T_{\rm m}$ durch den temperaturabhängigen Quotienten aus $\lambda_{\rm th}(T)^2/k(T)$ dominiert wird (vergleiche hierzu die Diskussion in Abschnitt 3.2 und den Kurvenverlauf in Bild 3.3).

In Bild 3.11 ist der temperaturabhängige Verlauf der Reflektivität von monokristallinem Silizium bei $\lambda = 632.8$ nm für $T_0 < T < T_m$ dargestellt. Der Kurvenverlauf ergibt sich als Mittelung über fünf Einzelreflektivitätsmessungen, für welche mit Hilfe des in den vorigen Abschnitten beschriebenen Vorgehens der Verlauf für $R_{Si}(T)$ bestimmt wurde. Die Standardabweichung betrug im betrachteten Temperaturintervall < 0.6 %. Zusätzlich zur $R_{Si}(T)$ -Kurve ist das Diodenspannungssignal $U_{Oszi}(t)$ am



Bild 3.11: Temperaturabhängige Reflektivität von monokristallinem Silizium für $\lambda = 632.8$ nm im Bereich $T_0 < T < T_m$ als gestrichelte Kurve. Auf der rechten Ordinatenachse ist das Diodenspannungssignal (Intervall) aus Bild 3.9) aufgetragen.

Die Datenpunkte (■) bzw. (•) illustrieren Ergebnisse von Ellipsometriemessungen, welche in Jellison und Modine [31] bzw. Vuye *et al.* [71] veröffentlicht sind.

Beispiel des Intervalls (B), also 0 ns < t < 42 ns, aus Bild 3.7 bzw. Bild 3.9 mit Bezug zur rechten Ordinatenache eingezeichnet. Bei den einzelnen Datenpunkten in Bild 3.11 handelt es sich um Ergebnisse von Ellipsometriemessungen, welche in Jellison und Modine [31] bzw. Vuye *et al.* [71] veröffentlicht sind.

Obwohl der Zusammenhang zwischen der Reflektivität und der Oberflächentemperatur nicht direkt gemessen, sondern lediglich aus den aufgezeichneten Spannungssignalen abgeleitet wurde, stimmt der so ermittelete Verlauf der $R_{Si}(T_{surf})$ -Kurve sehr gut mit den experimentellen Werten überein. Der Kurvenverlauf kann im Bereich $T_0 < T < T_m$ durch

$$R_{\rm Si}(T) = 6.409 \times 10^{-9} \cdot T^2 + 2.502 \times 10^{-5} \cdot T + 0.339 \tag{3.22}$$

mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0.9988$ angenähert werden.

Aus den hier vorgestellten Untersuchungen und Interpretationen wird die aus der Literatur bekannte, experimentelle Beschreibung des $R_{Si}(T)$ -Verlaufs um den Temperaturbereich zwischen 1000 K und $T_m = 1683$ K erweitert.

Aus der nach $\Delta T(t_n)$ aufgelösten Gleichung (3.21) ergibt sich zusammen mit Gleichung (3.17) der direkte Zusammenhang zwischen der laserinduzierten Temperaturerhöhung

$$\Delta T(t_{n}) = T_{\text{surf}}(t_{n}) - T_{0} = \frac{2 \cdot I_{abs}(t_{n-1})}{\lambda_{\text{th}}(T_{\text{surf}}(t_{n-1}))} \cdot \sqrt{\frac{k(T_{\text{surf}}(t_{n-1}))}{\pi \cdot \vartheta}} \cdot \sqrt{\frac{U_{\text{Oszi}}(t_{n}) - \zeta}{\psi \cdot I_{HeNe}}} - \chi \quad (3.23)$$

an der Siliziumoberfläche während der Laserbestrahlung für $T < T_m$ und dem gemessenen Diodenspannungssignal $U_{\text{Oszi}}(t_n)$.

Mit Hilfe des Messaufbaus (vgl. Abschnitt 3.3.1) wurde die Reflektivitätsänderung der Siliziumoberfläche während der Bestrahlung mit verschieden langen Laserpulsen ($\tau_p = 50$ ns, 100 ns, 200 ns, 300 ns und 500 ns) zeitaufgelöst erfasst. Die Laserintensität wurde so gewählt, dass eine minimal höhere Intensität zum Aufschmelzen der Siliziumoberfläche geführt hätte. Zur Umrechnung des aufgezeichneten Diodenspannungssignals $U_{\text{Oszi}}(t_n)$ in die Temperatur wurde Gleichung (3.23) mit den temperaturabhängigen Werten für λ_{th} und c_p bzw. k aus Bild 3.3 verwendet. Der Temperaturverlauf im Zentrum der laserbestrahlten Siliziumoberfläche ist in Bild 3.12 dargestellt.



Bild 3.12: Aus den experimentell erfassten Diodenspannungssignalen abgeleiteter, zeitaufgelöster Verlauf der Oberflächentemperatur im Zentrum des Laser-Silizium-Interaktionsgebiets im Temperaturbereich bis $T_m = 1683$ K bei Bestrahlung mit Laserpulsen verschiedener Dauer. Die Diodenspannungssignale wurden mittels Gleichung (3.23) in eine Temperatur umgerechnet.

Nach dem Ende des Laserpulses kühlt das Silizium auf einer längeren Zeitskala (einige μ s) wieder ab (vgl. auch Signalabschnitt (F) in Bild 3.7). Für das oben eingezeichnete Beispiel eines $\tau_p = 100$ ns Laserpulses beträgt die Oberflächentemperatur 1 μ s nach Bestrahlungsende noch immer ca. 400 K. Durch eine wiederholte Bestrahlung derselben Stelle, z. B. bei hohem Pulsüberlapp, kommt es somit zur Wärmeakkumulation im Substrat, welche ebenfalls vom Autor experimentell nachgewiesen wurde [72].

Die maximalen Abkühlraten dT/dt an der Siliziumoberfläche lassen sich aus Bild 3.12 bestimmen und sind in Bild 3.13 in Abhängigkeit der Pulsdauer aufgetragen. Der mathematische Zusammenhang zwischen der Pulsdauer und der maximalen Abkühlrate an der Siliziumoberfläche ergibt sich aus der Differentiation der Lösung der eindimensionalen Wärmeleitungsgleichung (3.15) nach der Zeit

$$\frac{T_{\text{surf}}(t)}{dt}\Big|_{t=\tau_{\text{p}}} \propto \frac{1}{\sqrt{t}}\Big|_{t=\tau_{\text{p}}}$$
(3.24)

und ist als gestrichelte Kurve in Bild 3.13 eingezeichnet.

Die maximalen Abkühlraten liegen im Bereich von 10^{11} K/s. Sie treten unmittelbar nach dem Ende des Laserpulses auf und nehmen mit zunehmender Pulsdauer τ_p ab.

Im Vorgriff auf Kapitel 4 sei an dieser Stelle der ähnliche funktionale Zusammenhang zwischen dem räumlichen Temperaturgradienten an der Phasengrenze flüssig - fest während des Wiedererstarrens von lasergeschmolzenem Silizium und der Laserpulsdauer erwähnt. Auch dieser Zusammenhang lässt sich durch den Funktionsverlauf $\propto 1/\sqrt{\tau_p}$



Bild 3.13: Maximale Abkühlraten dT/dt an der Oberfläche in Abhängigkeit der Pulsdauer.

annähern. Aus Gleichung (4.12) für die momentane Geschwindigkeit der Erstarrungsfront folgt unter Verwendung der Gleichungen (4.10) und (4.11) die Proportionalität $v_{\text{recr}}(t) \propto 1/\sqrt{\tau_p}$. Mit Hilfe von Gleichung (4.2) ergibt sich

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=z_1^+} \propto \frac{1}{\sqrt{\tau_p}}.$$
(3.25)

Die Laserpulsdauer bestimmt folglich sowohl die Abkühlrate der durch Laserstrahlung erwärmten Siliziumoberfläche als auch die räumliche Temperaturverteilung im lasergeschmolzenen Silizium während des Wiedererstarrens.

3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der laserinduzierte Temperaturanstieg theoretisch beschrieben, experimentell untersucht sowie sein Einfluss auf die Laser-Halbleiter-Wechselwirkung dargestellt.

Die durch die absorbierte Laserstrahlung im Halbleiter generierten freien Ladungsträger relaxieren in ihren jeweiligen Ladungsträgersystemen und rekombinieren. Die Ladungsträgerlebensdauer wird durch die Rekombinationsmechanismen (i) strahlende Rekombination, (ii) Auger-Rekombination und (iii) Shockley-Read-Hall (SRH)-Rekombination begrenzt. Die Ladungsträgerlebensdauer wird in Abschnitt 6.1.6 als Maß zur Charakterisierung der laserinduzierten Schädigung bei der Siliziumbearbeitung verwendet.

Während der Dauer der Laserbestrahlung wirkt vor allem die Auger-Rekombination der Erzeugung der freien Ladungsträger entgegen. Ein Gleichgewicht aus Ladungsträgererzeugung und -rekombination stellt sich innerhalb weniger hundert Pikosekunden ein (vgl. Bild 3.1). Daher kann von einer konstanten Ladungsträgerdichte ausgegangen werden, sofern Laserpulsdauern im Nanosekundenbereich oder länger verwendet werden. In diesem Fall ändern sich die effektiven optischen Eigenschaften des Siliziums während der Laserpulsdauer nicht und verhalten sich wie in den Bildern 2.5 und 2.6 dargestellt. Somit kann der Wärmetransport im Festkörper im Falle der Laserbearbeitung mit Pulsdauern im Nanosekundenbereich (oder länger) vereinfacht durch die 1D-Wärmeleitungsgleichung (3.11) beschrieben werden. Die Lösung der Wärmeleitungsgleichung impliziert, dass die Oberflächentemperatur T_{surf} während der Bestrahlung mit konstanter Intensität mit der Wurzel aus der Bestrahlungsdauer ansteigt. Dieser Anstieg wird jedoch durch den Quotienten aus den temperaturabhängigen Größen $\sqrt{k(T)}$ und $\lambda_{th}(T)$ dominiert, so dass T_{surf} eher linear mit der Bestrahlungsdauer t ansteigt. Der im Rahmen der Untersuchungen zu dieser Arbeit realisierte Reflexionsaufbau ermöglicht die zeitaufgelöste Bestimmung der Reflektivitätsänderung während des laserinduzierten Aufheiz- und Abkühlvorgangs. Die Kalibrierung des aufgezeichneten Messsignals mit den aus der Literatur bekannten Reflektivitäten $R_{\text{Si,RT}}$ und $R_{\text{Si,liq}}$ sowie die Reduktion der Betrachtung auf eine Dimension schafft die Voraussetzung dafür, dass der Messaufbau zur experimentellen Bestimmung der Oberflächentemperatur in der Bearbeitungszone während der Laserbestrahlung verwendet werden kann. Die Auswertung der durchgeführten Reflexionsmessungen ergab, dass der Wert der Reflektivität von monokristallinem Silizium am Schmelzpunkt $T_{\rm m} = 1683$ K für $\lambda = 632.8$ nm bei $R_{\rm Si}(T_{\rm m}) = 39.8 \% \pm 0.6 \%$ liegt. Der aus den zeitaufgelösten Reflexionsmessungen abgeleitete temperaturabhängige Verlauf der Reflektivität stimmt sehr gut mit den Literaturwerten überein.

Bild 3.12 stellt den zeitaufgelösten Verlauf der Oberflächentemperatur im Zentrum des Laser-Silizium-Interaktionsgebiets im durchgängigen Temperaturbereich von Raum- bis Schmelztemperatur für verschiedene Laserpulsdauern dar. Die in diesem Kapitel vorgestellten Experimente erfassen damit zum ersten Mal die gesamte Aufheiz- und Abkühlphase der Siliziumoberfläche während der Laserbestrahlung. Durch die Ableitung der lückenlosen Beschreibung von R(T), vor allem im Bereich 1000 K $< T < T_m$ (vgl. Gleichungen (3.21) und (3.22)), erweitern die durchgeführten Untersuchungen den aus der Literatur bekannten Temperaturbereich. In den bisherigen Publikationen wurden die Reflexionswerte für höhere Temperaturen lediglich für diskrete Temperaturwerte veröffentlicht [28–31, 34–37].

Aus den vorgestellten Messungen lässt sich darüber hinaus die maximale Abkühlrate an der Siliziumoberfläche in Abhängigkeit der verwendeten Pulsdauer bestimmen. Die maximalen Abkühlraten verhalten sich wie $1/\sqrt{\tau_p}$ und liegen im Bereich von 10^{11} K/s. Auf die Bedeutung der Abkühlraten und den sich daraus ergebenden Temperaturgradienten im lasergeschmolzenen Silizium wird bei der weiteren Analyse der Laser-Material-Wechselwirkungsmechanismen und der Betrachtung der laserinduzierten Defekte in den Abschnitten 4.1.1, 5.2.1 und 6.1 detaillierter eingegangen.

4 Schmelz-, Diffusions- und Erstarrungsvorgang

Um die Ursache-Wirkungs-Zusammenhänge bei der Laserbearbeitung von Silizium im Allgemeinen und der laserinduzierten Diffusion im Speziellen noch besser zu verstehen, wird in diesem Kapitel der Prozessablauf - bestehend aus der Aufschmelz-, Diffusionsund Erstarrungsphase - detailliert analysiert. Im ersten Schritt wird aufgezeigt, wie die Phasenumwandlung vom festen in den flüssigen Aggregatzustand mathematisch modelliert und simuliert werden kann. Dazu werden Gleichgewichts- und Nicht-Gleichgewichtsmodelle vorgestellt, mit deren Hilfe der Schmelzprozess beschrieben wird (Abschnitt 4.1). Einen großen Teil des Kapitels nimmt die Beschreibung der Prozesssimulation (Abschnitt 4.2) und deren Abgleich mit dem Experiment (Abschnitt 4.3) ein. Darauf aufbauend wird der laserinduzierte Schmelz- und Erstarrungsprozess modelliert (Abschnitt 4.4). Der zweite Teil des Kapitels beginnt in Abschnitt 4.5 mit der theoretischen Beschreibung der laserinduzierten Diffusion. Die Auswirkungen der Laserparameter auf das Dotierergebnis werden in Abschnitt 4.6 im Zusammenspiel mit weiteren Prozessparametern, wie zum Beispiel Umgebungsatmosphäre, Precursorkonzentration oder -dicke systematisch analysiert. Auf Basis dieser Analysen werden erstmals allgemeingültige Zusammenhänge für die Laserdotierung aus SiO₂:B-Precursorsystemen abgeleitet.

4.1 Schmelzen von Silizium

Nach Gleichung (2.14) nähern sich bei zunehmender Temperatur das Valenz- und Leitungsband einander an. Gleichzeitig nimmt die Dichte an intrinsischen Defekten, das sind zum Beispiel nicht abgesättigte Bindungszustände und Fehlstellen im Kristallgitter, zu. Vor dem Übertritt in die flüssige Phase ist das erhitzte Silizium an der Phasengrenze sehr defektreich [73–75]. Es werden Defektdichten in der Größenordnung von 10^{20} cm⁻³ erreicht [76]. Die Diamantgitterstruktur des festen Siliziums [62] löst sich beim Erreichen der Schmelztemperatur graduell auf. Die Phasenumwandlung läuft sowohl zeitlich wie auch räumlich in einem Übergangsbereich ab [66,77].

Zum Verständnis der Zusammenhänge bei der Laserbearbeitung ist es notwendig, die laserinduzierte Phasenumwandlung mathematisch zu beschreiben und physikalisch zu

interpretieren. Die Kenntnis über die Entstehung und Bewegung der Phasengrenze zwischen dem festen und flüssigen Gebiet ist dabei essentiell. Aufgrund der Phasenumwandlung und der starken Temperaturabhängigkeit der Materialparameter¹handelt es sich beim Schmelz- und Erstarrungsvorgang um eine nichtlineare Problemstellung, welche durch partielle Differentialgleichungssysteme beschrieben werden kann. In der Literatur werden verschiedene Ansätze zur Lösung dieser Differentialgleichungssysteme vorgeschlagen (siehe z. B. [43,66,78,79]). In der vorliegenden Dissertation sollen lediglich die grundlegenden Ideen und Ansätze der wichtigsten Modelle vorgestellt und diskutiert werden (Abschnitt 4.1.3). Dabei wird zwischen den Gleichgewichts- (Abschnitt 4.1.1) und Nicht-Gleichgewichts-Modellen (Abschnitt 4.1.2) unterschieden.

Die vorliegende Arbeit verfolgt das Ziel, die Zusammenhänge beim laserinduzierten Schmelz-, Diffusions- und Erstarrungsvorgang von Silizium so präzise, aber auch so einfach wie möglich zu beschrieben. Daher ist das Verständnis beider Modelltypen erforderlich (vgl. Abschnitt 4.1.3). Ergebnisgrößen, wie zum Beispiel Maximaltemperatur der Schmelze, Schmelzdauer oder Schmelztiefe lassen sich mit Hilfe der Gleichgewichtsmodelle (GGW) relativ einfach und in guter Übereinstimmung mit dem Experiment berechnen [66, 80] (vgl. Abschnitt 4.4).

Für die Erklärung der Defektbildung beim Wiedererstarren von flüssigem Silizium wird allerdings der Betrag der *Unterkühlung* ΔT benötigt. Diese wird durch die komplexeren Nicht-Gleichgewichts-Modelle eingeführt. Der Einfachheit halber wird daher wie folgt vorgegangen: Verwendung der einfacheren GGW-Modelle überall dort, wo die Rahmenbedingungen erfüllt sind; gezielte Nutzung der Nicht-Gleichgewichts-Ansätze überall dort, wo es für die Argumentation unabdingbar ist.

4.1.1 Gleichgewichtsmodelle

In der einfachsten Form des Gleichgewichtsmodells wird angenommen, dass zu jedem Zeitpunkt bei der Phasenumwandlung ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht an der Grenzschicht zwischen dem festen (Index *s* für *solid*) und flüssigen (Index *l* für *li-quid*) Gebiet existiert [43, 81]. Die beiden Aggregatzustände werden am Ort z_i durch eine scharf definierte Phasengrenze getrennt. Die Temperatur der Phasengrenze T_i ist zu jeder Zeit gleich der Umwandlungstemperatur T_c , welche wiederum der thermodynamischen Gleichgewichtstemperatur T_m des Schmelzpunkts entspricht ($T_i \equiv T_c = T_m$).

Eine Temperaturänderung am Ort z resultiert aus dem Zu- oder Abfluss von Wärme. Damit Wärme allerdings über einen ausgedehnten Bereich zu- oder abfließen kann, muss ein Temperaturgradient ($\partial T_c / \partial z \neq 0$) in diesem Bereich existieren.

¹Die Wärmeleitfähigkeit λ_{th} ändert sich beispielsweise zwischen Raum- und Schmelztemperatur um circa Faktor sechs und beträt im flüssigen Silizium $\approx 1000 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ (vgl. Bild 3.3) [65].

Die Wärmeleitungsgleichung (3.13) wird für die beiden Aggregatzustände aufgestellt. Die Oberflächentemperatur T_{surf} befindet sich vor der Laserbestrahlung im Gleichgewicht mit der Umgebung ($T_{surf} = T(z = 0, t \le 0) = T_0$). Die thermische Eindringtiefe ist im Vergleich zur Substratdicke *d* gering, so dass $T(d,t) = T_0$ gilt. Außerdem werden Verluste an der Oberfläche, wie zum Beispiel Abstrahlungsverluste, vernachlässigt. Die latente Schmelzwärme *L* wird über die Randbedingung

$$L\frac{\partial z}{\partial t} = k_{\rm s}\frac{\partial T}{\partial z}\Big|_{z \to z_{\rm i,s}} - k_{\rm l}\frac{\partial T}{\partial z}\Big|_{z \to z_{\rm i,l}}$$
(4.1)

berücksichtigt, wobei k_s und k_l die Temperaturleitfähigkeiten im festen bzw. flüssigen Aggregatzustand sind [43, 81]. Diese Randbedingung drückt aus, dass die bei der Bewegung der Phasenfront um dz während dt frei werdende latente Wärme durch Wärmeleitung abgeführt wird.

Kurz nach Ende des Laserpulses stellt sich im flüssigen Volumen in der Nähe der Phasengrenze aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit die Schmelztemperatur ($T_l = T_m$) ein, d. h. $\partial T / \partial z|_{z \to z_{i,l}} = 0$. Für $t > \tau_p$ folgt aus Gleichung (4.1), dass die bei der Erstarrung frei werdende Wärme und die Bewegung der Phasengrenze lediglich durch den Temperaturgradienten im erstarrten Gebiet ($\partial T / \partial z|_{z \to z_{i,r}}$) bestimmt werden:

$$L\frac{\partial z}{\partial t} = k_{s}\frac{\partial T}{\partial z}\Big|_{z \to z_{i,s}} - k_{l}\underbrace{\frac{\partial T}{\partial z}\Big|_{z \to z_{i,l}}}_{= 0}$$

$$\Leftrightarrow v(t) = \frac{\partial z}{\partial t} \cong \frac{k_{s}}{L} \cdot \frac{\partial T}{\partial z}\Big|_{z \to z_{i,s}}.$$
(4.2)

Dieses einfache Gleichgewichts-Modell schließt jedoch einen Wärmefluss über einen ausgedehnten Bereich mit selber Temperatur T_c aus. Folglich kann es nur angewendet werden, wenn die Phasengrenze scharf definiert wäre und die Phasenumwandlung nicht in einem Übergangsvolumen stattfinden würde.

Durch eine modifizierte Formulierung der Randbedingung lässt sich das Modell allerdings so anpassen, dass es die Realität besser nachbildet. Die im Rahmen der Dissertation von Andreas Fell [82] entstandende und in dieser Arbeit verwendete Simulationssoftware *LCPSim* (siehe Abschnitt 4.2) basiert auf einem solchen, modifizierten Gleichgewichtsmodell. Durch Verwendung eines Enthalpie-Ansatzes wird davon ausgegangen, dass die Enthalpiedichte und damit auch die Temperatur an den Grenzen des Phasenumwandlungsbereichs stetig sind. Dadurch wird die Koexistenz beider Aggregatzustände bei der Umwandlungstemperatur $T_c = T_i = T_m$ erlaubt. Die Enthalpie ändert sich am Phasenübergang um den Betrag der latenten Wärme, wodurch Wärmeleitung
über die Phasengrenze ermöglicht wird [83,84]. Die Enthalpie ist im festen ($T < T_m$) und flüssigen Gebiet ($T > T_m$) mit der Heaviside-Sprungfunktion $\Theta_{T_m}(T)$ definiert als [83]

$$H(T) = \int_0^T \rho(T) \cdot c_p(T) dT + \Theta(T - T_m) \cdot L.$$
(4.3)

Am Schmelzpunkt ($T = T_m$) gilt, dass

$$H_{\rm s} = \int_0^{T_{\rm m}} \rho(T) \cdot c_{\rm p}(T) dT$$

und (4.4)
$$= \int_0^{T_{\rm m}} \rho(T) \cdot c_{\rm p}(T) dT + I$$

$$H_{\rm l} = \int_0^{T_{\rm m}} \rho(T) \cdot c_{\rm p}(T) dT + L$$

wobei $H = H_s$ bedeutet, dass der gesamte Phasenumwandlungsbereich bei $T = T_m$ im festen Aggregatzustand vorliegt. Für $H = H_1$ liegt der gesamte Umwandlungsbereich bei $T = T_m$ im flüssigen Zustand vor. Die Enthalpie nimmt während des Phasenwechsels Werte zwischen $H_s < H < H_s + L = H_1$ an.

Die 1D-Wärmeleitungsgleichung 3.13 ändert sich in der Enthalpie-Schreibweise zu [83]

$$\frac{\partial H(T)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{\rm th}(T) \frac{\partial T}{\partial z} \right) + q(z, t, T). \tag{4.5}$$

Bild 4.1 zeigt den Zusammenhang zwischen Enthalpiedichte und Temperatur, wie er in LCPSim verwendet wird [82]. Für den Enthalpieverlauf für $T > T_{\rm vap}$ sind zwei Kurven eingezeichnet. Der senkrechte Kurvenverlauf entspricht der enthalpiebasierten Verdampfung. Bei allen, in der Arbeit vorgestellten Simulationen, wird jedoch das Hertz - Knudsen - Modell der Verdampfung (gestrichelte Kurve) verwendet (vgl. Abschnitt 4.2.1).



Bild 4.1: Der in *LCPSim* verwendete, temperaturabhängige Verlauf der Enthalpiedichte [82]. Über der Verdampfungstemperatur $T_{vap} = 3151$ K entspricht der vertikale Verlauf der enthalpiebasierten Verdampfung. Der gestrichelte Verlauf beschreibt die Verdampfung nach dem Hertz-Knudsen-Modell.

4.1.2 Nicht-Gleichgewichtsmodelle

Die laserinduzierte Phasenumwandlung wird durch sogenannte Nicht-Gleichgewichts-Modelle am präzisesten beschrieben [43, 77, 83, 85]. Diese Modelle gehen davon aus, dass die Phasenumwandlung (Aufschmelzen oder Erstarren) bei einer vom Schmelzpunkt abweichenden Umwandlungstemperatur T_c stattfindet, also $T_c \neq T_m$.

Das ist insbesondere bei der Phasenumwandlung durch Kurzpulslaserbearbeitung der Fall. Hier kann das Silizium bei Temperaturen T_i über der Gleichgewichts-Verdampfungstemperatur T_{vap} noch flüssig sein, also $\Delta T = T_c - T_m > 0$. In diesem Fall spricht man von "Überhitzung" der Schmelze [43, 80, 85]. Ebenso kann das lasergeschmolzene Silizium bei Temperaturen T_i unterhalb des Schmelzpunktes T_m noch nicht erstarrt sein, also $\Delta T = T_c - T_m < 0$. Hier spricht man von "Unterkühlung" der Schmelze [80, 86]. Im Folgenden werden zwei Modelle beschrieben, die diesen Sachverhalt berücksichtigen. Der Ausdruck für die Unterkühlung ΔT , welcher für die weitere Argumentation in dieser Arbeit benötigt wird, wird im nächsten Abschnitt abgeleitet.

4.1.2.1 interface-response-Funktion

Die Bewegung der Phasengrenze mit der Geschwindigkeit v - im Folgenden *Phasen-frontgeschwindigkeit* v_i genannt - spielt bei der Beschreibung des Schmelz- bzw. Erstarrungsvorgangs eine zentrale Rolle. Zwischen v_i und $\Delta T = T_i - T_m$ besteht ein nichtlinearer funktionaler Zusammenhang. Dieser Zusammenhang wird durch die sogenannte *interface-response* Funktion (IRF) allgemein beschrieben [43, 80, 83, 85, 87].

Die Gleichgewichtsrandbedingung (4.1) setzt voraus, dass die latente Wärme so schnell freigesetzt wird, dass die Phasenfrontgeschwindigkeit lediglich von der Rate abhängt, mit welcher die Wärme per Wärmeleitung abgeführt werden kann (vgl. Gleichung (4.2)). Im Gegensatz dazu setzt die *interface-response*-Funktion die Phasenfrontgeschwindigkeit mit der Temperatur (und nicht dem Temperaturgradienten) an der Phasengrenze in Beziehung. Allgemein resultieren daraus geringere Geschwindigkeiten der Erstarrungsfront [85, 87].

Die sogenannte Jackson-Chalmers *interface-response*-Funktion folgt aus der kinetischen Betrachtung des Kristallisationsvorgangs und beschreibt den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Phasengrenze und der Unterkühlung bzw. der Überhitzung der Schmelze für große Werte von ΔT [43, 80, 88]. Sie eignet sich also zur Beschreibung von Schmelz- und Kristallisationsvorgängen, welche außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts ablaufen [80, 85].

Die von Černý et al. verwendete Form der Jackson-Chalmers interface-response-Funktion lautet

$$v_{i}(T_{i}) = C \ e^{-\frac{U_{a}}{k_{B}T_{i}}} \left(1 - e^{-\frac{L_{a}}{k_{B}}\left(\frac{1}{T_{i}} - \frac{1}{T_{m}}\right)}\right), \tag{4.6}$$

wobei U_a diejenige Energie bezeichnet, welche zur Aufrechterhaltung der Bewegung der Siliziumatome in der Schmelze aufgebracht werden muss (Aktivierungsenergie). k_B ist die Boltzmann Kontante und L_a bezeichnet die latente Wärme pro Atom. Der Parameter C wird von den Autoren als Materialkonstante interpretiert [85].

In der Literatur wird oftmals eine linearisierte und damit einfachere Form dieser *interface-response*-Funktion, nämlich

$$v_{i}(T_{i}) = \beta \cdot \Delta T, \qquad (4.7)$$

verwendet [89, 90]. Für einen Überblick über den Stand der aktuellen Literatur und die experimentell bestimmten Koeffizienten β sei auf den *Anhang A* der im Rahmen dieser Dissertation betreuten Diplomarbeit von Dorothea Ledinek verwiesen [84].

Durch Auflösen der Gleichung (4.7) nach ΔT und den Literaturwerten für β lässt sich also der Wert der Unterkühlung aus der Phasenfrontgeschwindigkeit berechnen. Hierauf wird in Abschnitt 6.1.1 zur Erklärung der Defektbildung beim Wiedererstarren von flüssigem Silizium zurückgegriffen.

4.1.2.2 Kinetisches Modell

Eine weitere Verfeinerung der Beschreibung des Phasenumwandlungsprozesses stammt von Zhvavyi [77]. Die Erweiterung besteht in der detaillierteren Beschreibung des Nukleationsmechanismus beim Wiedererstarren und der Annahme, dass die Phasenumwandlung in einem Übergangsvolumen abläuft. Im Gegensatz zur bisherigen Beschreibung erlaubt das sogenannte Kinetische Modell (KM) die Koexistenz beider Aggregatzustände im Übergangsvolumen und bildet somit die Realität präziser ab [80]. Für eine ausführliche Darstellung dieses Modells sei auf die Literatur [77, 80] verwiesen.

4.1.3 Vergleich der Modelle (GGW, IRF und KM)

Černý *et al.* und Gatskevich *et al.* haben Ergebnisse von Prozesssimulationen, welche auf dem Gleichgewichtsmodell mit modifizierten Randbedingungen basieren (vgl. Abschnitt 4.1.1), mit Simulationsergebnissen der in Abschnitt 4.1.2 vorgestellten Nicht-Gleichgewichtsmodelle verglichen [80, 85]. Im Kontext der GGW-Modelle wurde die Unterkühlung aus der Phasenfrontgeschwindigkeit mit Hilfe von Gleichung (4.7) im



Bild 4.2: Oberflächentemperaturen und Unterkühlungen berechnet nach dem GGW-Modell und den Nicht-Gleichgewichtsmodellen basierend auf der *interface-response*-Funktion (IRF) und dem kinetischen Ansatz (KM). Die Modelle zeigen den größten Unterschied in der Bestimmung der Unterkühlung [80].



Bild 4.3: Schmelztiefen und Phasenfrontgeschwindigkeiten berechnet nach dem GGW-Modell und den Nicht-Gleichgewichtsmodellen IRF und KM aus [80]. Die Abweichungen des GGW-Modells im Vergleich zum kinetischen Modell sind für alle Simulationsergebnisse geringer als 20 %

"künstlich" Nachhinein berechnet. Hierfür wurde der experimentell ermittelte Wert für $\beta = 0.18$ m/s K⁻¹ aus [89] verwendet. Die Autoren simulierten und verglichen die Schmelzdauer, Schmelztiefe und die maximale Oberflächentemperatur sowie die Phasenfrontgeschwindigkeit bei der Bestrahlung mit einem Laserpuls mit $\tau_p = 70$ ns Pulsdauer und einer Fluenz von $F = 2 \text{ J/cm}^2$ (vgl. Abbildungen (4.2) und (4.3)) [80].

Aus dem GGW-Modell ergibt sich ein Wert für die maximale Unterkühlung von ca. $\Delta T = 20$ K bei einer maximalen Geschwindigkeit der Erstarrungsfront von ca. 3 m/s. Das auf der interfaceresponse-Funktion basierende Modell führt zu beinahe übereinstimmenden Werten der maximalen Oberflächentemperatur, Gesamtschmelzdauer. Schmelztiefe und der Phasenfrontgeschwindigkeit beim Erstarren. Die Unterkühlung ergibt sich jedoch zu ca. $\Delta T = 30$ K [80].

Das Kinetische Modell sagt einen beinahe konstanten Wert für die Unterkühlung voraus. Mit $\Delta T = 40$ K liefert es die beste Übereinstimmung mit den in der Literatur vorgestellten Experimenten [85].

Obwohl das Kinetische Modell den Aufschmelz- und Erstarrungsprozess detaillierter nachbildet, liefert selbst das Gleichgewichtsmodell mit modifizierten Randbedingungen eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Messungen [85]. In den Ergebnissen von [85] überschätzen die Simulationen basierend auf der *interface-response*-Funktion und dem GGW-Modell die Schmelzdauer um ca. 5 % sowie die Schmelztiefe um ca. 13 % im Vergleich zum Kinetischen Modell. Der Unterschied der Phasenfrontgeschwindigkeit nach dem GGW-Modell im Vergleich zum KM beträgt direkt zu Beginn der Abkühlung ca. 20 %. Der Wert der Phasenfrontgeschwindigkeit nähert sich jedoch im weiteren Verlauf auf ca. 3 % an den Wert des Kinetischen Modells an [85].

Vor diesem Hintergrund ist es gerechtfertigt, den laserinduzierten Schmelz- und Erstarrungsprozess durch das GGW-Modell, wie es auch von *LCPSim* verwendet wird, abzubilden (vgl. Abschnitt 4.2.1). Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die aus einer gemessenen Phasenfrontgeschwindigkeit mit Hilfe der nach ΔT aufgelösten Gleichung (4.7) ermittelten Werte für die Unterkühlung systematisch unterschätzt werden.

4.2 Simulation des Prozessablaufs

Die in der Arbeit vorgestellten Prozesssimulationen wurden mit dem auf MATLAB® basierenden Simulationsprogramm *LCPSim* erstellt. *LCPSim* ist im Rahmen der Dissertation von Andreas Fell [82] am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (ISE) entstanden. *LCPSim* wurde entwickelt, um das *laser chemical processing* (LCP) zur Dotierung von Solarzellen zu simulieren. Beim LCP-Ansatz wird der Laserstrahl in einen Flüssigkeitsstrahl eingekoppelt, über welchen die Dotierstoffe zugeführt werden. Da in der hier vorliegenden Arbeit allerdings eine trockene Dotierroute eingesetzt wurde, wurde hier in *LCPSim* nur die Laser-Halbleiter-Wechselwirkung ohne die Fluiddynamik aus dem LCP-Ansatz verwendet.

Die Ausgaberoutine der Simulationssoftware wurde im Rahmen der vom Autor betreuten Diplomarbeit von Ledinek derart angepasst, dass die Eingangsgrößen für die weiteren Auswertungen in Abschnitt 4.4 direkt ausgegeben werden können. Ebenso wurde die maximale Phasenfrontgeschwindigkeit als neue Ausgabegröße implementiert, um so ein tieferes Prozessverständnis erarbeiten zu können [84].

Bevor in Abschnitt 4.4 die Laser-Halbleiter-Wechselwirkungen mit Hilfe von *LCPSim*-Simulationen beschrieben werden, wird zunächst die Simulationsmethodik erläutert. Eine Interpretation der Simulationsergebnisse folgt dann in Abschnitt 4.2.2.

4.2.1 Beschreibung der LCPSim-Simulationsmethodik

Die Wechselwirkungszone im Substratmaterial wird in Raum und Zeit diskretisiert. So kann an jedem Knotenpunkt des Gitters die Wärmeleitungsgleichung basierend auf dem Enthalpieansatz nach Gleichung (4.5) gelöst werden [82]. Der Temperatur-Enthalpie-Verlauf ist in Bild 4.1 dargestellt. Die partiellen Differentialgleichungen werden mittels der Finiten-Differenzen-Methode berechnet. Das Gitter passt sich in jedem Zeitschritt der Berechnung an die aktuelle Verteilung der Enthalpien, Wärmequellen und Dotierstoffkonzentrationen an, wobei der minimale und maximale Knotenabstand definiert werden kann. Die adaptive Diskretisierung ist so gewählt, dass die Anzahl der Knotenpunkte außerhalb der Interaktionszone geringer ist als im Aufheiz- bzw. Schmelzgebiet. Hierdurch verkürzt sich die Rechenzeit bei gleichbleibender Simulationsgenauigkeit.



Bild 4.4: Adaptive Diskretisierung der Laser-Material-Wechselwirkungszone und sich bewegende Wärmequelle im dreidimensionalen Lösungsraum. Entnommen aus [82].

Bild 4.4 zeigt eine beispielhafte Diskretisierung des dreidimensionalen Lösungsgebiets mit adaptiertem Gitter aus [82]. Ein 3D-Lösungsgebiet ist von Vorteil, wenn mehrere Laserpulse oder eine Relativbewegung von Strahlquelle und Substrat simuliert werden sollen. Die Zeitintegration zur Berechnung der Wärmeleitung ist über drei wählbare Varianten realisiert. Die ADE^2 -Methode hat sich als ein sehr schneller und stabiler Algorithmus erwiesen. Die Abwägung

zwischen Stabilität und Geschwindigkeit der Simulation kann durch den sogenannten ADE-Parameter getroffen werden (vgl. hierzu auch [82], Seite 36 ff.).

Der Reflexions- und Absorptionsgrad der Laserstrahlung werden unterhalb der Schmelztemperatur aus den temperaturabhängigen komplexen Brechungsindizes nach [31, 42] bestimmt (vgl. auch Abschnitte 2.1 und 2.2). Oberhalb der Schmelztemperatur werden die optischen Eigenschaften durch das Drude-Modell beschrieben (vgl. Abschnitt

²ADE ist die Abkürzung für alternating direction explicit.

2.1.2). Prinzipiell ist in *LCPSim* die Berücksichtigung von bis zu drei planar aufeinanderliegenden Schichten, bei welchen die optischen Eigenschaften frei definierbar sind, möglich. Dies erlaubt beispielsweise die Abbildung von Antireflexschichten oder Materialschichtstapeln.

Die Simulationsergebnisse weichen für verschiedene Einstellungen der Diskretisierung (maximaler Knotenabstand in x: 150 nm und z: 10 nm), Zeitintegration und optischer Modellierung bei Pulsenergien über der Schmelzschwelle um weniger als 1% voneinander ab [84]. Sollen allerdings geringe Schmelz- und Ablationstiefen aufgelöst werden, muss der minimale Gitterabstand wesentlich kleiner als die zu untersuchende Größe gewählt werden. Ist dies nicht der Fall, kann es zu Abweichungen von bis zu 30 % zwischen simulierten und experimentell bestimmten Werten kommen (vgl. Abschnitt 4.3). Eine Einschränkung der Simulation liegt darin, dass keine Schmelzebaddynamik, wie zum Beispiel Konvektion oder Schmelzeaustrieb, abgebildet werden können. Ein Gitterelement gilt in der Simulation als verdampft, wenn die Gleichgewichts-Verdampfungstemperatur erreicht und zusätzlich die latente Verdampfungswärme zugeführt wird. Ein solches Gitterelement wird im nächsten Zeitintervall nicht weiter berücksichtigt. Die Simulation ermittelt keine Partikelverteilung oder -bewegung in der Dampfphase. Somit können Phänomene, wie zum Beispiel Rekondensation oder auch die Störung der Laserstrahlung beim Durchgang durch eine Materialdampfwolke in der Simulation nicht nachgebildet werden.

Da bei hohen Intensitäten allerdings eine starke Überhitzung der Schmelze auftritt, unterscheidet sich die reale Verdampfungstemperatur von der Gleichgewichts-Verdampfungstemperatur T_{vap} . In *LCPSim* ist dies durch die Modellierung der Verdampfung durch das Hertz-Knudsen-Modell berücksichtigt. In diesem Modell wird die Verdampfungsrate in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur ermittelt. Die Verdampfung findet in das sogenannte Knudsen-Layer statt. Der Enthalpieverlauf im Falle der Hertz-Knudsen-Verdampfung ist als gestrichelte Kurve in Bild 4.1 eingezeichnet.

4.2.2 Interpretation der *LCPSim*-Simulationsergebnisse

In allen im Nachgang beschriebenen Simulationen wird ein zweidimensionaler, zylindersymmetrischer Lösungsraum sowie die Zeitintegration nach der ADE-Methode verwendet. Die Symmetrieachse liegt senkrecht zur Substratoberfläche im Zentrum des Laserstrahls. Als räumliche Intensitätsverteilung wurde ein Gauß'sches Strahlprofil verwendet, welches sehr gut mit dem gemessenen Strahlprofil des PyroFlex[™] übereinstimmt (siehe Tabelle 1.1 bzw. Bild 1.2 in Abschnitt 1.3.1). Die Pulsdauer und Intensität werden entweder direkt im Programm angegeben oder aus einer Datei eingelesen, welche jedem Zeitpunkt einen Intensitätswert zuordnet. Ledinek hat in ihrer Diplomarbeit gezeigt, dass die Simulationsergebnisse eines idealisierten rechteckigen Intensitätsverlaufs mit denen eines tatsächlich gemessenen Intensitätsverlaufs des PyroFlexTM bei gleicher Pulsenergie im Rahmen der erzielbaren Genauigkeiten übereinstimmen [84].

In Bild 4.5 sind die Simulationsergebnisse zweier $\tau_p = 20$ ns langen Rechteckpulse mit Gauß'scher Intensitätsverteilung dargestellt. Puls A (durchgezogene Kurven) weist eine Intensität von $I_A = 65$ MW/cm² auf und liegt unter der Ablationsschwelle von Silizium. Bei Puls B (gestrichelte Kurven) wurde die Intensität mit $I_B = 110$ MW/cm² vorgegeben.

Bild 4.5 a) zeigt den Verlauf der Oberflächentemperatur im Bestrahlungszentrum. Der Anstieg der Temperatur auf $T_{\rm m}$ erfolgt in den ersten 1.6 ns bzw. 3 ns. Puls A erreicht aufgrund der geringeren Intensität die Schmelztemperatur $T_{\rm m}$ später. Mit Überschreiten von $T_{\rm m}$ steigt die Schmelztiefe in Bild 4.5 b) an und erreicht ihr Maximum bei ca. 430 nm bzw. 915 nm.

Die Oberflächentemperatur überschreitet bei Puls B im Gegensatz zu Puls A die Gleichgewichts-Verdampfungstemperatur T_{vap} , so dass Ablation durch Verdampfung ins Knudsen-Layer stattfindet. Die Ablationstiefe d_{abl} ist als gepunktete Kurve für Puls B zusätzlich in Bild 4.5 b) eingezeichnet. Die Bewegung der Phasengrenze fest-flüssig ist ab dem Überschreiten der Schmelztemperatur in Bild 4.5 c) dargestellt. Eine positive Phasenfrontgeschwindigkeit bedeutet eine Bewegung in das Substrat hinein. Die Erstarrung wird durch eine negative Geschwindigkeit beschrieben. Die Unterkühlung wurde mit Hilfe der nach ΔT aufgelösten Gleichung (4.7) sowie $\beta = 0.18$ m/s K⁻¹ [89] bestimmt und ist auf der rechten Ordinatenachse dargestellt. Die Unterkühlung ist im Fall der geringeren Laserpulsintensität und der dadurch höheren Geschwindigkeit der Erstarrungsfront größer. Laut Diskussion in Abschnitt 4.1.3 wird die Höhe des Betrags der Unterkühlung allerdings um circa Faktor zwei unterschätzt.

In Bild 4.5 d) ist die Position der maximalen Schmelztiefe im Ortskoordinatensystem dargestellt. Zu beachten ist hierbei die unterschiedliche Skalierung der Abszissen- und Ordinatenachse, wodurch der Eindruck eines sehr tiefen Schmelzebads erzeugt wird.



Bild 4.5: Simulationsergebnisse zweier Laserpulse mit $\tau_{p,A} = \tau_{p,B} = 20$ ns Pulsdauer und konstantem Intensitätsverlauf bei $I_A = 65 \text{ MW/cm}^2$ (durchgezogene Linien) bzw. $I_B = 110 \text{ MW/cm}^2$ (gestrichelte Linien). Der Verlauf der Oberflächentemperatur ist in a) dargestellt. Die Bewegung der Phasenfront wird in Form der Position der Schmelztiefe in b) und als Phasenfrontgeschwindigkeit in c) dargestellt. In Diagramm c) ist zusätzlich die Unterkühlung der Schmelze auf der rechten Ordinatenachse aufgetragen. Die Ortsdarstellung des Schmelzebads ist in Diagramm d) eingezeichnet, wobei die unterschiedliche Skalierung der Abszissen- und Ordinatenachse zu beachten ist.

4.3 Verifikation der Simulation am Experiment

Zusätzlich zu den von Fell erfolgreich durchgeführten Verifikationen der Simulationsergebnisse am Experiment [82, 91, 92] wurden in der im Rahmen dieser Dissertation betreuten Diplomarbeit von Ledinek [84] die experimentell ermittelten Schwellfluenzen für die Pulsdauern $\tau_p = 20$ ns, 80 ns und 320 ns mit den Simulationsergebnissen verglichen. Dabei hat sich gezeigt, dass die simulierten Radien des Schmelzebads - im Folgenden Schmelzradien r_m genannt - nahe der Schmelzschwelle - und somit auch die Schmelzschwelle selbst - sehr stark von der Gitterdiskretisierung abhängen. Die Simulationsergebnisse und die experimentellen Werte weichen um bis zu 30 % voneinander ab, wenn die räumliche Diskretisierung zu groß gewählt wird. Daher wurde für alle nachfolgenden Simulationen die Mindesttiefe $d_{z,min}$, ab welcher ein Volumenelement als geschmolzen gewertet wird und sich somit der Schmelzradius um einen Knotenabstand in x-Richtung vergrößert, zu $d_{z,min} = 8$ nm gewählt. Dieser Wert entspricht der optischen Eindringtiefe der Laserstrahlung l_{eff} in flüssigem Silizium [27,42]. Unter diesen Voraussetzungen weichen die simulierten Werte ab.

Bei der simulatorischen Bestimmung der Schmelzschwelle wird lediglich ermittelt, ab welcher Pulsenergiedichte ein infinitesimal kleines Gebiet der Oberfläche aufschmilzt. Da die Simulationsergebnisse sowohl Ausgangspunkt der Prozessanalysen (vgl. Abschnitt 4.4) als auch Grundlage der Pulsformungsmethode (vgl. Abschnitte 5.2 ff.) sind, muss sichergestellt sein, dass die Simulationsergebnisse bestmöglich mit den experimentell erfassbaren Prozessergebnissen übereinstimmen. Daher werden die Simulationsergebnisse in Abschnitt 4.3.2 zusätzlich anhand der Prozessergebnisgröße *Schmelzdauer* verifiziert. Bei diesem Abgleich muss die Zeitspanne zwischen dem Eintritt der schmelzflüssigen Phase und dem Ende des Erstarrungsvorgangs in Simulation und Experiment übereinstimmen. Dazu muss die Temperatur im Interaktionsvolumen exakt berechnet sein, da die Schmelzdauer maßgeblich durch die Temperatur des geschmolzenen Volumens (definiert durch Schmelzradius und Schmelztiefe) bestimmt ist. Aus diesem Abgleich geht hervor, wie gut *LCPSim* zur simulatorischen Beschreibung des Prozessablaufs geeignet ist.

4.3.1 Methode zur experimentellen Ermittlung der Schmelzdauer

Der in Abschnitt 3.3.1 beschriebene Aufbau zur zeitaufgelösten Reflexionsmessung wurde verwendet, um die mit der Simulation ermittelten Schmelzdauern t_m experimentell zu überprüfen. Bild 4.6 zeigt vier Reflexionssignale (durchgezogene Kurven), welche während der Bestrahlung mit $\tau_p = 20$ ns langen Laserpulsen (gestrichelte Kurven) detektiert wurden. Die Reflexionskurven sind zur besseren Übersicht in der Darstellung vertikal voneinander getrennt. Dabei nehmen die Werte der in der Abbildung dargestellten Intensitätsverläufe von oben nach unten zu. Die zeitliche Abfolge zwischen Lasersignal und Reflexionssignal ist um die Lichtlaufzeit $\Delta t =$ 6.4 ns korrigiert (vgl. Abschnitt 3.3.1). Es ist zu erkennen, wie mit Zunahme der Intensität das Silizium früher zu schmelzen beginnt sowie die Schmelzdauer zunimmt. In Bild 4.7 ist das Reflexionssignal mit I =95 MW/cm² vergrößert dargestellt. Die gestrichelt eingezeichneten Geraden nähern die Signalverläufe an. Aus den Schnittpunkten der Geraden können der Beginn sowie das Ende der Existenz der flüssigen Phase abgelesen werden. Diese Differenz entspricht der Schmelzdauer $t_{\rm m}$.



Bild 4.6: Aufgenommene Reflexionssignale während des Schmelzvorgangs (durchgezogene Kurven) und der jeweils zugehörige Intensitätsverlauf des Laserpulses (gestrichelte Kurven). Die Intensität der $\tau_p = 20$ ns langen Laserpulse nimmt von oben nach unten zu.



Bild 4.7: Vergrößerte Darstellung des Reflexionssignals des τ_p = 20 ns langen Laserpulses mit *I* = 95.0 MW/cm² aus Bild 4.6. Aus den Schnittpunkten der gestrichelten Geraden lässt sich für das Einzelsignal die Schmelzdauer *t*_m ermitteln.

4.3.2 Vergleich zwischen gemessener und simulierter Schmelzdauer

Zum Abgleich mit den Simulationsergebnissen wurden in den zeitaufgelösten Reflexionsexperimenten sowohl die Intensität der Laserstrahlung als auch die Pulsdauer variiert. Von jedem Parameterpaar wurden mindestens 10 Einzelpulse ausgewertet. Die experimentell ermittelten Schmelzdauern sind für verschiedene Pulsdauern als Datenpunkte in Bild 4.8 eingezeichnet. Die Ergebnisse der Schmelzdauersimulationen sind als durchgezogene Kurven dargestellt. Während die in der Literatur beschriebenen zeitaufgelösten Reflexionsmessungen lediglich eine oder zwei Pulsdauern umfassen [28-31, 34–37], ist in Bild 4.8 erstmals der komplette Pulsdauerbereich zwischen $\tau_p = 10$ ns und $\tau_{\rm p}$ = 500 ns in Simulation und Experiment abgebildet. Darüber hinaus unterscheidet sich die vorgestellte Untersuchungsreihe von der Literatur [28-31,34-37] in der Verwendung einer einzelnen Strahlquelle. Dadurch sind die experimentellen Randbedingungen in der vorgestellten Versuchsreihe für alle Pulsdauer- und Intensitätsvariationen unverändert. Eine Fehlerquelle bei der experimentellen Bestimmung der Schmelzdauer liegt in der Ermittlung der lateralen Ausdehnung der bestrahlten Siliziumoberfläche. Vor jeder Messung muss der Bearbeitungslaserstrahl durch Einstellen des Auftreffwinkels zur symmetrischen Überlagerung mit dem Beobachtungslaserstrahl gebracht werden. Aufgrund dieser Justage können die Strahltaillenradien $\omega_{0,Pvro}$ auf der Probenoberfläche



Bild 4.8: Vergleich zwischen den simulierten Schmelzdauern (eingezeichnet als durchgezogene Linien) und den Ergebnissen der zeitaufgelösten Reflexionsmessung (eingezeichnet als einzelne Datenpunkte).

leicht von den im Vorfeld nach der Methode von Liu [93] experimentell bestimmten Strahltaillenradien abweichen. Diese Variation wurde mit $\pm 5 \%$ zu $\omega_0 = 55.1 \pm 2.76 \,\mu$ m abgeschätzt. Entsprechend ergeben sich die eingezeichneten horizontalen Fehlerbalken aus der Umrechnung von gemessener Pulsenergie E_p in Intensität *I*.

Es ist zu beachten, dass das sensitive Verhalten der Messergebnisse gegenüber einer leichten Dejustage von Bearbeitungs- und Detektionslaserstrahl in der Fehlerbetrachtung nicht berücksichtigt ist. Diese Dejustage würde dazu führen, dass die hier gezeigten Schmelzdauern zu kurz wären.

Die leichte Abweichung der experimentell ermittelten Schmelzdauern von den Simulationsergebnissen bei $\tau_p = 10$ ns kann an der Tatsache liegen, dass sich die Strahltaillenposition beim PyroFlexTM in Abhängigkeit der Pulsdauer verschiebt (vgl. Abschnitt 1.3.1). Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Schmelzdauerbestimmung für $\tau_p = 10$ ns in leicht defokussiertem Zustand durchgeführt wurde. Dadurch hätten sich für die eingestellten Intensitäten systematisch zu geringe Schmelzdauern ergeben.

Wie Bild 4.8 jedoch verdeutlicht, stimmt die Simulation mit den experimentell ermittelten Schmelzdauern für $\tau_p > 20$ ns im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut überein. Aufgrund dieser guten Übereinstimmung wird davon ausgegangen, dass sich die Simulationssoftware *LCPSim* auch zur systematischen Untersuchung der Fragestellung, welche Laserparameter sich in welcher Weise auf welche Größen bei der Bearbeitung von Silizium auswirken, eignet.

4.4 Prozessmodellierung

Für eine einfachere Interpretation der Wechselwirkungsmechanismen zwischen Laserstrahlung und Prozessergebnis werden im Folgenden die Simulationsergebnisse für einen einzelnen Laserpuls diskutiert. Die Diskussion beschränkt sich auf die wesentlichen Prozessgrößen: Oberflächentemperatur T_{surf} (Abschnitt 4.4.1), Schmelzdauer t_{m} (Abschnitt 4.4.2), Schmelztiefe d_{m} und Aufschmelzgeschwindigkeit (Abschnitt 4.4.3) sowie Geschwindigkeit der Erstarrungsfront v_{recr} (Abschnitt 4.4.4).

Ziel der folgenden Abschnitte ist es zu verstehen, wie und in welcher Weise die genannten Prozessgrößen von den Laserparametern, wie z. B. Pulsdauer, Fluenz oder Intensität, abhängen. Das hier erarbeitete Prozessverständnis zum Schmelz- und Erstarrungsvorgang wird in Abschnitt 4.5 um den Aspekt der Laserdiffusion erweitert.

Die Simulationen beziehen sich auf Laserpulse mit zeitlich konstantem Intensitätsverlauf während der Pulsdauer τ_p . Diese Art von Laserpulsen werden im Folgenden *Rechteckpulse* genannt. In allen Simulationen wurde $\lambda = 532$ nm als Wellenlänge gewählt.

4.4.1 Oberflächentemperatur

Die höchste Temperatur im Prozessablauf wird im Zentrum der bestrahlten Oberfläche am Ende des Rechteckpulses erreicht. Die Oberflächentemperatur T_{surf} nimmt während der Bestrahlung laut Gleichung (3.15) bei konstanten Materialparametern mit dem Produkt aus der effektiv absorbierten Intensität und der Wurzel aus der Pulsdauer zu:

$$T_{\rm surf} \propto I_{\rm eff} \cdot \sqrt{\tau_{\rm p}}.$$
 (4.8)



Bild 4.9: Oberflächentemperatur in Abhängigkeit der Pulsdauer τ_p und Fluenz F im Schmelzregime, d. h. $T_{surf} > T_m$). Die Datenpunkte (Rauten und Kreise) stellen die Schmelz- bzw. Ablationsschwellfluenzen (Fth bzw. Fth,abl) dar.

Verdampfungstemperatur veranschaulicht.

Die abgebildeten Datenpunkte stellen die berechneten Schmelzschwellfluenzen $F_{\rm th}$ (Rauten) bzw. die berechneten Ablationsschwellfluenzen $F_{th,abl}$ (Kreise) in Abhängigkeit der Pulsdauer dar. Bei diesen Grenzfluenzen handelt es sich um diejenigen Fluenzen, bei welchen das Material gerade aufschmilzt bzw. verdampft.

Im Vergleich zu kurzen Pulsdauern ($\tau_p < 100$ ns) ist das Prozessfenster des Schmelzregimes bei der Verwendung langer Pulsdauern ($\tau_p > 100$ ns) aufgrund der geringeren Maximalintensitäten um ein Vielfaches größer. D. h. wenn Ablation vermieden werden soll, sind längere Pulsdauern zu bevorzugen, da hier eine höhere Prozessstabilität erzielt werden kann.

Wie in Abschnitt 3.2 diskutiert, wird der tatsächliche Verlauf der $T_{\rm surf}(t)$ -Kurve allerdings durch die Temperaturabhängigkeiten der Wärmeleitfähigkeit λ_{th} und der Temperaturleitfähigkeit k sowie durch die Temperaturabhängigkeit der Reflektivität R(T) dominiert (vgl. z. B. Bild 3.12). In Bild 4.9 wird der Zusammenhang zwischen Fluenz und Pulsdauer mit

der Oberflächentemperatur im Temperaturbereich zwischen Schmelz- und

4.4.2 Schmelzdauer

Der Zusammenhang zwischen Schmelzdauer t_m und Intensität *I* in Abhängigkeit verschiedener Pulsdauern τ_p ist bereits aus Bild 4.8 bekannt. Das Prozessfenster für ablationsfreies Schmelzen erstreckt sich für lange Pulsdauern über einen größeren Fluenzbereich als bei kurzen Pulsdauern (siehe vorigen Abschnitt).

In Bild 4.10 ist die Abhängigkeit der Schmelzdauer t_m von der Fluenz F und Pulsdauer τ_p dargestellt.

Der beinahe senkrecht verlaufende Wertebereich verdeutlicht, dass die Schmelzdauer im Wesentlichen durch die in das Material eingebrachte Gesamtenergie E_{tot} bestimmt wird. Betrachtet man einen horizontalen Schnitt durch die Grafik (z. B. gestrichelte Linie für $\tau_p = 200$ ns in Bild 4.10), d. h. betrachtet man die



Bild 4.10: Schmelzdauer t_m in Abhängigkeit der Fluenz F und Pulsdauer τ_p . Die Schmelzdauer ist proportional zu $F^{5/3}$ und wird durch die ins Material eingebrachte Gesamtenergie bestimmt.

Zunahme der Schmelzdauer mit der Fluenz bei konstanter Pulsdauer τ_p , so stellt man fest, dass

$$t_{\rm m} \propto F^{5/3}$$
. (4.9)

Desweiteren sieht man in Bild 4.10, dass sich die Schmelzdauer bei konstanter Fluenz kaum mit der Pulsdauer ändert.

Unterhalb der Verdampfungsschwelle schmelzen kurze Pulse bei konstanter Pulsenergie das Material im Vergleich zu langen Pulsdauern schneller und tiefer auf. Dies wird durch den Verlauf der Schmelztiefe d_m in Bild 4.11 veranschaulicht.

Aufgrund der geringeren Intensität startet der laserinduzierte Schmelzvorgang bei langen Laserpulsen später. In Summe ergibt sich jedoch nahezu dieselbe Gesamtschmelzdauer wie bei kürzeren Pulsdauern derselben Pulsenergie.



Bild 4.11: Zeitlicher Verlauf der Schmelztiefe d_m bei konstanter Pulsenergie ($E_p = 10 \ \mu$ J) bzw. Fluenz ($F = 1.34 \ \text{J/cm}^2$) für verschiedene Pulsdauern.

4.4.3 Schmelztiefe und Geschwindigkeit der Schmelzfront

Die Schmelztiefe d_m nimmt während der Pulsdauer linear mit der eingestrahlten Fluenz zu. Der Zusammenhang zwischen Schmelztiefe und Fluenz ergibt sich laut Bäuerle [94] mit der Wärmediffusionslänge l_T zu

$$d_{\rm m} \cong \frac{l_T}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{F}{F_{\rm th}} - 1\right). \tag{4.10}$$

Die Wärmediffusionslänge

$$l_T \propto \sqrt{D^* \cdot \tau_{\rm p}} \tag{4.11}$$

berechnet sich aus der Wärmediffusionskonstanten D^* und gibt an, nach welchem Abstand von der Wärmequelle die Temperatur im Material auf 1/e gefallen ist. Aus den Gleichungen (4.10) und (4.11) folgt, dass d_m bei konstanter Fluenz mit $\sqrt{\tau_p}$ zunimmt. Das kleine Diagramm in Bild 4.12 zeigt, dass sich die Schmelzfront für höhere Intensitäten schneller ins Material hinein bewegt. Eine Erhöhung der Intensität führt bei konstantem τ_p zu einem tieferen Aufschmelzen des Materials. Außerdem verdeutlicht Bild 4.12, dass das Aufschmelzen auch nach dem Ende des Laserpulses aufgrund der im Schmelzebad gespeicherten Energie noch für eine gewisse Zeit andauert.



Bild 4.12: Zeitliche Entwicklung der Schmelztiefe für $\tau_p = 20$ ns und verschiedene Intensitäten. Höhere Intensitäten schmelzen das Material schneller auf (vgl. eingefügtes Diagramm).

In Bild 4.13 ist die zeitliche Entwicklung der Tiefe der Phasengrenze - kurz: Schmelztiefe dm für verschiedene Pulsdauern bei konstanter Intensität dargestellt. Die Geschwindigkeit der Schmelzfront ergibt sich aus der Steigung der $d_{\rm m}(t)$ -Kurve für t < $\tau_{\rm p}$. Eine längere Pulsdauer weist aufgrund derselben Intensität dieselbe Geschwindigkeit der Schmelzfront auf, führt aber zu einer längeren Schmelzdauer und einer



Bild 4.13: Zeitliche Entwicklung der Schmelztiefe für verschiedene Pulsdauern. Die Geschwindigkeiten der Schmelzfronten (Kurvensteigungen für t $< \tau_p$) sind aufgrund derselben Intensität identisch.

größeren Schmelztiefe. Die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront (analog: Steigung der $d_{\rm m}(t)$ -Kurve für t > $\tau_{\rm p}$) nimmt mit zunehmender Pulsdauer ab.



Bild 4.14: Schmelztiefe in Abhängigkeit der Pulsdauer für Rechteckpulse verschiedener Intensitäten. Der eingezeichnete Pfeil deutet die Abfolge der Intensitätswerte $I_1 = 5 \text{ MW/cm}^2$, $I_2 = 6 \text{ MW/cm}^2$, ..., $I_{14} = 120 \text{ MW/cm}^2$ an.

Dies ist an den flacher werdenden Kurven für t > τ_p in Bild 4.13 zu erkennen

In Bild 4.14 ist die Abhängigkeit der Schmelztiefe von der Pulsdauer für verschiedene Intensitäten aufgetragen. Auch hier ist das annähernd lineare Verhalten der Schmelztiefe in Abhängigkeit der Pulsdauer zu erkennen. Der Zusammenhang zwischen Dotiertiefe und Schmelztiefe wird in Abschnitt 4.5.2 erläutert.

4.4.4 Geschwindigkeit der Erstarrungsfront

In diesem Abschnitt werden die Auswirkungen einzelner Laserparameter auf die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront v_{recr} systematisch analysiert. Die momentane Geschwindigkeit der Erstarrungsfront

$$v_{\rm recr}(t) = \left. \frac{d}{dt} d_{\rm m}(t) \right|_{t > \tau_{\rm p}} \tag{4.12}$$

ergibt sich aus der zeitlichen Änderung der Position der Phasengrenze d_m für t > τ_p und ist in Bild 4.15 für verschiedene Pulsdauern dargestellt. Längere Pulsdauern führen bei konstanter Pulsenergie zu geringeren maximalen und durchschnittlichen Geschwindigkeiten der Erstarrungsfront (\hat{v}_{recr} bzw. \bar{v}_{recr}).

Bild 4.16 veranschaulicht die maximale Geschwindigkeit der Erstarrungsfront in Abhängigkeit der maximalen Schmelztiefe \hat{d}_m für verschiedene Pulsdauern. Wird die eingestrahlte Fluenz bei konstanter Pulsdauer erhöht, nimmt \hat{d}_m zu und \hat{v}_{recr} nimmt ab. Bei gegebener Schmelztiefe führen also kurze Pulsdauern zu höheren Geschwindigkeiten der Erstarrungsfront. Ebenso gilt, dass mit Zunahme der Schmelztiefe \hat{v}_{recr} abnimmt. Daraus folgt für die Prozessauslegung, wie sie in Kapitel 6 vorgeschlagen wird, dass wenn eine möglichst geringe Geschwindigkeit der Erstarrungsfront bei vorgegebener Schmelztiefe erzielt werden soll, möglichst lange Pulsdauern zu verwenden sind. Bei langen Pulsdauern (laut Bild 4.16 für $\tau_{\rm p} > 100 \text{ ns}$) ist die Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront für alle Schmelztiefen beinahe konstant.

Bei konstanter Pulsdauer nimmt \hat{v}_{recr} beinahe linear mit zunehmender Intensität ab. Das grau hinterlegte Gebiet in Bild 4.17 veranschaulicht den möglichen Wertebereich von \hat{v}_{recr} in Abhängigkeit der Intensität. Die obere Begrenzung der grauen Fläche entspricht der Schmelzschwelle, während die untere Begrenzung den Phasenübergang vom Schmelz- zum Ablations-



Bild 4.15: Geschwindigkeit der Phasengrenze für verschiedene Pulsdauern. Die Pulsenergie beträgt $E_p = 10 \ \mu$ J.



Bild 4.16: Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront für verschiedene Pulsdauern in Abhängigkeit der Schmelztiefe. Die Pulsenergie beträgt $E_p = 10 \ \mu$ J.

regime anzeigt. Aus den Gleichungen (4.10) und (4.11) folgt, dass die maximale Geschwindigkeit der Erstarrungsfront

$$\hat{v}_{\text{recr}} = \left. \frac{d}{dt} \hat{d}_{\text{m}}(t) \right|_{t > \tau_{\text{p}}} \propto \left. \frac{d}{dt} \sqrt{\frac{D^*}{\pi}} \left(\frac{F}{F_{\text{th}}} - 1 \right) \cdot \sqrt{t} \right|_{t > \tau_{\text{p}}} \propto \frac{1}{\sqrt{\tau_{\text{p}}}}$$
(4.13)



Bild 4.17: Im Schmelzregime erreichbare \hat{v}_{recr} in Abhängigkeit der Intensität und verschiedenen Pulsdauern. Es gilt $\hat{v}_{recr} \propto 1/\sqrt{\tau_p}$.

bei konstanter Fluenz bzw. Intensität wie $1/\sqrt{\tau_p}$ abnimmt. Bei konstanter Pulsdauer ergeben sich laut Bild 4.17 die höchsten Geschwindigkeiten der Erstarrungsfront bei den geringst möglichen Intensitäten. Dies sind Intensitäten bzw. Fluenzen knapp über der Schmelzschwelle. Die geringsten Phasenfrontgeschwindigkeiten können folglich mit langen Pulsdauern und hohen Intensitäten bzw. Fluenzen erzielt werden. Allerdings wird bei diesen Parameterkombinationen das Silizium sehr tief aufgeschmolzen (vgl. Bild 4.16).

4.5 Laserinduzierte Diffusion

Werden dem Halbleiter während des laserinduzierten Schmelzvorgangs zusätzlich Fremdatome - sogenannte Dotierstoffe - zugeführt, so spricht man von *Laserdotierung*. Die Bewegung und die daraus resultierende Verteilung des Dotierstoffs im Halbleiter werden durch die Diffusionsgleichung unter Berücksichtigung der Randbedingungen (siehe Abschnitt 4.5.1) beschrieben. Die mathematische Modellierung der Laserdiffusion bildet die Grundlage zur Erarbeitung des Prozessverständnisses und Interpretation der experimentellen Ergebnisse, welche in Abschnitt 4.6 vorgestellt werden. Verschiedene Prozessrouten des Laserdotierens werden dahingehend unterschieden, in welchem Aggregatzustand die Dotierstoffquelle - der sogenannte *Precursor* - vorliegt [95]. Befindet sich das Siliziumsubstrat während der Laserbestrahlung in einer mit Precursoratomen gesättigten Gasatmosphäre, d.h. wird der Dotierstoff über die Gasphase zugeführt, spricht man von *Gas Immersion Laser Doping* (GILD) [96–98]. Die Rate, mit welcher die Dotieratome in das Silizium eingebaut werden ist für Gasdrücke unterhalb 1 mbar konstant und steigt mit zunehmendem Druck an [97]. In der Beschreibung des GILD-Verfahrens kann der Precursor als unerschöpfliche Dotierstoffquelle angesehen werden.

Beim *Laser Chemical Processing* (LCP) wird der Precursor, wie in Abschnitt 4.2 geschildert, in einem Flüssigkeitsstrahl dem Interaktionsgebiet zugeführt [82,99,100]. Eine Variante der 'flüssigen Dotierroute' stammt von Stuck *et al.*. Die Autoren beschreiben die Laserdiffusion eines in organischer Lösung (Precursor) getauchten Substrats [101].

Die in der Photovoltaikindustrie am weitesten verbreitete Variante des Laserdotierens ist das Dotieren aus einem festen Precursor [10, 102–105]. Die Laserdotierung hat in den letzten Jahren durch die Entwicklung des sogenannten Selektiven Emitters an Bedeutung gewonnen. Ein guter Überblick über alternative und laserbasierte Herstellverfahren des Selektiven Emitters stammt von Hahn [106].

Beim Selektiven Emitter wird nach der Ofendiffusion zur Herstellung des p/n-Übergangs an den Stellen der späteren Fingermetallisierung die Dotierkonzentration lokal erhöht. In dem vom *ipv* Universität Stuttgart entwickelten Prozessfluss dient das im Diffusionsofen gebildete Phosphor- bzw. Borsilikatglas (PSG bzw. BSG) als Dotierstoffquelle [10, 107, 108]. Durch die Laserbestrahlung dieser Dotierstoffschicht und des darunter liegenden Siliziums treten Dotieratome aus der Schicht in das geschmolzene Silizium über. Durch die selektive Hochdotierung reduziert sich der Übergangswiderstand zwischen Emitter und Metallisierung und erlaubt so die Reduktion der Gesamtdotierkonzentration im Emitter. Köhler *et al.* haben eine Wirkungsgradsteigerung der Solarzelle durch Einführung eines laserdotierten Selektiven Emitters um ca. 0.5 % absolut gezeigt [109].

In der vorliegenden Arbeit wird eine abgewandelte, trockene Dotierroute vorgeschlagen und weiterentwickelt. Als Dotierquelle dient eine im $PECVD^3$ -Verfahren aufgebrachte borhaltige SiO_2 Precursorschicht, welche in Abschnitt 4.6 detaillierter beschrieben wird. Zuerst wird jedoch auf den Einbau von Fremdatomen in Silizium eingegangen.

 $^{^{3}}$ PECVD = plasma-enhanced chemical vapour deposition. Bei der plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung handelt es sich um eine Weiterentwicklung der chemischen Gasphasenabscheidung (*CVD*), bei welcher die Abscheidung aus einer, durch ein Plasma aktivierten Gasphase stattfindet [110]. Die mit dem PECVD-Verfahren hergestellten Precursorschichten werden in Abschnitt 4.6 detaillierter beschrieben.

4.5.1 Einbau von Fremdatomen

Der Diffusionskoeffizient D_1 von Fremdatomen in flüssigem Silizium liegt zwischen 1×10^{-4} cm²/s und 7×10^{-4} cm²/s [111–113]. Damit liegt D_1 circa zehn Größenordnungen über dem Diffusionskoeffizienten von Fremdatomen in festem Silizium [112, 114]. Folglich können beim Laserdotieren (Flüssigphasendiffusion) weit mehr Dotieratome als z. B. bei der Ofendiffusion (Festphasendiffusion) eingebaut werden.

Das Diffusions- und Einbauprinzip gilt nicht nur für die Dotieratome Bor (3 Valenzelektronen) und Phosphor (5 Valenzelektronen), sondern ebenso für alle anderen Fremdatome. Die Anzahl der Valenzelektronen bestimmt die Lage des gebildeten Energieniveaus und damit die Art der Dotierung (p- oder n-Typ).



Bild 4.18: Energetische Lage der durch Dotierung erzeugten Energieniveaus im Bänderschema nach [46]. Bei den Elementen Li, Sb, P, As und Bi handelt es sich um Donatoren, bei B, Al, Ga und In um Akzeptoren.

In Bild 4.18 ist der Abstand der Energieniveaus zur Leitungs- bzw. Valenzbandkante von dreibzw. fünfwertigen Dotieratomen veranschaulicht. Das Akzeptorniveau E_A der 3-wertigen Atome (neben B auch Al, Ga, In) liegt nahe an der Valenzbandkante EV (p-Leitung). Bei der n-Dotierung mit 5-wertigen Elementen (neben P auch As, Sb, Bi) bilden sich Donator - Energieniveaus E_D unterhalb der Leitungsbandkante $E_{\rm C}$ aus. Werden andere Fremd-

atome (z. B. C, O oder

Fe) in das Gitter eingebaut, bilden sich ebenfalls energetische Zustände in der Bandlücke aus, welche - wie bereits in Abschnitt 3.1.1 diskutiert - zur Rekombination beitragen. Im Fall von Bor als Dotierstoff erhöht sich das Löslichkeitslimit bei der Flüssigphasendiffusion von $\approx 10^{20}$ auf $\approx 2 \times 10^{21}$ cm⁻³ [43]. Die Atome werden allerdings auch auf Silizium-Zwischengitterplätzen eingebaut (man spricht von *solute trapping*). In diesem Fall tragen sie nicht zur elektrischen Leitung bei [43, 115]. Die Implementierung der Diffusion in *LCPSim* ist in Anhang 8.2 beschrieben.

4.5.2 Zusammenhang zwischen Schmelz- und Dotiertiefe

In allen, mit *LCPSim* für die vorliegende Arbeit durchgeführten Simulationen wurde ein konstanter Diffusionskoeffizient für Bor in der Flüssigphase von $D_1 = 3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ und das Löslichkeitslimit von $C_{l,L} = 2 \times 10^{21}$ Atome/cm³ verwendet. In der Simulation gilt ein Volumenelement als dotiert, wenn die Dotierkonzentration C_s den Wert von 10^{16} Atome/cm³ überschreitet. Der Abstand senkrecht zur Probenoberfläche, bei dem das korrespondierende Volumenelement gerade noch eine Konzentration von $C_s > 10^{16}$ cm⁻³ aufweist, wird im Folgenden als *Dotiertiefe* d_{dop} bezeichnet.

Die Dotiertiefe ergibt sich aus der Lösung von Gleichung (8.2) im geschmolzenen Gebiet unter den Randbedingungen nach Gleichung (8.5) (vgl. Anhang 8.2). Die Dotiertiefe ist gleich der Schmelztie-

fe, wenn sich die Phasenfront beim Aufschmelzen so langsam ins Material hinein bewegt, dass die Dotieratome folgen können und an der Phasengrenze "anstehen". In diesem Fall ist die Bewegung der Dotieratome durch die Geschwindigkeit der Schmelzfront limitiert. In diesem sogenannten schmelzlimitierten Regime gilt für die Dotiereffizienz $\eta \approx$ 100 % (vgl. Bild 4.19). η ist der Quotient aus do-



Bild 4.19: Dotiereffizienz η in Abhängigkeit der Fluenz für verschiedene Pulsdauern.

tiertem und geschmolzenen Volumen.

Bei kurzen Pulsdauern und hohen Fluenzen bewegt sich die Schmelzfront schneller ins Material hinein als ihr die Dotieratome folgen können. Entsprechend sind die erreichbaren Dotiertiefen durch den Diffusionskoeffizienten limitiert. In diesem sogenannten diffusionslimitierten Regime gilt $\eta < 100$ %. Der Übergang vom schmelz- ins diffusionslimitierte Regime ist bei $t \approx 40$ ns in Bild 4.20 eingekreist.

Die Dotieratome bewegen sich so lange weiter in das Material hinein, bis die Phasengrenze beim Erstarrungsvorgang umkehrt und die Dotieratome in der Tiefe einschließt. Dies wird durch das Abknicken und horizontale Weiterlaufen der Kurven in Bild 4.20



Bild 4.20: Mit *LCPSim* berechnete zeitliche Änderung der Schmelz- (gestrichelte Kurven) und Dotiertiefe (durchgezogene Kurven) für verschiedene Pulsdauern.



Bild 4.21: *LCPSim*-Simulation des Dotierprofils (Dotierkonzentration über -tiefe) in Abhängigkeit der Anzahl der Schmelzvorgänge. Mit zunehmender Anzahl der Schmelzzyklen nimmt das Dotierprofil eine Rechteckform an.

deutlich. Im Fall einer unerschöpflichen Dotierstoffquelle nimmt die Dotiertiefe mit $d_{dop} = k_{l,L} \cdot \sqrt{4D_l t}$ im flüssigen Volumen zu [43].

In Bild 4.21 ist die Dotierkonzentration über der -tiefe in Abhängigkeit der Aufschmelzzyklen bei Bestrahlung mit einem $\tau_{\rm p}$ = 20 ns langen Laserpuls dargestellt. Nach dem ersten Aufschmelzen beträgt die Dotiertiefe ca. 50 % der Schmelztiefe. Mit zunehmender Anzahl der Schmelzzyklen diffundieren die Dotieratome tiefer ins Material hinein, bis sie schließlich an der Schmelzgrenze anstehen. Das Dotierprofil nimmt eine Rechteckform an.

Der spezifische Widerstand und die genaue Dicke der Emitterschicht sind bei der Charakterisierung von Halbleitern schwer zu ermitteln. Daher wird zur Charakterisierung dünner, leitender Schichten mit der Dicke w der Flächenwiderstand oder auch Schichtwiderstand in der Einheit Ω/sq (sprich: "Ohm per square") verwendet (vgl. auch Abschnitt 4.6.2) [24]. Die Bezeichnung und die Einheit wurden von Berry *et al.* eingeführt [116]. Für eine homogen leitende Schicht ist $R_{\rm sh}$ definiert als der Quotient aus dem spezifischen Widerstand ρ und der Schichtdicke *w*. Allgemein ergibt sich

$$R_{\rm sh} = \int_0^w \frac{1}{\sigma(z)} dz = \int_0^w \frac{1}{q(\mu_e \cdot n_e + \mu_h \cdot n_h)} dz \tag{4.14}$$

aus dem Inversen des spezifischen Schichtleitwerts σ mit der Elementarladung q, den Elektron- bzw. Löchermobilitäten $\mu_{e/h}$ und den jeweiligen Ladungsträgerdichten $n_{e/h}$. Der Schichtwiderstand nimmt mit zunehmender Anzahl der elektrisch aktiven Dotieratome N_d mit $1/N_d$ ab [117]. 1 sq ist hierbei eine dimensionslose Zahl und entstammt der Überlegung, dass eine dünne, leitende Schicht mit z. B. $R_{sh} = 10 \Omega/sq$ einen Widerstand von 10 Ω aufweist, unabhängig von der Größe der Fläche.

Unter Annahme eines rechteckförmigen Dotierprofils ist in Bild 4.22 der Zusammenhang zwischen Schichtwiderstand, Dotierkonzentration und Dotiertiefe gezeigt. Die resultierenden Schichtwiderstände R_{sh} wurden in PC1D berechnet. Bei PC1D handelt es sich um eine frei verfügbare Software zur Modellierung der elektrischen Parameter einer Solarzelle [118]. Mit Hilfe von LCPSim und PCID lässt sich also aus den bekannten Laserparametern und gemesse-



Bild 4.22: Der mit *PC1D* errechnete Schichtwiderstand in Abhängigkeit der Dotierkonzentration und Dotiertiefe. Der Rechnung liegt die Annahme eines rechteckförmigen Dotierprofils zugrunde, wie es bei einer hohen Anzahl an Schmelzzyklen entsteht.

nen Schichtwiderständen die Dotiertiefe, und damit auch die Dotierkonzentration, berechnen.

Ein niederer Schichtwiderstandswert kann folglich laut Bild 4.22 auf zwei Arten erzielt werden. Entweder durch die Erhöhung der Dotierkonzentration, z. B. durch mehrmaliges Aufschmelzen unter Beibehaltung der Dotiertiefe (vgl. Bild 4.21) oder durch die Verwendung von Laserstrahlung mit höherer Intensität, welche die Schmelz- und damit auch die Dotiertiefe bei konstanter Dotierkonzentration vergrößert (vgl. Bild 4.12).

4.6 Laserdiffusion aus SiO₂:B-Precursorschichten

In den folgenden Abschnitten werden Ergebnisse aus experimentellen Untersuchungen vorgestellt, welche das Verständnis zur laserinduzierten Diffusion von Bor in Silizium weiter vertiefen. Hierzu wird insbesondere der Einfluss des Precursors auf das Dotierergebnis im Zusammenspiel mit weiteren Prozessparametern untersucht. Zu diesem Zweck wurden dünne, unter Diboran-Atmosphäre im PECVD-Verfahren abgeschiedene, borhaltige Siliziumdioxid (SiO₂:B) Precursorschichten hergestellt⁴. Die Verwendung eines solchen Precursorsystems ist von Vorteil, da es auf undotierte Wafer abgeschieden werden kann, ohne dass bereits während des Abscheidevorgangs eine Dotierung erzeugt wird. Somit kann jede messbare Dotierkonzentrationsänderung im Wafer auf die Laserprozessierung zurückgeführt werden.

Mit Hilfe von Precursor-Doppelschichtsystemen, bestehend aus jeweils zwei ca. 40 nm dicken SiO₂-Schichten, wobei nur eine der beiden Schichten Bor enthält, wird zuerst das Verhalten des Precursors während der Laserbestrahlung untersucht. In weiteren Untersuchungsreihen wurde z. B. die Umgebungsatmosphäre, aber auch die Konzentrationen des Dotierstoffs, kurz *Borkonzentrationen*, sowie die Dicke der SiO₂:B-Precursorschichten variiert. Bild 4.23 zeigt eine vereinfachte Darstellung der verwendeten Precursorschicht-Systeme. In Abschnitt 4.6.6 werden schließlich die Presursor-Wirkmechanismen zusammengefasst.



Symbolische Darstellung von $\begin{cases} \bullet SiO_2 \\ \bullet Bor \end{cases}$

Bild 4.23: Darstellung der in der Arbeit verwendeten Precursorvarianten. Im Doppelschichtsystem a) wird die SiO₂:B-Schicht von der undotierten Zwischenschicht vom Silizium getrennt, während sie in b) in direktem Kontakt mit dem Silizium steht. c) zeigt eine homogene SiO₂:B-Precursorschicht, welche in verschiedenen Schichtdicken und in verschiedenen Borkonzentrationen hergestellt wurde.

⁴Der Herstellungsprozess der Schichten und die Analyse der Schichtzusammensetzung mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ist in den Anhängen 8.3.1 und 8.3.2 beschrieben.

4.6.1 Verhalten des Precursors während der Laserdiffusion

In der verfügbaren Literatur zur Laserdiffusion finden sich nur wenige Aussagen über das Verhalten der Precursorschicht während des Laserdotiervorgangs. Dies liegt daran, dass eine in-situ-Charakterisierung der oft nur wenige Nanometer dicken Schicht während des Dotierprozesses mit den heute verfügbaren Methoden schwierig bis unmöglich ist. Außerdem ist der Rückschluss von den Festkörpereigenschaften des Precursormaterials auf die wenige Nanometer dicke Schicht fehlerbehaftet. Je nach verwendetem Precursortyp unterscheiden sich die etablierten Modellvorstellungen hinsichtlich des Precursorverhaltens. Im Falle von Silicatglas als Precursor (z. B. BSG oder PSG) geht die Literatur davon aus, dass der Precursor während der Laserbestrahlung in festem Zustand verbleibt und nur das darunterliegende Silizium schmilzt [10, 119, 120]. Für andere Precursorsysteme wird angenommen, dass der Precursor während der Bestrahlung aufschmilzt oder sich zersetzt und teilweise in die Schmelze einlegiert wird [121, 122]. Weitere Autoren gehen von einem teilweise bis vollständigen Verdampfen des Precursors und damit von einer Diffusion aus der Gasphase aus [112, 123].

Aufgrund der unterschiedlichen Untersuchungsziele und Rahmenbedingungen der in den Publikationen vorgestellten Experimente kann keine allgemeingültige Aussage zum Verhalten des Precursors während der Laserdiffusion abgeleitet werden. Vielmehr ist es wahrscheinlich, dass alle erwähnten Mechanismen in Kombination auftreten [10, 112, 124] und nur der Einfluss des einzelnen Mechanismus vom jeweiligen Precursortyp abhängt. So liegt beispielsweise der Verdampfungspunkt $T_{\text{vap},P} = 277 \,^{\circ}$ C von aufgesputtertem, elementarem Phosphor weit unterhalb der Schmelztemperatur von Silizium. Köhler und Eisele haben gezeigt, dass der Precursor im Vorlauf zum Schmelzebad durch die Flanken des Gauß'schen Strahlprofils bereits über $T_{\text{vap},P}$ erhitzt wird. Der Precursor verdampft und dient in Form eines Kondensats als Dotierstoffquelle [112].

Die für die vorliegende Dissertation angefertigten SiO₂:B-Precursorschichten erlauben jedoch Rückschlüsse auf das Verhalten dieses Precursors während der Laserdotierung. Speziell die Doppelschichten, deren XPS-Tiefenprofile⁵ in den Bildern 4.24 und 4.25 aufgetragen sind, eignen sich besonders für die Beantwortung dieser Fragestellung.

Bei *Precursor 01* befindet sich eine ca. 40 nm dicke undotierte SiO₂-Zwischenschicht in direktem Kontakt mit der Siliziumoberfläche. Die borhaltige Schicht ist auf dieser undotierten Zwischenschicht aufgebracht.

⁵XPS-Tiefenprofile kommen durch abwechselndes Abtragen der Probenoberfläche durch Beschuss mit Argon-Ionen ("Sputtern") und Analyse der Elementzusammensetzung der freigelegten Oberfläche zustande. Als Messergebnis erhält man die Elementzusammensetzung in Abhängigkeit der Sputterzeit *t* und damit der Tiefe *d*. Das Verfahren der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wird im Anhang 8.3.2 detaillierter beschrieben.



Bild 4.24: Auftragung der mit Hilfe von XPS bestimmten Elementzusammensetzung von *Precursor 01* über der Tiefe. Die borhaltige Schicht (schraffiert) wird durch eine ca. 40 nm dicke undotierte SiO₂-Zwischenschicht von der Siliziumoberfläche getrennt.



Bild 4.25: Auftragung der mit Hilfe von XPS bestimmten Elementzusammensetzung von *Precursor 02* über der Tiefe. Die borhaltige Schicht (schraffiert) ist in direktem Kontakt mit der Siliziumoberfläche und wird von einer undotierten SiO₂-Schicht abgedeckt.

Bei *Precursor 02* sind die Schichtstapel in umgekehrter Reihenfolge abgeschieden. Die ca. 40 nm dicke SiO₂:B-Schicht ist in direktem Kontakt mit dem Silizium und wird von einer undotierten SiO₂-Schicht bedeckt.

Beide Precursorsysteme wurden mehrmals mit der Laserfluenz von F = 0.46J/cm² bestrahlt. Um eine räumlich homogen bestrahlte Fläche zu erhalten, wurde ein Pulsüberlapp (PÜ) in horizontaler und vertikaler Richtung von 33 % verwendet.

Bilder 4.26 a) und c) zeigen die Abnahme der Borkonzentration im Precursor in Abhängigkeit der Aufschmelzzyklen von *Precursor 01* (in a) und *Precursor 02* (in c).

Die Bilder 4.26 b) und d) zeigen den jeweiligen noch im Precursor verbleibenden Boranteil in Abhängigkeit der Aufschmelzzyklen. Es ist zu beachten, dass die Precursoroberfläche nach jedem Schmelzzyklus rauer wird, wodurch der Fehler in der mittels XPS



Bild 4.26: XPS-Tiefenprofile (a) und (c) sowie Analysen des im Precursor verbleibenden Boranteils (b) und (d) der Precursordoppelschichten *Precursor 01* und *Precursor 02* in Abhängigkeit der laserinduzierten Aufschmelzzyklen. Bei der Laserbestrahlung wurde 20 ns lange Rechteckpulse mit einer Fluenz von F = 0.46 J/cm² verwendet. In horizontaler und vertikaler Richtung betrug der Pulsüberkapp 33 %.

bestimmten Elementzusammensetzung zunimmt. Spätestens nach 8 bzw. 10 Aufschmelzzyklen liegt die Oberflächenrauheit im Bereich der Messtiefe, weshalb die mittels XPS ermittelte Elementzusammensetzung für diese Zyklenzahlen unsicher ist. Dennoch ist festzustellen, dass in beiden Fällen (SiO₂:B in Kontakt mit der Umgebungsatmosphäre (Bild 4.26 a)) bzw. in direktem Kontakt mit der Siliziumoberfläche (Bild 4.26 c)) die Konzentrationsverteilung während der Laserdiffusion qualitativ erhalten bleibt. Das bedeutet, dass der Precursor auf der Siliziumoberfläche verbleibt und seinen Aggregatzustand beibehält.

Befindet sich die borhaltige SiO₂-Schicht in direktem Kontakt mit der Umgebungsatmosphäre, nimmt die Borkonzentration bereits nach dem ersten Aufschmelzzyklus um ca. 50 % ab. Die weitere Abnahme durch wiederholtes Aufschmelzen liegt im geringen Prozentbereich (vergleiche Bilder 4.26 a) und b)). Im Rahmen der Messgenauigkeit ist keine Diffusion in Richtung der undotierten Zwischenschicht zu erkennen. Die Konzentrationsabnahme ist in diesem Fall durch ein Abdampfen (Übertritt der Boratome in die Atmosphäre) zu erklären. Der Einfluss der Umgebungsatmosphäre auf die Dotierung wird in Abschnitt 4.6.4 beschrieben.

Befindet sich die borhaltige Precursorschicht jedoch in direktem Kontakt mit der Siliziumoberfläche, ist die Konzentrationsabnahme pro laserinduziertem Aufschmelzzyklus im Vergleich zum vorigen Fall weitaus geringer. Nach fünf Aufschmelzzyklen beträgt die Borkonzentration im Precursor noch ca. 80 % der Ausgangskonzentration. Der gleichmäßige Rückgang der Borkonzentration in der Mitte der jeweiligen SiO₂:B-Schicht deuted darauf hin, dass Bor innerhalb des SiO₂:B-Precursors diffundiert.

Bild 4.26 c) zeigt keinen messbaren Übertritt der Boratome aus der SiO₂:B-Schicht in die undotierte Deckschicht. Daraus kann geschlossen werden, dass der Diffusionskoeffizient von Bor in flüssigem Silizium weit über dem Diffusionskoeffizienten von Bor in SiO₂ liegen muss. Die Konzentrationsabnahme einer mit einer SiO₂ bedeckten Precursorschicht ist also allein durch die Eindiffusion der Precursoratome ins Silizium zu erklären. Diese Erklärung wird durch die in Abschnitt 4.6.5.1 dargestellten Schichtwiderstands- und Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS⁶) Messungen gestützt.

Für den in der Arbeit verwendeten Precursortyp kann aus der qualitativen Form der Konzentrationsverteilung über die Tiefe nach den Bildern 4.26 a) und c) zusammengefasst werden, dass

- dieser Precursortyp bei den eingesetzten Laserpulsen während der Laserdotierung auf dem Substrat bleibt (und nicht ablatiert wird),
- 2. sich dieser Precursortyp nicht verflüssigt sondern seinen festen Zustand beibehält,
- 3. eine Diffusion von Bor auch innerhalb der SiO₂:B-Precursorschicht stattfindet,
- 4. kein messbarer Übertritt von Bor aus dem SiO₂:B-Precursor in eine SiO₂-Schicht stattfindet,
- Boratome aus dem Precursor sowohl in die Umgebungsatmosphäre als auch ins Silizium übertreten können, sofern sie miteinander in Kontakt stehen.

Diese Modellvorstellung ist in Bild 4.27 schematisch dargestellt.

⁶Bei der Sekundärionen-Massenspektroskopie wird die Probenoberfläche mit hochenergetischen Primärionen $(O_2^+ \text{ oder } Cs^+)$ beschossen. Die Primärionen stoßen mit den Atomen des Festkörpers und geben ihre Energie an diese ab. Dadurch verlassen einzelne ionisierte Atome oder Moleküle die zu untersuchende Probe. In einem Massenspektrometer werden die Sekundärionen nach Element und Anzahl registriert. Die SIMS Tiefenprofile entstehen unter kontinuierlichem Ionenbeschuss durch Auftragung der Sekundärionenintensität über der Messzeit. Die Primärionen tragen die zu untersuchende Probenoberfläche ab. Bei bekannter Abtragsrate kann folglich eine Tiefenskalierung der Messsignale durchgeführt werden [125].



Bild 4.27: Darstellung der Modellvorstellung zum Precursorverhalten. Die obere Bildreihe verdeutlicht das Verhalten während der Laserdiffusion. Die untere Zeile zeigt den Zustand am Ende des Laserdotierprozesses.

4.6.2 Bestimmung des Schichtwiderstands

Eine einfache Methode zur Charakterisierung des Laserdotierergebnisses ist die Schichtwiderstandsmessung mittels der Vier-Spitzen-Methode (4pp) [126]. Die zu messende Schicht der Dicke w wird dabei über vier Messspitzen kontaktiert. Die Messspitzen sind linear angeordnet und haben im vorliegenden Fall einen Abstand von 1 mm zueinander. Über die beiden äußeren Spitzen wird ein definierter Strom I in die Oberfläche eingeleitet. Der resultierende Spannungsabfall U wird über die beiden inneren Messspitzen abgegriffen [24]. Der Schichtwiderstand

$$R_{\rm sh} = \frac{\pi}{ln2} \cdot \frac{U}{I} \tag{4.15}$$

errechnet sich aus dem Ohm'schen Gesetz. Der Vorfaktor $\pi/ln2$ resultiert aus geometrischen Überlegungen [126]. Wie bereits in Abschnitt 4.5.2 erläutert, muss zur Bestimmung des Schichtwiderstands die Schichtdicke *w* vernachlässigbar klein gegenüber der Länge und Breite der zu messenden Schicht sein.

Christian Schnieders hat in seiner im Rahmen dieser Arbeit betreuten Masterarbeit nachgewiesen, dass die SiO₂:B-Precursorschicht, welche nach der Laserdotierung auf der Waferoberfläche verbleibt, von den Messspitzen durchstoßen werden kann. Folglich kann auf eine Entfernung der Precursorreste vor der Schichtwiderstandsmessung verzichtet werden [68].

4.6.3 Homogenität der laserdotierten Wafer

Aus ellipsometrischen Vermessungen der Precursorschichten ist bekannt, dass die Dicke der Precursorschicht im Zentrum der Wafer konstant ist. Sie nimmt jedoch radial zum Rand hin zu. Der Einfluss der Precursorinhomogenität (Schwankung in der Schichtdicke und ggf. Konzentration) auf den gemessenen Schichtwiderstand wurde ebenfalls von Schnieders untersucht. Die maximale Abweichung der gemittelten Schichtwiderstände beträgt ca. 10 % [68]. Die im weiteren Verlauf der Arbeit vorgestellten Schichtwiderstandsmessungen zeigen jeweils den Mittelwert aus sechs Einzelmessungen.

4.6.4 Einfluss der Umgebungsatmosphäre

Wie durch die Bilder 4.26 a) bzw. 4.27 a) und c) verdeutlicht wird, verlassen Boratome bei der Laserbestrahlung den Precursor und treten auch in die Umgebungsatmosphäre über. Wenjie Zhu hat in seiner im Rahmen dieser Dissertation entstandenen Diplomarbeit den Einfluss der Umgebungsatmosphäre (Luft, Stickstoff oder Argon) auf das Dotierergebnis (Schichtwiderstand und Dotierprofil) untersucht [127].

Im Vergleich zur Umgebungsatmosphäre erzielte Zhu unter Inertgas-Atmosphäre geringere Schichtwiderstände sowohl bei SiO₂:B als auch BSG-Precursorn. Dieser Unterschied ist durch einen verstärkten Einbau des Dotierstoffs unter N_2 und Ar-Atmosphäre zu erklären. Die absolut höhere Anzahl der unter N_2 -Atmosphäre eindotierten Boratome kann mit Hilfe von Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) Messungen nachgewiesen werden. Eine typische Auswertung einer SIMS Messung ist in Bild 4.28 gezeigt. Im Falle der N_2 -Atmosphäre werden 1.87-mal mehr Boratome im Silizium nachgewiesen als bei einer Prozessierung unter Luft. Berti et al. erklären den Einbau von Fremdatomen aus der Umgebungsatmosphäre in flüssiges Silizium dadurch, dass eine Bindung der Fremdatome an das flüssige Silizium energetisch begünstigt ist [121]. Unter der Voraussetzung, dass dieses physikalische Prinzip umkehrbar und übertragbar ist, lassen sich die vorliegenden Resultate erklären. Da es sich bei Ar um ein Edelgas und bei N_2 um ein Gas mit starker Molekülbindung handelt, ist die Bindung der Boratome



Bild 4.28: Dotierprofile einer niedrigdotierten SiO₂:B-Precursorschicht, welche 32 Mal mit identischen Laserparametern unter Luft und unter N₂-Atmosphäre bestrahlt wurden [127]. Die Schichtdicke des verwendeten Precursors betrug ca. 80 nm. Bei der Abscheidung von *Precursor 05* wurde der Diboran-Fluß auf 15 sccm eingestellt (vgl. Abschnitt 4.6.5.2).

an die Atmosphärenatome unmöglich bzw. energetisch ungünstiger als der Verbleib in der Precursorschicht. Folglich kommt es unter diesen Inertgas-Atmosphären zu keinem - oder zumindest geringerem - Übertritt der Boratome vom Precursor in die Umgebung. Im Vergleich zur Prozessierung unter Luft verbleiben in diesem Fall mehr Atome im Precursor. Der höhere Konzentrationsgradient zwischen Precursorsystem und Silizium führt zu einem verstärkten Einbau der Boratome ins Silizium.

4.6.5 Einfluss der Precursorkonfiguration auf den Schichtwiderstand

Neben den Laserparametern, deren Einfluss auf die Dotierung in Abschnitt 5.1 diskutiert wird, beeinflussen die Precursorreihenfolge, -konzentration und -schichtdicke das Dotierergebnis signifikant. Daher wird in den folgenden Abschnitten der Einfluss dieser Precursorkonfigurationen auf den Schichtwiderstand untersucht. Ziel ist eine umfassende Charakterisierung des Verhaltens des SiO₂:B-Precursorsystems bei der Laserdotierung und die Ableitung der Precursor-Wirkmechanismen.

4.6.5.1 Einfluss der Precursorreihenfolge

In Abschnitt 4.6.1 wurden Doppelschicht-Systeme, bestehend aus ca. 40 nm bordotiertem SiO₂ und ca. 40 nm undotiertem SiO₂, beschrieben. Diese Schichtsysteme wurden zur Untersuchung der Wechselwirkungsmechanismen mit $\tau_p = 20$ ns langen Laserpulssen mit F = 0.46 J/cm² mehrfach bestrahlt. Ist - wie bei *Precursor 01* - das SiO₂:B durch die undotierte Schicht vom Silizium getrennt, ist bei wiederholter Bestrahlung zwar eine Abnahme der Bor-Konzentration im Precursor zu detektieren, jedoch keine Konzentrationszunahme in der SiO₂-Zwischenschicht bzw. im undotierten Silizium (vgl. Bild 4.26 a). Folglich ist auch nach Mehrfachbestrahlung keine Änderung des Schichtwiderstands messbar.



Bild 4.29: Schichtwiderstand des Precursors *Precursor 02* in Abhängigkeit der Aufschmelzzyklen für $\tau_p = 20$ ns mit F = 0.46 J/cm². Die Fehlerbalken resultieren aus den Standardabweichungen von sechs Einzelmessungen. Bild 4.30 zeigt SIMS Messungen für die eingekreisten Messpunkte.

Im Gegensatz dazu nimmt der Schichtwiderstand bei Mehrfachbestrahlung monoton ab. wenn - wie bei Precursor 02 - der SiO₂:B-Precursor in direktem Kontakt mit dem Silizium steht. Der Zusammenhang zwischen Schichtwiderstand und Schmelzzyklenzahl ist für Precursor 02 in Bild 4.29 dargestellt. An den jeweils ein- und vier- bzw. fünfmal bestrahlten Messfeldern wurden SIMS Untersuchungen durchgeführt. Mit Hilfe dieser Untersuchungsmethode

kann die Dotierstoffverteilung im Halbleiter ortsaufgelöst bestimmt werden. Bild 4.30 stellt die SIMS Messergebnisse der beiden Doppelschicht-Precursorsysteme dar.

Der Vergleich der Bor-Tiefenprofile der beiden Wafer in Bild 4.30 zeigt einen deutlichen Unterschied in der Bor-Oberflächenkonzentration von beinahe zwei Größenordnungen. Die SIMS Messung der Siliziumoberfläche bestätigt somit das XPS-Messergebnis der Precursorschicht aus Bild 4.26. Bei Wafer *Precursor 01* findet bei der Laserbestrahlung keine Eindiffusion statt, da hier die bordotierte Schicht durch eine undotierte SiO₂-Zwischenschicht vom Silizium getrennt ist. Hingegen ändert sich im Silizium bei Wafer

Precursor 02 die Bor-Oberflächenkonzentration bereits nach einem Aufschmelzzyklus signifikant. Durch wiederholtes Aufschmelzen nimmt die Oberflächenkonzentration weiterhin leicht zu und das Dotierprofil erstreckt sich tiefer ins Material hinein. Mit Hilfe der Gleichung (4.14) lassen sich die Schichtwiderstände aus den jeweiligen Dotierprofilen berechnen. Laut Tiefenprofil ergibt sich rechnerisch ein Schichtwider-



Bild 4.30: SIMS Messungen der in Bild 4.29 eingekreisten Messpunkte (durchgezogene Linien) sowie der analog bestrahlten Proben auf Wafer *Precursor 01* (gestrichelte Linien) und den jeweiligen Referenzen.

stand nach einem Schmelzzyklus von $R_{sh,1x} = 278 \Omega/sq$ und nach fünf Schmelzzyklen von $R_{sh,5x} = 154 \Omega/sq$. Diese Werte stimmen sehr gut mit den experimentell ermittelten Schichtwiderständen $R_{sh,1x} = 252.8 \Omega/sq$ bzw. $R_{sh,5x} = 173.4 \Omega/sq$ überein.

4.6.5.2 Einfluss der Precursorkonzentration

Zur Untersuchung des Einflusses der Borkonzentration im Precursor auf das Dotierergebnis wurden zwei Wafer mit unterschiedlichen Borkonzentrationen mit identischen Laserparametern bestrahlt. Die SiO₂:B-Schichtdicke betrug in beiden Fällen ca. 80 nm. Als Pulsdauer wurde $\tau_p = 100$ ns gewählt. Anschließend wurden die Schichtwiderstände R_{sh} gemessen und daraus die Schichtleitfähigkeiten $\sigma_{sh} = 1/R_{sh}$ berechnet.

Der Diboran-Fluß bei der Abscheidung beider Wafer unterschied sich um ca. Faktor 5 und betrug 74 sccm bei *Precursor 04* bzw. 15 sccm bei *Precursor 05*. Die Einheit sccm steht für Standardkubikzentimeter pro Minute. Die XPS-Charakterisierungen der Precursorschichten in Anhang 8.3.2 zeigen, dass der Diboran-Fluß bei der Abscheidung direkt mit der Borkonzentration in der SiO₂:B-Schicht korreliert.

Bild 4.31 zeigt eine lineare Zunahme der Schichtleitfähigkeit σ_{sh} mit der Laserfluenz. Das Verhalten beider Precursorkonzentrationen ist vergleichbar. Die Leitfähigkeitszunahme bei Erhöhung der Laserfluenz wird durch die Borkonzentration im Precursor bestimmt.



Bild 4.31: Schichtleitfähigkeit $\sigma_{sh} = 1/R_{sh}$ in Abhängigkeit der Laserfluenz für die Laserdotierung mit τ_p langen Laserpulsen. Jedes Flächenelement wurde 16 mal geschmolzen.

Aus Bild 4.31 wird ersichtlich, dass sich die Steigungen der Schichtleitfähigkeiten zueinander verhalten wie die Borkonzentrationen der dotierten Schichten. Bei Verwendung von *Precursor 04* liegt die Leitfähigkeitszunahme ungefähr Faktor $5 \approx 18.6 / 3.7 \cong$ 74 / 15 über der bei Verwendung von *Precursor 05*.

Der Diffusionsprozess ist laut Gleichung (8.2) gradientengetrieben. Der Dif-

fusionsstrom ist größer, je höher der Konzentrationsunterschied ist. Im Falle der nichtvordiffundierten Wafer entspricht der Konzentrationsgradient an der Grenzfläche zwischen Silizium und Precursor genau der Borkonzentration im Precursor.

Bild 4.31 unterstützt die Argumentation, dass der Diffusionsstrom der Boratome aus dem Precursor in den Wafer proportional zum Borgehalt im Precursor ist. Für die industrielle Anwendung einer PECVD-Schicht als Precursor ist daher ein möglichst hoher Diboran-Fluss bei der Precursorabscheidung zu empfehlen. Dies gewährleistet einen möglichst hohen Dotierstoffgehalt im Precursor.

So kann ein gewünschter Schichtwiderstand bereits bei geringen Laserfluenzen erzielt werden. Dadurch reduziert sich zum einen die auf den Wafer eingestrahlte Gesamtenergie und minimiert so die Belastung des Materials (vgl. Kapitel 6 zu laserinduzierten Defekten). Zum anderen erlaubt die Reduktion der Pulsenergiedichte bei gegebener maximaler Laserleistung die Vergrößerung der pro Zeiteinheit bestrahlten Fläche.

4.6.5.3 Einfluss der Precursordicke

Dahlinger *et al.* haben gezeigt, dass bei Verwendung von elementarem Bor als Precursor gesputterte Schichtdicken im Ångström-Bereich genügen, um Schichtwiderstände zwischen 500 Ω /sq und 40 Ω /sq zu erzielen [107]. Im Falle des hier verwendeten SiO₂:B-Precursors werden zur signifikanten Reduktion des Schichtwiderstands dickere Schichten benötigt.
Bild 4.32 zeigt die Schichtleitfähigkeit σ_{sh} in Abhängigkeit der Anzahl der Schmelzzyklen für Precursorschichtdicken w zwischen 10 nm und 89 nm. Diese Schichtdicken liegen in einem Bereich, in welchem sie sich auf die optischen Eigenschaften des Wafersystems auswirken. D. h. die Precursorsschichten verhalten sich im Extremfall wie Reflexions- oder Antireflexions-Beschichtungen. Für jede Schichtdicke wurde die Reflektivität ellipsometrisch ermit-



Bild 4.32: Schichtleitfähigkeit σ_{sh} in Abhängigkeit der Anzahl der Schmelzzyklen für verschiedene Precursorschichtdicken. Alle Messfelder wurden mit $\tau_p = 20$ ns langen Laserpulsen bestrahlt. Die Fluenz wurde derart angepasst, dass unabhängig von der Schichtdicke, $F_{abs} = 0.44$ J/cm² absorbiert wurden.

telt (vgl. Tabelle 8.2 in Anhang 8.3.1) und bei der Bestrahlung der Messfelder berücksichtigt. Die Laserfluenz wurde derart angepasst, dass immer $F_{abs} = 0.44 \text{ J/cm}^2$ vom Silizium absorbiert wurden.

Für weniger als zehn Aufschmelzzyklen nimmt die Schichtleitfähigkeit des Siliziums für alle Precursordicken zu. Ab dieser Schmelzzyklenzahl kann laut Bild 4.21 von einem beinahe rechteckigen Dotierprofil ausgegangen werden. Für die 46 nm und 89 nm dicken Schichten verlangsamt sich nach ca. 10 Aufschmelzzyklen die Leitfähigkeitszunahme, bis ein nahezu konstanter Wert für σ_{sh} erreicht wird.

Im Falle der 10 nm dicken Precursorschicht nimmt die Schichtleitfähigkeit ab ca. 10 Schmelzzyklen wieder ab. SIMS Messungen haben ergeben, dass die Abnahme von σ_{sh} mit einem Rückgang der im Silizium effektiv vorhandenen Dotierkonzentration einhergeht. Hieraus lässt sich ableiten, dass es bei diesen Schichtdicken ab ca. 10 Schmelzzyklen zu einer Ausdiffusion kommt.

Die gestrichelten Kurven und offenen Symbole in Bild 4.33 veranschaulichen die Schichtwiderstände einer 40 nm bzw. 80 nm dicken Precursorschicht bei Auftragung gegen die vom Laser emittierte Fluenz. Berücksichtigt man jedoch die unterschiedlichen Reflexionsgrade der Wafer und trägt die gemessenen Schichtwiderstände in Abhängigkeit der vom Silizium effektiv absorbierten Fluenz F_{abs} auf (durchgezogene Kurven und geschlossene Symbole), so liegen die Messkurven der 40 nm und 80 nm dicken



Bild 4.33: Schichtwiderstandsverlauf unterschiedlich dicker Precursorschichten bei der Bestrahlung mit identischen Laserparametern. Die offenen Symbole veranschaulichen den Verlauf von R_{sh} gegenüber der emittierten Fluenz. Bei den gefüllten Symbolen ist die Reflektivität der Schicht berücksichtigt.

SiO₂:B-Precursorschichten nahezu übereinander. Daraus folgt, dass bei nicht-erschöpfter Precursorkonzentration das Dotierverhalten unabhängig von der Schichtdicke ist. Die Dicke des Precursors bestimmt somit hauptsächlich die optischen Eigenschaften des Gesamtsystems, bestehend aus Wafer und Precursor. Dieser Einfluss der Precursor- bzw. der dielektrischen Schichtdicke auf den Laserprozess wurde im Rahmen dieser Dissertation ebenfalls bei der

Laserablation mit ultrakurzen Laserpulsen im Pikosekundenbereich nachgewiesen und ist in [128, 129] veröffentlicht.

Die Messkurven in Bild 4.32 bestätigen die Modellvorstellung, dass der Diffusionsprozess nicht ausschließlich von der Precursorkonzentration an der direkten Grenzfläche zum Silizium abhängt. Vielmehr bedingt die Gesamtzahl der im Precursorinteraktionsvolumen zur Verfügung stehenden Bor-Atome den Konzentrationsgradienten und ist somit für den Diffusionsprozess relevant.

Bei sehr dünnen Schichten in Verbindung mit einer geringer Dotierstoffkonzentration im Precursor kommt folglich die Schichtdicke als ein, den Prozess limitierender Parameter zum Tragen. Stehen bei hochkonzentrierten und dicken Precursorschichten weit mehr Dotieratome zur Verfügung als eindotiert werden können, wirkt sich eine Schichtdickenänderung lediglich auf die optischen Eigenschaften aus (vgl. Bild 4.33).

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Untersuchungen legen nahe, dass für die industrielle Anwendung einer SiO₂:B-Precursorschicht als Dotierstoffquelle eine Schichtdicke von ca. 40 nm ausreichend ist. Wird die Schichtdicke jedoch im Bereich von ca. 80 nm gewählt, wirkt diese für die Laserwellenlänge $\lambda = 532$ nm wie eine Antireflexionsschicht, wodurch die vom Laser emittierte Fluenz effizienter genutzt werden kann.

4.6.6 Zusammenfassung der Precursor-Wirkmechanismen

Auf Basis der in den vorigen Abschnitten beschriebenen Ergebnisse der XPS, SIMS und Schichtwiderstandsuntersuchungen konnten die nachfolgenden Precursor-Wirkmechanismen abgeleitet werden. Sie charakterisieren das Verhalten des in der Arbeit verwendeten SiO₂:B-Precursorsystems bei der Laserdotierung:

- Während der Laserdotierung bleibt die SiO₂:B-Precursorschicht auf dem Substrat erhalten und behält ihren festen Aggregatzustand bei.
- Bor kann aus dem Precursor sowohl in die Umgebungsatmosphäre als auch ins Silizium übertreten, sofern sie miteinander in Kontakt stehen. Ein Übertritt in eine SiO₂-Zwischenschicht ist experimentell nicht nachweisbar.
- Der Gradient der Schichtleitfähigkeit $d\sigma_{sh}/dF$ nimmt mit der Laserfluenz zu. Je höher die Borkonzentration im Precursor ist, desto stärker nimmt $d\sigma_{sh}/dF$ zu.
- Der Konzentrationsgradient zwischen Precursor und Silizium wird durch die Gesamtzahl der Boratome im Precursor (und nicht nur durch die Anzahl der Boratome an der direkten Grenzfläche zum Silizium) bestimmt.
- Im nicht-erschöpften Zustand bestimmt die Precursordicke lediglich die optischen Eigenschaften des Precursor-Silizium-Systems und damit die absorbierte Laserleistung.

Im erschöpften Zustand verlassen bei weiterer Bestrahlung des Precursor-Silizium-Systems die Dotieratome das Silizium wieder.

4.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das Verständnis zum laserinduzierten Schmelz-, Diffusionsund Erstarrungsvorgang durch theoretiche Betrachtungen, Prozesssimulationen und experimentelle Untersuchungen erweitert.

Der bei der Laserbearbeitung mit Nanosekunden-Pulsen stattfindende Schmelzprozess läuft unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen ab. Dennoch kann er mathematisch in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen durch ein Gleichgewichtsmodell beschrieben werden [85]. Zeitaufgelöste Reflexionsmessungen zur Schmelzdauerbestimmung wurden zur Verifikation der *LCPSim*-Simulationsergebnisse durchgeführt. Im Gegensatz zu den einzelnen in der Literatur [28–31, 34–37] durchgeführten

Reflexionsmessungen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit der komplette Pulsdauerbereich 10 ns $< \tau_p < 500$ ns untersucht. Die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment ist im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut.

Durch eine systematische Parameterstudie mit Hilfe von *LCPSim* konnte der Einfluss der Laserparameter auf die Oberflächentemperatur T_{surf} , Schmelzdauer t_m , Schmelztiefe d_m und Geschwindigkeit der Erstarrungsfront v_{recr} ermittelt werden. So nimmt T_{surf} bei Bestrahlung mit konstanter Intensität mit \sqrt{t} zu. Die Schmelzdauer t_m hängt im Wesentlichen von der in das Material eingebrachten Gesamtenergie ab und ist direkt proportional zur eingestrahlten Fluenz. Die Schmelztiefe d_m nimmt linear mit der eingestrahlten Fluenz bzw. bei konstanter Fluenz mit $\sqrt{\tau_p}$ zu. Außerdem gilt, dass mit zunehmender Schmelztiefe die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront v_{recr} abnimmt. v_{recr} ist wiederum proportional zu $\sqrt{\tau_p}^{-1}$. Die Zusammenhänge zwischen den Laserparametern und diesen - wie sie im weiteren Verlauf der Arbeit genannt werden - *prozesscharakteristischen Parametern* werden in Abschnitt 5.1 um den Aspekt des Einflusses auf das messbare Prozessergebnis erweitert.

Zur Untersuchung der laserinduzierten Bor-Diffusion wurden SiO₂:B-Precursorschichten hergestellt. XPS-Messungen haben gezeigt, dass dieses Precursor-System während der Laserbestrahlung auf der Substratoberfläche bleibt und seinen festen Aggregatszustand beibehält. Es konnte gezeigt werden, dass die Bor-Konzentration in der Precursorschicht bei einem mit der Umgebungsatmosphäre in Kontakt stehenden Precursor durch Verdampfung stärker abnimmt als durch Eindiffusion des Bors ins Silizium.

Zur Charakterisierung der Laserdiffusion eignet sich die Schichtleitfähigkeit σ_{sh} , welche proportional zur Gesamtzahl der eindotierten Atome ist. Bei Erhöhung der Laserfluenz verhalten sich die Gradienten der Schichtleitfähigkeit σ_{sh} wie die Borkonzentrationen in den Precursorschichten. Hieraus folgt, dass der Diffusionsprozess nicht ausschließlich von der Precursorkonzentration an der direkten Grenzfläche zum Silizium abhängt, sondern dass die Bor-Einbaurate proportional zur Borkonzentration in der SiO₂:B Precursorschicht ist.

Der Einfluss der Precursordicke auf den Diffusionsprozess lässt sich durch die Reflektivität der SiO₂:B Schicht berücksichtigen. Das Verhalten des Precursors während der Laserdiffusion bestätigt, dass der Diffusionskoeffizient von Bor in flüssigem Silizium viel größer ist als der Diffusionskoeffizient von Bor in SiO₂.

Für die industrielle Anwendung der Laserdotierung mit dem Ziel eines geringen Schichtwiderstands empfiehlt sich die Verwendung einer möglichst hohen Dotierstoffkonzentration im Precursor. In diesem Fall wird ein geringer Schichtwiderstand bereits bei niederen Laserfluenzen erzielt. Eine weitere Reduktion der benötigten Laserfluenz wird durch eine geschickte Wahl der Presursorschichtdicke und dem damit verbundenen Ausnutzen der Antireflexionseigenschaften des Precursor-Silizium-Systems möglich.

5 Prozesscharakteristische Parameter und Pulsformung

In diesem Kapitel wird der indirekte und nicht eindeutige Zusammenhang zwischen den Laserparametern und den messbaren Prozessergebnissen analysiert. Um diesen Zusammenhang direkter beschreiben zu können, wird die Modellvorstellung der prozesscharakteristischen Parameter in Abschnitt 5.1 eingeführt. Diese Parameter sind die eigentlichen, für das Prozessergebnis relevanten Größen. In den Abschnitten 5.1.1 und 5.1.2 werden zum Beispiel die Oberflächentemperatur und das Dotierprofil als prozesscharakteristische Parameter identifiziert. Mit Hilfe des Dotierprofils bzw. der daraus abgeleiteten Dotiertiefe kann das Auftreten von verschiedenen Schichtwiderstands-Sättigungsniveaus in Abhängigkeit der Laserfluenz erklärt werden.

Die in Abschnitt 5.2 vorgestellte Pulsformungsmethodik erlaubt erstmals die eindeutige experimentelle Korrelation zwischen einem messbaren Prozessergebnis und einem prozesscharakteristischen Parameter. Das Vorgehen zur Ableitung einer funktionalen Pulsform sowie mehrere, funktional geformter Pulse werden in Abschnitt 5.2.3 vorgestellt. Diese funktional geformten Pulse erlauben die Untersuchung des Einflusses zum Beispiel der Geschwindigkeit der Schmelz- oder Erstarrungsfront, der Schmelzdauer oder der Schmelztiefe auf das Prozessergebnis.

5.1 Einfluss der Laserparameter auf das Prozessergebniss

Laserparameter wie Pulsdauer, Pulsenergie bzw. Laserfluenz, Pulsüberlapp oder Anzahl der Überfahrten sind Größen, welche experimentell sehr einfach variiert werden können. Aus diesem Grund werden Messergebnisse, wie zum Beispiel Schichtwiderstände oder Ladungsträgerlebensdauern, in der Literatur fast immer in Abhängigkeit von diesen "typischen" Laserparametern diskutiert. Allerdings sind diese Abhängigkeiten fast nie eindeutig. So führt beispielsweise eine Erhöhung der Laserfluenz unter anderem zu einer längeren Schmelzdauer bei gleichzeitiger Zunahme der Schmelz- bzw. Dotiertiefe (vgl. Diskussion in den Abschnitten 4.4.2, 4.4.3 und 4.5.2). Folglich eignet sich der Laserparameter Fluenz nicht zur eindeutigen Korrelation mit den Prozessergebnissen. Dieses Beispiel zeigt, dass die Laserparameter zwar die messbaren Prozessergebnisse

beeinflussen, der Ursache-Wirkungs-Zusammenhang allerdings indirekt und nicht eindeutig ist. Zur direkteren Beschreibung der Zusammenhänge wird daher das Konzept der *prozesscharakteristischen Parameter* eingeführt. Diese Parameter sind die eigentlichen, für das Prozessergebnis entscheidenden Größen. Im Rahmen dieser Arbeit sind vor allem die Prozessergebnisgrößen Schichtwiderstand, Defektkonzentration und Ladungsträgerlebensdauer von Interesse.

Diese Modellvorstellung ist in Bild 5.1 veranschaulicht. Sie geht davon aus, dass die Laserparameter auf die *prozesscharakteristischen Parameter* wirken, welche ihrerseits das Prozessergebnis bestimmen. Um den Laserprozess zu beherrschen, ist es folglich wichtig zu wissen, welche prozesscharakteristischen Parameter das Prozessergebnis definieren und wie diese wiederum durch die Laserstrahlung beeinflusst werden können. Neben *Oberflächentemperatur*, *Dotierprofil* und *Geschwindigkeit der Phasenfront* beim Schmelzen und Erstarren werden in dieser Arbeit die prozesscharakteristischen Parameter *Schmelzdauer* und *-tiefe* diskutiert. In den Abschnitten 5.1.1 und 5.1.2 werden Beispiele vorgestellt, in denen das Prozessergebnis mit Hilfe eines prozesscharakteristischen Parameters erklärt wird. In Abschnitt 5.2.3 wird schließlich dargestellt, wie die prozesscharakteristischen Parameter mit Hilfe von Pulsformung unabhängig voneinander variiert werden können.



Bild 5.1: Modellvorstellung der prozesscharakteristischen Parameter. Diese Parameter verknüpfen die Laserparameter, wie z. B. Pulsenergie oder Pulsdauer mit den für die Arbeit relavanten Prozessergebnisgrößen Schichtwiderstand, Defektkonzentration oder Ladungsträgerlebensdauer. Die prozesscharakteristischen Parameter Oberflächentemperatur, Dotierprofil, Phasenfrontgeschwindigkeit (v. a. Geschwindigkeit der Erstarrungsfront), Schmelzdauer und -tiefe beschreiben die grundlegende Laser-Material-Wechselwirkung direkter.

5.1.1 Oberflächentemperatur als prozesscharakteristischer Parameter

Der Einfluss der Oberflächentemperatur der Siliziumprobe unmittelbar vor dem Auftreffen des Laserpulses auf die Schmelzdauer wurde im Rahmen der vorliegenden Dissertation mit Hilfe eines *Doppelpuls*¹-Experiments untersucht und ist in [130] veröffentlicht. Die Oberflächentemperatur T_{surf} bestimmt sowohl Schmelzdauer als auch Schmelztiefe. Beide Größen beeinflussen wiederum den Schichtwiderstand. Denn je länger die Schmelzphase andauert, desto mehr Atome können aus dem Precursor ins Silizium eindiffundieren.

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf das Dotierergebnis wurden zwei Laserpulse mit $\tau_{p1} = \tau_{p2} = 20$ ns und konstanter Fluenz von F = 1.7 J/cm² aber mit variierendem zeitlichen Abstand Δt auf die Siliziumprobe gestrahlt. Δt wurde zwischen 10 ns und 500 ns eingestellt. Die Schmelzdauern in Abhängigkeit des Pulsabstandes Δt wurden mittels zeitaufgelöster Reflexionsmessung bestimmt. Hierzu wurde der in Abschnitt 3.3.1 beschriebene Messaufbau verwendet. Bild 5.2 zeigt den zeitlichen Intensitätsverlauf eines Doppelpulses mit $\Delta t = 150$ ns sowie das entsprechende Reflexionssignal. Der erste Puls schmilzt das Silizium für ca. 65 ns auf. Nach dem Erstarren kühlt die Probenoberfläche wieder ab. Beim Auftreffen des zweiten Pulses τ_{p2} liegt die Oberflächentemperatur noch über Raumtemperatur. Deshalb ist die Schmelzdauer t_{m2} , welche durch Bestrahlung mit dem zweiten Laserpuls induziert wird, länger als die Schmelzdauer t_{m1} ,

welche durch Bestrahlung mit dem ersten Puls induziert wird, und hängt von der Abkühlung während Δt ab. Die Schmelzdauern tm2 sind in Abhängigkeit von Δt als Datenpunkte in Bild 5.3 eingezeichnet. Mit Zunahme der Zeitspanne zwischen zwei aufeinanderfolgenden Laserpulsen nimmt t_{m2} ab. Bei Werten von Δt > 400 ns ist t_{m2} vergleichbar mit t_{m1} . Die Oberflächentemperatur $T_{\rm surf}$,



Bild 5.2: Zeitaufgelöste Reflexionssignale eines $\tau_{p1} = \tau_{p2} = 20$ ns Doppelpulses mit $\Delta t = 150$ ns Pulsabstand und F = 1.7 J/cm².

¹Unter *Doppelpuls* wird im Sinne der vorliegenden Arbeit die Kombination aus Laserpulsen mit I > 0 verstanden, welche zeitlich durch einen Pulsabstand Δt voneinander getrennt sind.



Bild 5.3: Die durch den zweiten Laserpuls induzierte Schmelzdauer t_{m2} in Abhängigkeit des Pulsabstandes Δt . Die gestrichelte Kurve stellt die Oberflächentemperatur T_{surf} unmittelbar vor dem Auftreffen des zweiten Laserpulses dar und wurde mit Hilfe von Gleichung (3.14) berechnet.



Bild 5.4: Die durch den zweiten Laserpuls induzierte Schmelzdauer t_{m2} und Schichtwiderstand R_{sh} in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur T_{surf} . T_{surf} wurde mit Hilfe von Gleichung (3.14) berechnet.

welche nach der Abkühlzeit Δt noch vorherrscht, ist nach Gleichung (3.14) berechnet und als gestrichelte Kurve eingezeichnet. Die Schmelzdauer t_{m2} wird direkt durch die verbleibende Oberflächentemperatur T_{surf} bestimmt.

Liegt T_{surf} vor dem Auftreffen des zweiten Laserpulses unter ca. 600 °C, hat der erste Laserpuls einen kaum noch messbaren Einfluss auf t_{m2} . Dies ist laut Bild 5.3 dann der Fall, wenn die Zeitspanne Δt zwischen zwei aufeinanderfolgenden Laserpulsen größer als 400 ns ist.

In Bild 5.4 ist der Zusammenhang zwischen der Schmelzdauer t_{m2} , dem Schichtwiderstand $R_{\rm sh}$ und der Oberflächentemperatur $T_{\rm surf}$ dargestellt. Je geringer der Zeitabstand zwischen den Doppelpulsen ist, desto höher ist T_{surf} vor dem Auftreffen des zweiten Laserpulses. Die höhere Oberflächentemperatur führt direkt zu einer längeren Schmelzdauer t_{m2}. Dadurch können während

der schmelzflüssigen Phase mehr Dotieratome ins Silizium eindiffundieren und der Schichtwiderstand nimmt ab.

Durch diese Versuchsreihe konnte experimentell nachgewiesen werden, dass die Schmelzdauer bei der Verwendung identischer Laserparameter durch die initiale Oberflächentemperatur T_{surf} bestimmt wird. Die Oberflächentemperatur T_{surf} kann somit als prozesscharakteristischer Parameter zum Verständnis und zur Interpretation der beobachteten Ergebnisse herangezogen werden.

5.1.2 Dotierprofil als prozesscharakteristischer Parameter

Die Schichtleitfähigkeit σ_{sh} nimmt durch ein wiederholtes Aufschmelzen des Precursor-Silizium-Systems zu (vgl. Bild 4.32). Solange die Konzentration der Dotieratome im Precursor über der im Silizium liegt, diffundieren pro Aufschmelzvorgang zusätzliche Dotieratome ins Silizium ein [10, 104, 131]. Bei genügend vielen Aufschmelzzyklen stellt sich eine konstante Dotierkonzentration ein. Das Dotierprofil nimmt eine Rechteckform an (vgl. Bild 4.21).

Bild 5.5 veranschaulicht die Abnahme des Schichtwiderstands mit Zunahme der Anzahl an Überfahrten für $\tau_p = 20$ ns lange Laserpulse mit verschiedenen Laserfluenzen. Der Pulsüberlapp (PÜ) in horizontaler und vertikaler Richtung beträgt jeweils 33 %. Das verwendete Precursor-System 02 besteht aus einer ca. 40 nm dicken SiO₂:B-Schicht in di-

rektem Kontakt mit der Siliziumoberfläche. Eine ebenfalls ca. 40 nm dicke SiO₂-Schicht bedeckt die SiO₂:B-Schicht (vgl. Bild 4.26 c) und Tabelle 8.2).

Die Abnahme des Schichtwiderstands weist für alle Fluenzen das typische $1/N_d$ Verhalten auf [117] (vgl. auch Abschnitt 4.5.2), wobei für höhere Fluenzen niedrigere Schichtwiderstände erzielt werden. Für mehr als 10 Überfahrten ist zu



Bild 5.5: Schichtwiderstand in Abhängigkeit der Anzahl der Überfahrten für $\tau_p = 20$ ns mit 33 % Pulsüberlapp (PÜ) in horizontaler und vertikaler Richtung.

beobachten, dass der Schichtwiderstand pro weiterer Überfahrt kaum noch abnimmt. Im Falle der Kurve mit F = 0.37 J/cm^2 sättigt R_{sh} im Bereich von $130 \Omega/sq$. Der Sättigungswert bei F = 0.90 J/cm^2 liegt mit ca. $50 \Omega/sq$ weitaus tiefer. Diese unterschiedlichen Sättigungsniveaus deuten darauf hin, dass das Schichtwiderstandslimit bei hinreichender Schichtdicke nicht durch ein Erschöpfen der Dotierquelle erreicht wird. Diese These wird durch die in Bild 4.26 c) dargestellten XPS-Messungen des Precursors unterstützt. Aus diesen Messungen geht hervor, dass selbst nach wiederholtem Aufschmelzen noch eine signifikante Borkonzentration im Precursor verbleibt.

Durch Erhöhung der Fluenz nimmt sowohl die Schmelz- als auch die Dotiertiefe zu. Die Dotiertiefen d_{dop} lassen sich mit Hilfe von *LCPSim* berechnen. Unter der Annahme, dass ein rechteckförmiges Dotierprofil vorliegt, können die Dotierkonzentrationen aus den gemessenen Schichtwiderständen und den simulierten Dotiertiefen mit *PC1D* (analog zu Bild 4.22) berechnet werden. Das Ergebnis ist in Bild 5.6 dargestellt.



Die Abweichung der Kurven für geringe Schmelzzyklenzahlen kommt daher, dass noch kein rechteckförmiges Dotierprofil vorliegt. Unabhängig von der Fluenz ergibt sich für mehr als 10 Überfahrten jeweils dieselbe Dotierkonzentration. Daraus folgt, dass die verschiedenen $R_{\rm sh}$ -Sättigungsniveaus in Bild 5.5 von den unterschiedlichen Dotiertiefen $d_{\rm dop}$ herrühren.

Bild 5.6: Dotierkonzentrationen, welche sich aus den in Bild 5.5 gezeigten Schichtwiderständen und den entsprechenden Dotiertiefen mit Hilfe von *PC1D* errechnen.

Aufgrund der höheren Dotiertiefe befindet sich bei gleicher Dotierkon-

zentration einen höhere Zahl N_d an elektrisch aktiven Dotieratome in der Schicht. Dadurch erhöht sich die Schichtleitfähigkeit σ_{sh} , und $R_{sh} = 1/\sigma_{sh}$ nimmt ab.

Daraus folgt, dass $R_{\rm sh}$ hier nicht durch die Erschöpfung des Precursors limitiert ist. Vielmehr führt die Aufnahmefähigkeit des Siliziumvolumens, welche u. a. durch die Dotiertiefe bestimmt ist, zur Sättigung des Schichtwiderstands. Somit lassen sich die verschiedenen $R_{\rm sh}$ -Sättigungsniveaus in Bild 5.5 durch den prozesscharakteristischen Parameter "Dotierprofil" bzw. das Produkt aus Dotiertiefe und Dotierkonzentration erklären.

5.2 Zeitliche Pulsformung

Die prozesscharakteristischen Parameter Dotierprofil, Phasenfrontgeschwindigkeit, Schmelzdauer und Schmelztiefe werden durch Position und Bewegung der Phasengrenze zwischen dem festen und flüssigen Gebiet bestimmt. Der Schlüssel zur Manipulation der Prozessergebnisse ist also die Kontrolle der Bewegung der Phasengrenze. Wood und Jellison haben dieses bereits 1984 wie folgt formuliert: "It should be possible (…) to arrange combinations of pulse energy, duration, and shape such that the melt duration is greatly prolonged by a 'tail' on the pulse. Under such conditions, the return of the melt front to the surface can be sensitively controlled by the intensity in the tail of the pulse" [43]. Diese Ziel wurde im Rahmen der vorliegenden Dissertation mit Hilfe der zeitlichen Pulsformung erreicht.

Beim Aufschmelzen bewegt sich die Phasengrenze zwischen fest und flüssig ins Material hinein und kehrt nach dem Ende des Laserpulses wieder zur Oberfläche zurück. Ziel der zeitlichen Pulsformung ist nun, über einen sogenannten *Nachpuls* genau diejenige Energiemenge im Anschluss an den Laserpuls zuzuführen, welche während des Erstarrungsvorgangs (ohne Nachpuls) in Form von Wärme an die Umgebung abfließen würde. Im Idealfall wird also ein Fließgleichgewicht zwischen zugeführter und abfließender Wärme erreicht. In diesem Fall würde die Phasengrenze in konstanter Tiefe z_i stehen bleiben, was einem stationären Zustand entspräche. Diese Überlegung, welche im eindimensionalen Fall (d. h. $A \cong \pi r_m^2$ und $2r_m \gg dz_i$) und unter der Veraussetzung, dass keine sonstigen Verluste auftreten, gilt, ist in Bild 5.7 illustriert.



Bild 5.7: Schematische Darstellung der zugeführten und abfließenden Wärme Q. Im stationären Zustand bleibt die Phasengrenze bei z_i stehen. Bei der Darstellung sei auf die unterschiedliche Skalierung parallel und senkrecht zur Siliziumoberfläche hingewiesen. Da die Fläche der Phasengrenze $A \cong \pi r_m^2$ und $2r_m \gg dz_i$ gilt, ist die eindimensionale Betrachtung erlaubt.

5.2.1 Herleitung der Pulsform

Während des Erstarrungsvorgangs wird im Zeitintervall dt die Wärme Q_{zu} dem geschmolzenen Volumen V durch den Laser zugeführt. Durch Wärmeleitung fließt im selben Zeitraum die Wärmemenge Q_{ab} aus V ab. Aus dem Energieerhaltungssatz folgt im Fließgleichgewicht für ein Massenelement dm an der Phasengrenze, dass

$$(\dot{Q}_{zu} - \dot{Q}_{ab})dt = -L \underbrace{dm}_{\rho dV} = -L\rho A dz_i(t)$$
(5.1)

gilt [132]. *L* ist hierbei die latente Schmelzwärme, ρ die Dichte, *A* die Fläche der Phasenfront und z_i die Position der Phasenfront. Das geschmolzene Volumenelement dV wird durch einen Zylinder mit Grundfläche *A* und der Schmelztiefe $d_m = dz_i$ als Höhe angenähert.

Da die Schmelztiefe sehr viel kleiner als der Schmelzradius ist, kann vereinfacht angenommen werden, dass die Wärme nur über die Zylinderfläche A zu- bzw. abfließt:

$$\dot{Q}_{zu} - \dot{Q}_{ab} = \int (j_{zu} - j_{ab}) \, dA = (j_{zu} - j_{ab}) \cdot A.$$
 (5.2)

 j_{zu} bzw. j_{ab} bezeichnen hierbei den Wärmezu- bzw. -abfluss. Durch Kombination der Gleichungen (5.1) und (5.2) ergibt sich für den Erstarrungsvorgang ($j_{zu} = 0$)

$$-L\rho \frac{d}{dt} z_i(t) = -j_{ab}(t).$$
(5.3)

Mit Hilfe der aus Gleichung (4.1) bekannten Randbedingung und der Voraussetzung, dass aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit im flüssigen Volumen in der Nähe der Phasengrenze die Schmelztemperatur ($T_1 = T_m$) herrscht, kann Gleichung (5.3) in

$$L\rho \frac{d}{dt} z_{i}(t) = j_{ab}(t) = \rho k_{s} \frac{dT}{dz} \Big|_{z \to z_{i}^{+}} - \rho k_{l} \frac{dT}{dz} \Big|_{z \to z_{i}^{-}}$$

$$\approx \rho k_{s} \frac{dT}{dz} \Big|_{z \to z_{i}^{+}} - \rho k_{l} \underbrace{(T_{l} - T_{m})}_{= 0} = \rho k_{s} \frac{dT}{dz} \Big|_{z \to z_{i}^{+}}$$
(5.4)

umgeschrieben werden (vgl. Diskussion in Abschnitt 4.1.1). Daraus folgt für die Bewegung der Phasengrenze

$$\frac{d}{dt}z_{i}(t) = v_{i}(t) \approx \frac{k_{s}}{L} \frac{dT(t)}{dz}\Big|_{z \to z_{i}^{+}},$$
(5.5)

wobei $v_i(t)$ der Ausdruck für die Geschwindigkeit der Phasenfront während des Erstarrungsvorgangs ist, d. h. $v_i = v_{recr}$. $v_{recr}(t)$ wird folglich lediglich durch den Temperaturgradienten zwischen der Phasengrenze und dem festen Volumen bestimmt.

Betrachtet man nun das flüssige Volumen im Fließgleichgewicht, so sind - unter der Annahme, dass keine Wärmeverluste auftreten - Wärmezu- und -abfluss identisch, d. h. $j_{zu}(t) = j_{ab}(t)$. In diesem Fall würde sich die Phasengrenze nicht bewegen. Um einen solchen stationären Zustand herbeizuführen, muss der Intensitätsverlauf I(t) eines Nachpulses also direkt proportional zum Wärmeabfluss $j_{ab}(t)$ sein. Also: $I(t) \propto j_{ab}(t) =$ $j_{zu}(t)/[1 - R(t)]$. Der Intensitätsverlauf und damit die "Form" des Nachpulses

$$[1 - R(t)] \cdot I(t) \propto j_{zu}(t) = k_{s} \rho \frac{\partial T(t)}{\partial z} \bigg|_{z \to z_{i}^{+}} \approx L \rho \cdot v_{recr}(t)$$
(5.6)

ergibt sich somit zu jedem Zeitpunkt aus dem Temperaturgradienten im Festen direkt an der Phasengrenze bzw. aus der Geschwindigkeit der Erstarrungsfront v_{recr} .

Die in jedem infinitesimal kleinen Zeitabschnitt zugeführte Wärme ändert den Temperaturgradienten, so dass es sich bei Gleichung (5.6) um eine implizite Definition des Intensitätsverlaufs handelt. Die Änderungen des Temperaturgradienten durch den iterativen Lösungsweg sind allerdings vernachlässigbar gering. Der Soll-Intensitätsverlauf des Nachpulses

$$I(t) = \gamma \cdot v_{\text{recr}}(t') - \vartheta \tag{5.7}$$

ist somit proportional zur Geschwindigkeit der Erstarrungsfront $v_{recr}(t)$. Die Parameter γ und ϑ sind frei wählbar. Ein Nachpuls von der Form $I(t) = \gamma \cdot v_{recr}(t')$ würde dazu führen, dass die Phasengrenze in konstanter Tiefe stehen bliebe. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Phasengrenze zur Oberfläche zurückkehrt, kann durch den Subtrahenden ϑ in Gleichung (5.7) gezielt "eingestellt" werden.

Die von der Laserstrahlung zugeführte Energie wird oberflächennah absorbiert ($\alpha_{eff} = 10^6 \text{ cm}^{-1}$, vgl. Abschnitt 2.2.3). Bis zum Erreichen der Phasengrenze benötigt die Wärme die Zeit τ und muss daher bereits zum Zeitpunkt t' = t - τ zugeführt werden.

5.2.2 Pulsformung am Beispiel eines 20 ns langen Rechteckpulses

Das Vorgehen zur Pulsformung wurde auf einen $\tau_p = 20$ ns langen Rechteckpuls mit *I* = 65 MW/cm² angewendet. Die Auswirkung der Pulsformung auf den Schmelzprozess wird anhand der Schmelztiefe erklärt. Bild 5.8 oben zeigt den Intensitätsverlauf des Recheckpulses (linke Ordinatenachse) und den zeitlichen Verlauf der Schmelztiefe (rechte Ordinatenachse). In Bild 5.8 unten ist die mit *LCPSim* simulierte Phasenfrontgeschwindigkeit dargestellt. Für die in der vorliegenden Arbeit entwickelten Methode der



Bild 5.8: Oben: Intensitätsverlauf eines Rechteckpulses mit $I = 65 \text{ MW/cm}^2$ (rot) und der entsprechende Schmelztiefenverlauf $d_m(t)$ (blau). Die resultierende Phasenfrontgeschwindigkeit v_i ist im Diagramm unten aufgetragen.

Pulsformung ist nur der Verlauf der Phasenfrontgeschwindigkeit für t > $\tau_{\rm p}$ (schraffiert) von Interesse. Der Intensitätsverlauf des Nachpulses wurde durch Änderung des Faktors γ gemäß Gleichung (5.7) so lange angepasst, bis das Fließgleichgewicht für $\gamma = 1.35$. 1010 kg/s2m erreicht wurde. Ein Nachpuls mit diesem Intensitätsverlauf $I(t > \tau_{\rm p}) = 1.35 \cdot 10^{10}$ $kg/s^2m \cdot v_{recr}(t)$ würde also die Phasengrenze in der maximalen Tiefe halten.

Bild 5.9 oben zeigt den Verlauf der Intensität eines geformten Pulses, welcher (im Vergleich zum Rechteckpuls) die Phasengrenze mit reduzierter Geschwindigkeit zur Oberfläche zurückkehren Der Nachpuls lässt. (schraffiert) ist hier durch $I(t > \tau_{\rm p}) = 1.35 \cdot 10^{10}$ $kg/s^2m \cdot v_{recr}(t) - 4$ MW/cm² gegeben. Durch diesen Nachpuls wird die Maximalgeschwindigkeit

der Erstarrungsfront \hat{v}_{recr} um circa Faktor 5 reduziert. Die Phasengrenze bewegt sich mit beinahe konstanter Geschwindigkeit von $v_{recr} \approx 1.7$ m/s zur Oberfläche zurück (vgl. Bild 5.9 unten). Durch Anhängen dieses Nachpulses verlängert sich die Schmelzdauer von $t_m \approx 120$ ns auf $t_m \approx 350$ ns.



Bild 5.9: Oben: Intensitätsverlauf des geformten Pulses (rot), bestehend aus einem 20 ns langen Rechteckpuls mit angefügtem Nachpuls (schraffiert). Der sich bei Bestrahlung mit dem geformten Puls ergebende Verlauf der Schmelztiefe $d_m(t)$ ist mit Bezug zur rechten Ordinatenachse ebenfalls eingezeichnet. Die Geschwindigkeit der Phasenfront, welche durch die Bestrahlung mit dem geformten Puls induziert wird, ist im unteren Diagramm dargestellt.

5.2.3 Pulsformen zur direkten Änderung der prozesscharakteristischen Parameter

In diesem Abschnitt werden die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Pulsformen vorgestellt. Die Pulse sind derart geformt, dass sie jeweils einen der prozesscharakteristischen Parameter *Geschwindigkeit der Schmelzfront, Geschwindigkeit der Erstarrungsfront, Schmelzdauer* oder *Schmelztiefe* unabhängig von den anderen verändern. Diese geformten Pulse erlauben somit die gezielte Untersuchung der Auswirkung eines einzelnen prozesscharakteristischen Parameters auf das Prozessergebnis. Die geformten Pulse setzen sich jeweils aus einem Rechteckpuls mit zeitlich konstanten Intensitätsverlauf im Folgenden Hauptpuls genannt - und einem Nachpuls mit einem Intensitätsverlauf, wie er sich aus Gleichung (5.7) ergibt, zusammen.

Um die Auswirkungen auf die Prozessergebnisse auch im Experiment untersuchen zu können, wurden die Soll-Intensitätsverläufe an die PyroFlex[™] Laserstrahlquelle übertragen. Das Alleinstellungsmerkmal dieser Strahlquelle besteht darin, dass für jede einzelne Nanosekunde im Zeitfenster zwischen 0 ns und 600 ns ein Intensitätswert definiert (vgl. Abschnitt 1.3.1) und somit der gewünschte Intensitätsverlauf nachgebildet werden kann. Dies ist die technologische Grundlage, um zeitliche Pulsformung erfolgreich in der Praxis anzuwenden.

In den Bildern 5.10 bis 5.14 sind die Soll-Intensitätsverläufe (linke Ordinatenachsen) in rot und die resultierenden Schmelztiefenverläufe d_m (rechte Ordinatenachse) in blau als durchgezogene Kurven in den oberen Bildhälften eingezeichnet. Die von der Laserstrahlquelle emittierten und mit einer Photodiode aufgezeichneten, realen Intensitätsverläufe sowie die zugehörigen Schmelztiefen (mit LCPSim simuliert) sind jeweils gestrichelt eingezeichnet. In den unteren Bildhälften sind die simulierten Geschwindigkeiten der Phasenfronten dargestellt. Diese ergeben sich aus den aufgezeichneten, realen Intensitätsverläufen. Der Aufschmelzvorgang ist durch v > 0 m/s, der Erstarrungsvorgang durch v < 0 m/s charakterisiert. Es ist zu beachten, dass der Erstarrungsvorgang im Folgenden auch mit $v_{recr} > 0$ m/s charakterisiert wird (*recr* steht für engl. *recrystallization*). Trotz der sehr guten Übereinstimmung der realen Intensitäten mit den vorgegebenen, weichen Schmelztiefe und -dauer um bis zu 15 % von den Soll-Werten ab. Dies liegt daran, dass der Schmelzprozess sehr stark durch den Intensitätsverlauf innerhalb eines Laserpulses beeinflusst wird. Ein minimaler Unterschied in der Maximalintensität und damit in der Pulsenergiedichte des Hauptpulses (vgl. Ausschnitt in Bild 5.12, Puls 3) führt bereits zu der genannten Abweichung. Im Vergleich zu den durch die Pulsformung gezielt hervorgerufenen Veränderungen im Schmelz- und Erstarrungsvorgang sind die Auswirkungen dieser Intensitätsschwankungen jedoch vernachlässigbar. Daher eignet sich die Pulsformung zur gezielten Veränderung der prozesscharakteristischen Parameter. Überdies wird in Abschnitt 6.1.6 gezeigt, dass die Pulsformung eine praktisch schädigungsfreie Laserbearbeitung von Silizium ermöglicht.

Im Folgenden werden die Auswirkungen auf den Aufschmelz- und Erstarrungsvorgang bei der Bestrahlung mit unterschiedlich geformten Pulsen anhand des zeitlichen Verlaufs der Schmelztiefe erläutert. Einer der geformten Laserpulse beeinflusst dabei immer gezielt einen der resultierenden prozesscharakteristischen Parameter. Dieser unterscheidet sich von dem entsprechenden Parameter, welcher sich bei Bestrahlung mit dem Referenzpuls ergibt. Somit kann die Auswirkung dieses gezielt veränderten, prozesscharakteristischen Parameters auf das Prozessergebnis im direkten Vergleich zum Prozessergebnis bei Bestrahlung mit dem Referenzpuls analysiert werden.

Referenzpuls

Der Intensitätsverlauf des Referenzpulses ist in Bild 5.10 oben abgebildet und wurde dahingehend festgelegt, dass er zu den im Vergleich "extremsten" prozesscharakteristischen Parametern führt. Der Referenzpuls definiert entsprechend die maximale Geschwindigkeit der Schmelzfront, die maximale Schmelztiefe und die maximale Schmelzdauer in diesem Vergleich (s. Tabelle 5.1). Über die beiden letztgenannten Größen ist ebenso die Maxialgeschwindigkeit der Erstarrungsfront festgelegt:

Die Phasengrenze in einem Schmelzebad, welches insgesamt ca. 500 ns lange exisitert und über eine Zeitspanne von ca.



Bild 5.10: Oben: Intensitäts- und Schmelztiefenverlauf (soll: durchgezogen (—), real: gestrichelt (- -)) des Referenzpulses. Unten: Geschwindigkeit der Phasenfront.

300 ns eine Tiefe von $d_{\rm m} \approx 400$ nm aufweist, bewegt sich ohne weitere Energiezu- oder -abfuhr mit maximal $\hat{v}_{\rm recr} \approx 2.8$ m/s (und nicht schneller) zur Oberfläche zurück.

Die Geschwindigkeit der Phasenfront ergibt sich aus der Steigung der Ortskurve der Schmelztiefe und ist in Bild 5.10 unten eingezeichnet. Die Laserpulse 1 - 3 sind so geformt, dass die Werte der prozesscharakteristischen Parameter – bis auf den zu untersuchenden (fett markiert in Tabelle 5.1) – mit denen des *Referenzpulses* vergleichbar sind.



Puls 1: Pulsform zur Untersuchung der Geschwindigkeit der Schmelzfront

Bild 5.11: Oben: Intensitätsverlauf, welcher zu der im Vergleich geringsten Geschwindigkeit der Schmelzfront $v \approx 2.8$ m/s (unten) führt. Der Verlauf der Schmelztiefe ist ebenfalls im oberen Diagramm mit Bezug zur rechten Ordinatenache eingezeichnet. Die durchgezogenen Kurven (—) entsprechen den Soll-Verläufen, die gestrichelten Kurven (- -) den realen.

Die Geschwindigkeit der Schmelzfront wird durch die Intensität des Hauptpulses bestimmt. Durch Reduktion der Intensität von $I = 65 \text{ MW/cm}^2$ auf I = 8.4 MW/cm² verringert sich die maximale Geschwindigkeit der Schmelzfront von ca. 25 m/s (bei Bestrahlung mit dem Referenzpuls) auf $v \approx 2.8$ m/s. Die Werte der anderen prozesscharakterisitischen Parameter sind mit denen des Referenzpulses vergleichbar (s. Tabelle 5.1). Mit Hilfe dieser Pulsform und dem Vergleich der Prozessergebnisse, welche sich bei Bestrahlung mit Puls 1 und dem Referenzpuls ergeben, lässt sich also im Experiment der Einfluss der Geschwindigkeit der Schmelzfront auf das Prozessergebnis ermitteln.



Durch eine minimal höhere Pulsenergiedichte im Nachpuls (gestrichelt) wird sowohl die durchschnittliche als auch die maximale Geschwindigkeit der Erstarrungsfront um ca. Faktor 2 im Vergleich zur Verwendung des Referenzpulses reduziert. Die Durchschnittsgeschwindigkeit der Erstarrungsfront kann von $v_{\rm recr} \approx 1.2 \text{ m/s}$ auf $v_{\rm recr} \approx$ 0.6 m/s reduziert werden. Die maximale Geschwindigkeit der Erstarrungsfront tritt nun nicht mehr zwingend zu Beginn des Erstarrungsvorgangs, sondern im Verlauf der Erstarrung auf. Die vergrößerte Darstellung des Intensitätsverlaufs in Bild 5.12 zeigt, dass bereits eine geringe Abweichung der realen Intensität vom Soll-Wert zu Unterschieden in



Bild 5.12: Intensitätsverlauf (oben), welcher zu der im Vergleich geringsten Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront ($\hat{v}_{recr} \approx 1.6 \text{ m/s}$, unten) führt. Die vergrößerte Darstellung des Intensitätsverlaufs veranschaulicht die Abweichung des Ist- (gestrichelte Kurven (- -)) vom Soll-Verlauf (durchgezogenen Kurven (--)). Vergleiche hierzu auch Erklärung auf Seite 122.

der Schmelzdauer und -tiefe sowie den Geschwindigkeiten der Phasenfronten führen kann. In diesem Beispiel weichen die prozesscharakterisitischen Parameter um bis zu 15 % voneinander ab. Diese Abweichung ist allerdings klein im Vergleich zu den durch die Pulsformung hervorgerufenen Veränderungen im Schmelz- und Erstarrungsvorgang. Im Experiment kann trotzdem durch Vergleich der Prozessergebnisse von *Puls 2* mit denen des *Referenzpulses* auf den Einfluss der Geschwindigkeit der Erstarrungsfront geschlossen werden. Die übrigen prozesscharakterisitischen Parameter nehmen ähnliche Werte an (vgl. Tabelle 5.1).



Puls 3: Pulsform zur Untersuchung der Schmelzdauer

Bild 5.13: Intensitätsverlauf, welcher zu einer Schmelzdauer von $t_m \approx 225$ ns im Vergleich zu $t_m \approx 500$ ns (*Referenzpuls*) führt. Die Geschwindigkeit der Phasenfronten (beim Schmelzen und Erstarren) sind im unteren Diagramm eingezeichnet. Die durchgezogenen Kurven (—) entsprechen den Soll-Verläufen, die gestrichelten Kurven (- -) den realen.

keit der Erstarrungsfront nehmen wiederum ähnliche Werte wie bei Bestrahlung mit dem *Referenzpuls* an. Mit Hilfe von *Puls 3* kann also im experimentellen Vergleich der Einfluss der Schmelzdauer auf das Prozessergebnis untersucht werden.

Der Intensitätsverlauf von Puls 3 führt dazu, dass sich die Erstarrungsfront aus vergleichbarer Tiefe ($d_{\rm m} \approx 0.4~\mu{\rm m}$) und in ähnlicher Zeit (ca. 200 ns) wie bei der Bestrahlung mit dem Referenzpuls zur Oberfläche bewegt. Die Schmelzdauer ist dagegen nur ca. halb so lang. Sie beträgt bei Bestrahlung mit Puls 3 $t_{\rm m} \approx 225$ ns (Im Vergleich zu $t_{\rm m} \approx$ 500 ns bei der Bestrahlung mit dem Referenzpuls). Dies wird durch einen anderen Intensitätsverlauf des Nachpulses erreicht. Die Pulsenergiedichte dieses Nachpulses ist deutlich geringer als beim Referenzpuls.

Die Maximalgeschwindigkeit der Schmelzfront, die Schmelztiefe sowie die Maximalgeschwindig-

Puls 4: Pulsform zur Untersuchung der Schmelztiefe

Durch die Verkürzung der Pulsdauer des Hauptpulses auf 14 ns lässt sich mit Hilfe von Puls 4 die Auswirkung der Schmelztiefe auf das Prozessergebnis untersuchen. Im Vergleich zur Bestrahlung mit Puls 3 wird bei der Bestrahlung mit Puls 4 nur ca. 75% der Schmelztiefe erreicht. Die anderen prozesscharakteristischen Parameter (Geschwindigkeiten der Phasenfronten beim Schmelzen und Erstarren sowie die Schmelzdauer) sind bei der Bestrahlung mit Puls 3 bzw. Puls 4 wiederum vergleichbar.

Tabelle 5.1 stellt die Auswirkungen der geformten Pulse auf die prozesscharakterisitischen Parameter dar. Die *Pulse 1-3* verändern im Vergleich zum *Referenzpuls* gezielt



Bild 5.14: Intensitätsverlauf, welcher zu einer Schmelztiefe von $d_{\rm m} \approx 0.3 \,\mu{\rm m}$ im Vergleich zu $d_{\rm m} \approx 0.4 \,\mu{\rm m}$ (*Puls 4*) führt (oben). Die Geschwindigkeit der Phasenfronten (beim Schmelzen und Erstarren) sind im unteren Diagramm eingezeichnet. Die durchgezogenen Kurven (—) entsprechen den Soll-Verläufen, die gestrichelten Kurven (- -) den realen.

nur einen Parameter, wobei das veränderte Charakteristikum in der Auflistung fett hervorgehoben ist. Die übrigen Parameter bleiben konstant. Die prozesscharakterisitischen Parameter, welche sich bei Bestrahlung mit *Puls 4* ergeben, unterscheiden sich ebenfalls in nur einem Parameter (Schmelztiefe) von denjenigen bei Bestrahlung mit *Puls 3*. Mit Hilfe der Pulsformung können also erstmals die prozesscharakteristischen Parameter gezielt und unabhängig voneinander verändert werden. Dies erlaubt die experimentelle Untersuchung der Wirkung eines einzelnen prozesscharakteristischen Parameters auf das Prozessergebnis. Im nächsten Kapitel wird z. B. der Einfluss der *Geschwindigkeit der Erstarrungsfront* auf die *Ladungsträgerlebensdauer* analysiert.

Prozesscharakteris- tischer Parameter	Referenz	Puls 1	Puls 2	Puls 3	Puls 4
Maximalgeschwindigkeit der Schmelzfront	25.3 m/s	2.76 m/s	25.5 m/s	26.4 m/s	28.3 m/s
Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront	2.82 m/s	2.71 m/s	1.64 m/s	3.01 m/s	3.15 m/s
Schmelzdauer	497 ns	520 ns	503 ns	225 ns	208 ns
Schmelztiefe	0.40 µm	0.44 μm	0.39 μm	0.39 µm	0.28 µm

 Tabelle 5.1: Geformte Pulse zur experimentellen Untersuchung der Auswirkung der prozesscharakteristischen Parameter auf das Prozessergebnis.

5.3 Zusammenfassung

In der Literatur werden die Prozessergebnisse bei der Laserbearbeitung häufig mit den verwendeten Laserparametern korreliert. Da diese Korrelationen nicht eindeutig sind, wurde hier eine alternative Betrachtungsweise vorgeschlagen. In deren Zentrum stehen die sogenannten *prozesscharakteristischen Parameter*. Diese Parameter sind die eigentlichen, für das Prozessergebnis entscheidenden Größen. Änderungen in relevanten Prozessergebnisgrößen wie *Schichtwiderstand*, *Defektkonzentration* oder *Ladungsträgerlebensdauer* lassen sich nun direkt auf die Änderung eines prozesscharakteristischen Parameters zurückführen. So kann beispielsweise das Auftreten von unterschiedlichen Schichtwiderstands-Sättigungsniveaus, welche sich für verschiedene Laserfluenzen bei einer hohen Anzahl an Überfahrten ausbilden, mit Hilfe des prozesscharakteristischen Parameters Dotierprofil bzw. dem Produkt aus Dotiertiefe und Dotierkonzentration er-klärt werden.

Um die Ursache-Wirkungs-Zusammenhänge bei der Laserbearbeitung nicht nur konsistenter erklären, sondern auch gezielt beeinflussen zu können, wurde in der vorliegenden Dissertation eine Methode zur zeitlichen *Pulsformung* im Nanosekundenbereich entwickelt. Das Prinzip der Pulsformung basiert auf dem Ansatz, dass am Ende eines Laserpulses ein Nachpuls mit definiertem, zeitlichen Intensitätsverlauf "angehängt" wird. Das Ziel eines solchen Nachpulses ist die gezielte Beeinflussung der Position und Bewegung der Phasengrenze. Die theoretischen Überlegungen in Abschnitt 5.2.1 haben ergeben, dass der Intensitätsverlauf des Nachpulses proportional zur Geschwindigkeit der Erstarrungsfront, wie sie durch den Hauptpuls hervorgerufen werden würde, sein muss (vgl. Gleichung (5.7)). Durch die zeitliche Pulsformung ist es zum ersten Mal möglich, den Prozessablauf, bestehend aus der Aufschmelzphase, der flüssigen Phase - charakterisiert durch Schmelztiefe und Schmelzdauer - sowie der Erstarrungsphase, zu jedem Zeitpunkt präzise zu steuern. Mit ihrer Hilfe lässt sich auch ein einzelner prozesscharakteristischer Parameter gezielt beeinflussen (vgl. Tabelle 5.1). Im Experiment lässt sich also mittels zeitlicher Pulsformung ein Prozessergebnis direkt untersuchen, auf einen prozesscharakteristischen Parameter zurückführen und somit die grundlegende Laser-Material-Wechselwirkung erklären.

Im nächsten Kapitel werden laserinduzierte Defektmechanismen detaillierter analysiert. Es wird gezeigt, dass die Prozessergebnisgröße *Konzentration der laserinduzierten Kristalldefekte* maßgeblich vom prozesscharakterisitischen Parameter *Geschwindigkeit der Erstarrungsfront* abhängt. Mit Hilfe der Pulsformung wird diese Geschwindigkeit gezielt herabgesetzt und so die Dichte der laserinduzierten Kristalldefekte signifikant reduziert.

6 Laserinduzierte Defektmechanismen

In den vorigen Kapiteln wurde der laserinduzierte Schmelz-, Diffusions- und Erstarrungsvorgang von Silizium in seinen jeweiligen Phasen (Laser-Halbleiter-Wechselwirkung, Dynamik der Ladungsträger und Energieübertrag an das Festkörpergitter) theoretisch beschrieben. Die Theorie wurde in der Simulation nachgebildet und experimentell verifiziert. Zudem wurde in Abschnitt 5.2 eine Pulsformungsmethodik vorgestellt, welche die gezielte Kontrolle der prozesscharakteristischen Parameter Geschwindigkeit der Phasenfront beim Schmelzen und Erstarren, Schmelzdauer und -tiefe erlaubt. Diese Parameter sind die für die Prozessergebnisse relevanten Einflussfaktoren.

Eine solche Prozessergebnisgröße ist zum Beispiel die Defektkonzentration. In den folgenden Abschnitten werden Punktdefekte, sogenannte Vacancies als eine Erscheinungsform der laserinduzierten Defekte identifiziert. Diese Defekte entstehen beim Wiedererstarren von lasergeschmolzenem Silizium. In Abschnitt 6.1.3 werden diese Defekte mittels der Defektspektroskopie tiefer Störstellen nachgewiesen und ihre Konzentration mit der Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront korreliert. In einer weiteren Untersuchungsreihe wird mit Hilfe der entwickelten Pulsformungsmethodik der Einfluss dieses prozesscharakteristischen Parameters auf die Ladungsträgerlebensdauer untersucht. Im letzten Teil des Kapitels (Abschnitt 6.2) wird die Entstehung von amorphem Silizium bei der Laserbearbeitung mit ultrakurzen Laserpulsen ($\tau_p \approx 6 \text{ ps}$) erklärt und experimentell ebenfalls auf die Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront zurückgeführt.

6.1 Defektbildung beim Wiedererstarren

Kapitel 4 beinhaltet die mathematische Modellierung und Simulation des laserinduzierten Schmelz- und Erstarrungsvorgangs. Aus der Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Laserparametern und Prozessergebnissen geht hervor, dass die Änderung in den messbaren Prozessergebnissen nicht eindeutig durch die Änderung eines Laserparameters erklärt werden kann (vgl. Abschnitt 5.1). Zur Erklärung der Wirkzusammenhänge wurden die sogenannten *prozesscharakteristischen Parameter* eingeführt. Diese lassen sich wiederum durch die entwickelte Pulsformungsmethodik (vgl. Abschnitt 5.2, z. B. *Pulse 01 - 04*) gezielt und eindeutig verändern. Der entscheidende Parameter zur Ableitung der Pulsform ist die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront v_{recr}. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird zusätzlich die zentrale Bedeutung von v_{recr} bzw. \hat{v}_{recr} als prozesscharakteristischer Parameter hervorgehoben.

Die entscheidende Frage bei der Laserprozessierung von Silizium ist, wie sich die laserinduzierten Defekte auf die elektrischen Eigenschaften des Halbleiters auswirken. So treffen z. B. Hartiti *et al.* die Aussage, dass bis zum Zeitpunkt ihrer Veröffentlichung (1989) kein laserdotiertes oder implantiertes und anschließend lasergeschmolzenes Silizium-Bauteil (Diode oder Solarzelle) bessere elektrische Eigenschaften aufwies, als ein mit konventioneller Ofendiffusion hergestelltes Bauteil [133].

Beispielsweise haben Young *et al.* und Wang *et al.* die n-Basisdotierung von Dioden mittels Ionenimplantation und anschließendem Laserschmelzen hergestellt. Der Fehlerstrom dieser Dioden lag mit $10^7 - 10^8$ fA/cm² viel höher als bei konventionell diffundierten Dioden [134, 135]. Der im Vergleich hohe Fehlerstrom wird durch Rekombinationszentren in der Verarmungszone der p/n-Übergänge hervorgerufen. Bei den elektrisch aktiven Defekten, welche in einer Konzentration von $10^{13} - 10^{15}$ cm⁻³ vorliegen [133] und eine Größe von ≈ 10 Å aufweisen [27, 73], handelt es sich um Punktdefekte oder Cluster von Punktdefekten.

Zur Charakterisierung dieser laserinduzierten Defekte haben Nipoti *et al.* unter BBr₃-Atmosphäre laserdotiertes Silizium untersucht. Die Autoren haben dabei festgestellt, dass die eindiffundierten Boratome zwar vollständig elektrisch aktiviert sind, die Ladungsträgermobilitäten im diffundierten Bereich jedoch im Vergleich zur Referenz geringer sind [136]. Diese Tatsache deutet ebenfalls auf das Vorhandensein von Punktdefekten hin, welche als Streuzentren im dotierten Bereich wirken. Röntgenbeugungsuntersuchungen am dotierten Kristallgitter ergaben eine stark verkleinerte Gitterkonstante, die selbst unter Berücksichtigung der Dotierkonzentration und dem kleineren Durchmesser des Boratoms nicht zu erklären ist. Die Autoren schreiben dieses Ergebnis dem Fehlen einzelner Siliziumatome im ansonsten vollständigen Gitter zu [136].

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird diese Art von Punktdefekten, bei welchen es sich um Gitterleerstellen handelt, mit ihrem englischen Begriff *Vacancy* (Plural *Vacancies*) bezeichnet.

6.1.1 Entstehung von Vacancies

La Magna *et al.* haben die Entstehung von *Vacancies* bei der Laserbestrahlung von monokristallinem Silizium simuliert und im Experiment untersucht [75, 137]. Zur Beschreibung des laserinduzierten Schmelz- und Erstarrungsvorgangs verwendeten die Autoren einen stochastischen Ansatz (kinetische Monte Carlo-Simulation). Bei der kinetischen Monte Carlo-Simulation wird das Erstarren eines teilweise geschmolzenen

Siliziumvolumens als Abfolge von Übertrittsprozessen einzelner Atome aus der Schmelze ins Kritallgitter (und ggf. anders herum) betrachtet. Solche Übertritte finden laut Simulation dann statt, wenn das betrachtete Volumen unterkühlt ist, d. h. $T = T_c < T_m$. Aus der kinetischen Monte Carlo-Simulation folgt direkt, dass die Entstehung von *Vacancy*-Defekten als Konsequenz des Erstarrungsvorgangs zu verstehen ist [137].

Über diesen Ansatz wird außerdem der Zusammenhang zwischen der Vacancy-Entstehungsrate und der Geschwindigkeit der Phasenfront beim Erstarren des lasergeschmolzenen Gebiets wie folgt hergestellt:

Gilt für den Quotienten aus Geschwindigkeit der Erstarrungsfront v_{recr} und dem Temperaturgradienten $G_i = \frac{\partial T}{\partial z}|_{z \to z_i}$ an der Phasengrenze

$$\frac{v_{\text{recr}}}{G_{\text{i}}} > 1.667 \times 10^{-9} \, \frac{m^2}{K \cdot s},$$
(6.1)

so handelt es sich bei den entstehenden Punktdefekten um *Vacancies* [137]. Die *Vacany*-Entstehung hängt also direkt mit der Unterkühlung der Schmelze bzw. der Geschwindigkeit der Erstarrungsfront zusammen [75, 137].

Wird der laserinduzierte Schmelz- und Erstarrungsvorgang mit Hilfe eines Nicht-Gleichgewichtsmodells (vgl. Abschnitt 4.1) beschrieben, kann die Entstehung von *Vacancies* ebenfalls durch die Unterkühlung der Schmelze ΔT erklärt werden [133, 138, 139]. Der funktionale Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Erstarrungsfront v_{recr} und der Unterkühlung ΔT wird durch die *interface-response*-Funktion beschrieben (vgl. Abschnitt 4.1.2.1). Aus Gleichung (4.7) folgt für die Erstarrung

$$v_{\text{recr}} = \beta \cdot \Delta T. \tag{6.2}$$

Der entscheidende Parameter in beiden Erklärungsmodellen ist die Unterkühlung der Schmelze bzw. die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront v_{recr} . Diese kann experimentell mit Hilfe der Pulsformung gezielt verändert werden. Dieses wurde in Abschnitt 5.2.3 am Beispiel von *Puls 2* gezeigt.

Die Dichte an *Vacancy*-Defekten nimmt mit zunehmender Unterkühlung bzw. der Geschwindigkeit der Erstarrungsfront zu [53, 75, 137, 138]. Dieser Zusammenhang ist in Bild 6.1 dargestellt. Zur Umrechnung der Unterkühlung in die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront (obere Abszisse) wurde die Parametrisierung mit $\beta = 0.18$ m/s K⁻¹ [89] nach Gleichung (6.2) verwendet.

Beim Abkühlen des lasergeschmolzenen Materials auf Raumtemperatur bewegen sich die *Vacancies* im wiedererstarrten Silizium umher. Sie rekombinieren mit Zwischengitteratomen oder aggregieren zu Clustern. Solche Cluster werden Di-*Vacancy*(-Cluster) oder Multi-*Vacancies* genannt [75]. La Magna *et al.* haben Di-*Vacancy*-Cluster ebenfalls im nicht-geschmolzenen Gebiet hinter der Schmelzgrenze nachgewiesen [75]. Dort häufen sich die Punktdefekte bei wiederholter Laserbestrahlung an. Ihre Konzentration nimmt mit der Anzahl der Schmelzzyklen zu. Dieser Sachverhalt ist in Bild 6.2 dargestellt.

Durch die Anhäufung von Vacancy-Cluster an der Schmelzgrenze können ebenfalls die von Mannino et al. und Monakhov et al. durchgeführten SIMS Messungen an borimplantiertem und mehrfach lasergeschmolzenem Silizium erklärt werden [73,74]. Die Messungen zeigten eine erhöhte Borkonzentration im Gebiet der maximalen Schmelztiefe sowie ein Absinken der Konzentration in Richtung der Oberfläche. Das kann dadurch erklärt werden. dass die Gitterleerstellen, welche durch den Laserschmelzprozess entstanden sind, durch Boratome besetzt worden sind. Für das Ziel einer punkt-

defektfreien Laserbearbeitung muss deshalb bei der Prozessführung darauf geachtet werden, dass das gewünschte Ergebnis mit möglichst geringem Pulsüberlapp und einer geringen Anzahl an Schmelzzyklen erreicht wird.



Bild 6.1: *Vacancy*-Dichte in Abhängigkeit der Unterkühlung ΔT aus [137]. Zur Umrechnung der Unterkühlung in die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront v_{recr} wurde die Parametrisierung nach Gleichung (6.2) und $\beta = 0.18$ m/s K⁻¹ [89] verwendet.



Bild 6.2: Simulierte Di-*Vacancy*-Dichte mit $F = 1.0 \text{ J/cm}^2$ bzw. 1.2 J/cm² aus [75].

So können Vacany-Cluster hinter der Schmelzgrenze vermieden werden.

Pichler und Schindele *et al.* haben mit ihren Arbeiten das Verständnis der *Vacancy*-Entstehung während des Aufheiz- und Abkühlvorgangs von Silizium weiter ausgebaut [140,141]. *Vacancy*-Komplexe entstehen ebenfalls bei der Abkühlung von Maximaltemperaturen unterhalb der Schmelztemperatur auf Raumtemperatur. Die Defektdichte liegt mit $10^{12} - 10^{13}$ cm⁻³ [141] allerdings mindestens um eine Größenordnung unter der Defektdichte, welche beim Phasenwechsel von flüssig nach fest entsteht [133].

6.1.2 Ansätze zur Reduktion der Vacancy-Dichte

Young *et al.* beobachteten den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Erstarrungsfront und der Defektentstehung bei der Laserbearbeitung von Siliziumsolarzellen. Die Autoren erhitzten das Substrat während der Laserbestrahlung auf 600 °C. Dadurch reduzierte sich der Temperaturgradient im Festen, was nach Gleichung (5.5) zu einer geringeren Geschwindigkeit der Erstarrungsfront führt. Durch die Substratheizung verringerte sich die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront von 3.2 m/s auf 1.7 m/s [134]. Young *et al.* charakterisierten die elektrischen Eigenschaften der auf diese Weise hergestellten Solarzellen. Die Auswertung der Strom-Spannungskennlinien zeigte, dass die Solarzellen, deren Substrate bei der Laserbearbeitung zusätzlich erwärmt wurden, eine geringere Emittersättigungsstromdichte J_{0e}^{-1} und eine höhere offene Klemmenspannung V_{OC}^{-2} [134] aufwiesen. Die Wirkungsgrade der so gefertigen Zellen lagen somit über den Wirkungsgraden der Referenzzellen, welche bei Raumtemperatur prozessiert wurden.

Zusätzlich zur Substratheizung [134, 139, 142] kann die durchschnittliche Erstarrungsgeschwindigkeit über alternative Ansätze reduziert werden. Die Verwendung längerer Pulsdauern [143] oder die Verwendung von Laserpulsen längerer Wellenlänge und damit höherer Eindringtiefe verringern ebenfalls die durchschnittliche Geschwindigkeit der Erstarrungsfront. Mehrfachpulse eignen sich desweiteren zur Verringerung von v_{recr} , wobei die ersten Pulse das Substrat lediglich erwärmen [144].

Allerdings kann die Geschwindigkeitsspitze zu Beginn des Erstarrungsvorgangs \hat{v}_{recr} (vgl. Bild 5.8 unten bei ca. t ≈ 20 ns) durch diese Ansätze, welche alle den Temperaturgradient zwischen der Phasengrenze und dem festen Gebiet reduzieren, nicht vermieden werden [84].

¹Der Emittersättigungsstrom ist ein Maß für die Ladungsträgerrekombination im Emitter. Je höher die Werte für J_{0e} sind, desto mehr Ladungsträger gehen durch Rekombinationsprozesse verloren. Folglich limiert J_{0e} den Strom und die Spannung einer Solarzelle.

 $^{^2}V_{OC}$ (Open Circuit Voltage) ist die Maximalspannung, welche zwischen dem p- und n-Gebiet bei Beleuchtung der Solarzelle anliegt, wenn kein Strom fließt. Der Wirkungsgrad einer Solarzelle ist direkt proportional zu V_{OC} .

Ein alternativer Ansatz zur Reduktion der Geschwindigkeit der Erstarrungsfront ist die ganze oder teilweise Kompensation des Wärmeflusses über die Phasengrenze durch entsprechende Wärmezufuhr ins Schmelzebad. Im Fließgleichgewicht und aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit des flüssigen Siliziums genügt es, den Wärmezufluss lediglich an der Siliziumoberfläche anzupassen, um so den Wärmeabfluss aus dem Schmelzebad ganz oder teilweise zu kompensieren. Dieses Vorgehen bietet den Vorteil, dass gleichzeitig die Geschwindigkeitsspitze zu Beginn der Erstarrung vermieden wird.

Die in Abschnitt 5.2.1 entwickelte Pulsformungsmethodik ermöglicht erstmals die experimentelle Realisierung dieses Ansatzes: Der Hauptpuls schmilzt das Silizium bis zu einer gewünschten Tiefe auf. Über den Nachpuls wird die gesamte bzw. ein Teil der ins feste Gebiet abfließenden Wärme nachgeführt. Dadurch wird die Phasengrenze in konstanter Tiefe gehalten bzw. sie kehrt mit definierter Geschwindigkeit zur Oberfläche zurück. Der Intensitätsverlauf eines solches Laserpulses ist durch Gleichung (5.7) gegeben. Durch dieses Prinzip lassen sich sowohl die maximale als auch die durchschnittliche Geschwindigkeit der Erstarrungsfront - und dadurch die *Vacancy*-Dichte - reduzieren. Im nächsten Abschnitt wird eine Charakterisierungsmethode zur Bestimmung der *Vacancy*-Defektdichte vorgestellt. In den darauf folgenden Abschnitten wird erstmals der experimentelle Nachweis erbracht, dass die in dieser Arbeit entwickelte Vorgehensweise zur Reduktion der laserinduzierten Kristalldefekte zielführend ist.

6.1.3 Defektspektroskopie tiefer Störstellen (DLTS)

Zur Charakterisierung der elektrisch aktiven Defekte wird in der Literatur neben der oben erwähnten Strom-Spannungskennlinie [134] die Defektspektroskopie tiefer Störstellen (*DLTS*) vorgeschlagen [133,135,143,145]. Bei diesem Messverfahren wird durch Anlegen einer Sperrspannung an einen zuvor aufgebrachten Schottky-Kontakt die Raumladungszone (*RLZ*) des p/n-Übergangs verarmt. Ein kurzer elektrischer oder optischer Puls (im Bereich von 100 μ s) verkleinert die RLZ und somit auch deren Kapazität. Zusätzlich werden die Defektenergieniveaus mit Majoritätsladungsträgern aufgefüllt. Nach dem Ende des Füllpulses geben die Defekte die Majoritäten wieder frei. Dies führt zu einer langsameren Änderung der Kapazität im Vergleich zum defektfreien Material. Aus der Bestimmung der Kapazitätsänderung (Transiente) der RLZ in Abhängigkeit der Temperatur kann auf die Art des Defekts, die energetische Lage im Abstand zur Bandkante, die Konzentration und auf den effektiven Einfangquerschnitt geschlossen werden [146, 147]. Details zum Messverfahren können z. B. in [24] oder [147] nachgelesen werden. In Bild 6.3 sind beispielhaft DLTS-Messungen laserbestrahlter float-zone Silizium-Wafer (*FZ*) mit p-Typ und n-Typ Basisdotierung dargestellt.



Bild 6.3: Oben: DLTS-Temperaturscans eines n-Typ FZ-Silizium-Wafers, der mit einem ArF Excimer Laser mit F = 0.7J/cm² bestrahlt wurde [133]. Die untere Grafik zeigt eine DLTS-Messung eines mit F = 0.55 J/cm² bestrahlten p-Typ FZ-Silizium-Wafers [143].



Bild 6.4: Energetische Lage der *Vacancy*-Defektcluster aus Bild 6.3 ergänzt um Literaturwerte weiterer *Vacancy*-Defekte [133, 143, 145, 148–151]. Vergleiche die Zuordnung der Energieniveaus zum *Vacancy*-Defekt im Text.

Direkt nach dem Erstarren verbinden sich die *Vacancies* (V) mit Verunreinigungen im Wafer oder sich selbst. So entstehen z. B. Sauerstoff- (V-O), Sauerstoff-Kohlenstoff- (V-OC), Dotierstoff- (V-B), Di-*Vacancy*- (V-V) oder Multi- *Vacancy* - Cluster (V^x) [133, 148].

Je nach Basisdotierung des Siliziums (n- oder p-Typ) handelt es sich bei den Defekten um Rekombinationszentren für Elektronen (bezeichnet mit $E_1 = E_C - 180$ meV, $E_2 = E_C - 250 \text{ meV},$ $E_3 = E_C - 340 \text{ meV}.$ $E_4 = E_C - 430 \text{ meV},$ $E_5 = E_C - 530 \text{ meV}$ und $E_6 = E_C - 600 \text{ meV}$ oder Löcher (bezeichnet mit $H_1 = E_V + 220$ meV, $H_2 = E_V + 370 \text{ meV},$ $H_3 = E_V + 480 \text{ meV}$ und $H_4 = E_V + 600 \text{ meV}$ [133, 143, 145, 148–151]. Die energetischen Lagen der Vacancy-Cluster sind in Relation zum Leitungsbzw. Valenzband in Bild 6.4 dargestellt. In n-Typ Silizium lassen sich die Defekte folgendermaßen zuordnen (Bild 6.4, oben): E_1 ist ein *Vacancy*-Sauerstoff-Komplex, E_2 und E_4 ein Di-*Vacancy* und E_3 ein Multi-*Vacancy*-Komplex. Ebenso sind E_5 (*Vacancy*-Sauerstoff-Komplex) und E_6 Rekombinationszentren für Minoritätsladungsträger.

In p-Typ Silizium (vgl. Bild 6.4, unten) können Di-*Vacancy*-Komplexe H_1 , *Vacancy*-Sauerstoff-Kohlenstoff-Komplexe H_2 oder *Vacancy*-Bor-Komplexe H_3 entstehen. Die Herkunft des H_4 Defekts ist nicht eindeutig geklärt, könnte aber von interstitiellem Bor herrühren [133, 143, 145, 148–150].

Zum Beleg der Hypothese, dass sich die laserinduzierte Defektdichte mit Hilfe der in dieser Arbeit entwickelten Pulsformungsmethodik reduzieren lässt, wurden alle nachfolgenden Versuchsreihen auf blankem p-Typ FZ-Silizium ohne zusätzlichen Dotierstoff durchgeführt. So wurde sichergestellt, dass die gemessenen Defekte ausschließlich von der Laserbestrahlung herrühren. Die Wafer wurden mit Rechteck- und geformten Pulsen mit einem Pulsüberlapp von 33% des Schmelzedurchmessers flächig bestrahlt.

Die Laserparameter, die mit *LCPSim* ermittelten Schmelzdauern und -tiefen sowie die Maximalgeschwindigkeiten der Erstarrungsfronten \hat{v}_{recr} sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Nach der Laserbestrahlung wurden DLTS-Temperaturscans an den einzelnen, 5 x 5 mm² großen Feldern auf dem Wafer am Fraunhofer Institut für Integrierte Systeme und Bauelementetechnologie (FhG IISB) durchgeführt. Zur Probenpräparation wurde nach der Reinigung in Flusssäure ein Schottky-Kontakt auf der Probenvorderseite aufgedampft. Der ohmsche Gegenkontakt wurde durch InGa hergestellt und im DLTS-Messaufbau mit Leitsilber kontaktiert. Die Kontaktierung der Messseite erfolgte mit einem Golddraht auf einer Kontaktstelle von ca. 0.9 mm Durchmesser [152].

Bild 6.5 zeigt die an den verschiedenen Probenfelden am FhG IISB durchgeführten DLTS-Temperaturscans für eine Betrachtungsdauer der Transiente von 20.48 ms. Bei allen Messkurven liegen die Sperrspannungen bei 0.25 V und die Füllpulsspannungen bei -0.5 V. Die Messgebiete zeigen zum Teil erst bei hohen Füllspannungen signifikante Peaks. Dieses Verhalten deutet auf oberflächennahe Störstellen hin [152]. Zur besseren Unterscheidung der Kurven zeigt das kleine Diagramm in Bild 6.5 die Signalverläufe bei 10-fach vergrößerter Skalierung. Die Störstellen sind mit P₁ bis P₆ bezeichnet.

Versuchs-	Pulsdauer	Fluenz F	Schmelz-	Schmelz-	Maximalgeschw. d.
reihe	$ au_{ m p}$		dauer t _m	tiefe d _m	Erstarrungsfront
DLTS 1	2 ns	0.35 J/cm ²	51 ns	297 nm	11.6 m/s
DLTS 2	2 ns	0.25 J/cm ²	22 ns	154 nm	16.2 m/s
DLTS 3	5 ns	0.39 J/cm ²	43 ns	266 nm	12.3 m/s
DLTS 4	20 ns	0.65 J/cm ²	118 ns	439 nm	8.5 m/s
DLTS 5	Puls 2	1.49 J/cm ²	503 ns	390 nm	1.6 m/s

Tabelle 6.1: Laserparameter und prozesscharakteristische Parameter der zur Ermittlung der tiefen Störstellen verwendeten Laserpulse. Intensitätsverlauf *Puls 2* siehe Bild 5.12.



Bild 6.5: DLTS-Temperaturscans der laserbestrahlten p-Typ FZ-Si Proben. Die zu den Versuchsreihen DLTS 1- 5 gehörenden Laserparameter sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Im kleinen Diagramm links oben sind die DLTS-Signale um den Faktor 10 vergrößert dargestellt. Die zugehörenden Defektenergieniveaus und die jeweiligen Defektarten sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. Die Defektkonzentrationen sind in Bild 6.6 dargestellt.

6.1.4 Identifikation der Störstellen

Die Energieniveaus der einzelnen Defekte können aus den Arrheniusplots³ der DLTS-Temperaturscans aus Bild 6.5 extrahiert werden (vgl. Auswertung in [152]). Die Referenzierung der Defekte beschränkt sich auf Defekte, welche laut Literatur bei der Laserbestrahlung entstehen. Die Entstehungsursache aller Defekte P₁ bis P₆ lässt sich auf das Vorhandensein von *Vacancies* zurückführen. Die Messwerte und die Literaturwerte der Defektenergieniveaus sowie deren mögliche Ursachen sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Zur genaueren Charakterisierung der tiefen Störstellen müssten noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden. So könnten z. B. die Störstellen in der oberen Bandhälfte durch Bestrahlung und Analyse von n-Typ Silizium untersucht werden. Außerdem könnte über ein gezieltes Annealing der Proben vor der Messung auf die Stabilität der Defekte geschlossen werden. Die in Bild 6.5 und Tabelle 6.2 dargestellten Ergebnisse zeigen jedoch eindeutig, dass die bei der Laserbestrahlung entstehenden Defekte mit *Vacancies* in Zusammenhang stehen und experimentell direkt nachgewiesen werden können.

³Trägt man die DLTS-Signale logarithmisch über dem Kehrwert der Temperatur auf, so können die Kurven durch Geraden angenähert werden. Aus den Geradensteigungen erhält man die Ionisierungsenergien und damit die Defektenergieniveaus [147].

Messwert	Bezeich-	Literatur-	Defektart und Literaturquelle		
	nung	werte			
0.10 eV	P ₁	0.10 eV	Di- <i>Vacancy</i> -Sauerstoff (V-V-O) [150] Kohlenstoff-Defektpaar (interstitiell und substitutionell: C _i C _s) [151]		
0.22 eV	P ₂	0.22 eV - 0.23 eV	Di-Vacancy (V-V) [133, 135, 143, 151]		
0.27 eV	P ₃	0.27 eV - 0.29 eV	Vacancy-Bor (V-B) [148] Di-Vacancy-Wasserstoff (V-V-H) [151] Vacancy-Sauerstoff-Wasserstoff (V-O-H) [153]		
		0.31 eV	Vacancy-Sauerstoff-Bor (V-O-B) [135]		
		0.36 eV	Kohlenstoff-Sauerstoff-Defektpaar (jew. interstitiell: C_iO_i) [154]		
0.41 eV	P4	0.37 eV - 0.41 eV 0.47 eV - 0.48 eV	Vacancy-Sauerstoff-Kohlenstoff (V-O-C) [133, 135, 155], Multi-Vacancy (V^x) [140] Vacancy-Bor (V-B) [135, 143]		
0.51 eV	P ₅	0.51 eV	Bor-Wasserstoff (B-H) [153] Si Atome im Zwischengitter (Si _i -Si _i) [154]		
		0.6 eV	Bor Atome im Zwischengitter (B_i) [149]		
		0.63 eV	evtl. Siliziumoxid-Cluster (SiO _{x}) [156]		
0.66 eV	P ₆	0.67 eV - 0.68 eV	mechanische Verspannung [157] Sauerstoff-Kohlenstoff (O_i^x - C_i) [158]		

 Tabelle 6.2: Übersicht über Defektenergieniveaus in p-Typ-Silizium und Abgleich mit den aus Bild 6.5 abgeleiteten Energieniveaus.

6.1.5 Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront und Defektdichte

Nachfolgend wird der Zusammenhang zwischen der Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront und der Defektdichte im Experiment gezeigt. Die Defektdichten ergeben sich aus den Amplituden der Kapazitätstransienten [147] und wurden am FhG Institut für Integrierte Systeme und Bauelementetechnologie (IISB) ebenfalls aus den Arrheniusplots der DLTS-Temperaturscans extrahiert [152]. Die am IISB ermittelten Konzentrationen der einzelnen Defekte ($P_1 - P_6$) sind für die Versuchsreihen (DLTS 1 - 5) in Bild 6.6 dargestellt.⁴

Bild 6.6 zeigt einen deutlichen Unterschied in den Defektkonzentrationen. Laserparameter, welche vergleichsweise hohe Maximalgeschwindigkeiten der Erstarrungsfront

⁴Es ist zu beachten, dass die beim DLTS-Verfahren ermittelten Defektkonzentrationen von der Höhe der Silizium-Basisdotierung abhängen. Da die Basisdotierung der FZ-Wafer zwischen 2.5 Ωcm und 3.5 Ωcm schwankt, sind die ermittelten Defektkonzentrationen ggf. um den Faktor 5-6 zu hoch. Da dies jedoch für alle Messkurven in vergleichbarer Weise gilt, bleibt der relative Unterschied der Defektkonzentrationen (z. B. zwischen P₄ und P₅) erhalten [152].



Bild 6.6: Defektkonzentrationen der einzelnen Defekte P1 bis P6 für die verschiedenen Versuchsreihen (DLTS 1 - 5). Die in den Versuchsreihen verwendeten Laserparameter sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Die Bezeichnung der Defekte und mögliche Entstehungsursachen können Tabelle 6.2 entnommen werden.

zur Folge haben (*DLTS 1* mit $\hat{v}_{recr} = 11.6$ m/s und *DLTS 2* mit $\hat{v}_{recr} = 16.2$ m/s), führen zu höheren Defektkonzentrationen. Diese liegen ein bis zwei Größenordnungen über den Defektkonzentrationen, welche durch Laserparameter hervorgerufen werden, welche zu vergleichsweise geringen Maximalgeschwindigkeiten der Erstarrungsfront führen (*DLTS 4* mit $\hat{v}_{recr} = 8.5$ m/s und *DLTS 5* mit $\hat{v}_{recr} = 1.6$ m/s). Vor allem die Änderung der P₅-Defektkonzentration ist besonders ausgeprägt. Durch Reduktion von \hat{v}_{recr} kann laut Bild 6.6 insbesondere der Einbau von (Fremd-)Atomen auf Zwischengitterplätzen deutlich reduziert werden (vgl. P₅-Defektart in Tabelle 6.2).

Die Defekte P_1 und P_2 konnten bei den Proben mit den Bezeichnungen DLTS 1 und DLTS 2 zwar detektiert, aber aufgrund der dominanten Peaks $P_3 - P_5$ nicht ausgewertet werden [152]. Die Entstehungsursache von P_6 liegt im vorliegenden Fall vermutlich in der Probenpräparation (Induzieren von mechanischen Verspannungen durch das Aufbringen und Kontaktieren des Schottky-Kontakts mittels Golddraht) begründet [152].

Bild 6.6 untermauert die Hypothese, dass die Dichte der mit *Vacancies* in Zusammenhang stehenden, laserinduzierten Kristalldefekte mit der Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront \hat{v}_{recr} zusammenhängt. Durch Reduktion der Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront konnte in diesem Experiment die Defektdichte um bis zu zwei Größenordnungen reduziert werden (vgl. P₅-Defektkonzentration von *DLTS 1* und *DLTS 5*).

6.1.6 Ladungsträgerlebensdauer und Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront

Die Diskussion in den vorigen Abschnitten hat gezeigt, dass beim Wiedererstarren von lasergeschmolzenem Silizium Störstellen mit tiefliegenden Defektenergieniveaus E_t in der Bandlücke entstehen (siehe auch Bild 6.4). Die für die untere Bandhälfte experimentell ermittelten Energieniveaus der Defekte sind in Tabelle 6.2 aufgeführt und die entsprechenden Defektdichten sind in Bild 6.6 dargestellt. Die Defektkonzentration steht mit der Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront in Zusammenhang.

Wie bereits in Abschnitt 3.1.1 erläutert, führen solche Defektenergieniveaus zu einer Reduktion der erzeugten, freien Ladungsträgerdichte. Dieser Verlustmechanismus wird durch die Shockley-Read-Hall (SRH)-Rekombination [57,58] beschrieben. Eine Zunahme der Defektdichte reduziert laut Gleichung (3.4) die Ladungsträgerlebensdauer. Die effektive Ladungsträgerlebensdauer ist eine der wichtigsten Größen zur Charakterisierung der Reinheit des Halbleitermaterials und -bauteils in der Halbleiter- und Photovoltaikindustrie [159, 160].

Im Folgenden wird daher eine Versuchsreihe vorgestellt, in der untersucht wurde, wie sich die Maximalgeschwindigkeit der Phasenfront beim Wiedererstarren von lasergeschmolzenem Silizium auf die Ladungsträgerlebensdauer⁵ auswirkt. Allerdings handelt es sich hierbei - wie aus obiger Diskussion ersichtlich - um einen indirekten Ursache-Wirkungs-Zusammenhang.

Nichtsdestotrotz sind experimentell umsetzbare Ansätze zur Beeinflussung der Ladungsträgerlebensdauer bei der Laserprozessierung von Silizium von großer, praktischer Bedeutung.

Im Experiment wurden sieben blanke, 6" n-Typ FZ-Silizium-Wafer mit <100> Orientierung und > 5000 Ω cm mit verschieden langen Rechteckpulsen sowie mit geformten Pulsen bestrahlt. Durch die Verwendung von n-Typ Silizium als Probenmaterial werden die in Abschnitt 6.1.4 vorgestellten Untersuchungen ergänzt, da bei der Bestrahlung dieses Siliziumtyps Defekte in der oberen Bandhälfte entstehen [133].

Um keine Fremdatome einzudotieren, fand die Bestrahlung unter N₂-Atmosphäre mit < 10 ppm Restsauerstoff statt. Nach der Laserbestrahlung wurden die Wafer RCA⁶ gereinigt und am Fraunhofer ISE mit 20 nm PECVD Al₂O₃ und 70 nm PECVD SiN_x

⁵Es ist zu beachten, dass die Ladungsträgerlebensdauer eine resultierende Größe ist, welche durch mehrere Faktoren bestimmt wird. Zusätzlich zu den Rekombinationsmechanismen (vgl. Abschnitt 3.1.1) beeinflussen zum Beispiel die Güte der Oberflächenpassivierung, die Überschussladungsträgerdichte und die Ladungsträgerdiffusion (vgl. Abschnitt 3.1.2) die Ladungsträgerlebensdauer [159].

⁶Bei der sogenannten RCA-Reinigung werden im ersten Reinigungsschritt Partikel und organische Verunreinigungen entfernt. Im zweiten Schritt werden metallische Verunreinigungen entfernt. Das bei der Reinigung entstehende RCA-Oxid, welches auch chemisches Oxid genannt wird, wird im dritten Reinigungsschritt durch einen kurzes Eintauchen in verdünnte Flusssäure (HF) wieder entfernt [161].

passiviert. Die Passivierung wurde zur Aktivierung anschließend bei 450°C für 180 s "gefeuert". So konnte der Einfluss der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit auf diese Messreihe auf ein Minimum reduziert werden.

Abgeschen von möglichen Defekten, welche bei der Weiterverarbeitung und Analyse der Wafer entstanden sein könnten, ist eine Änderung in der Ladungsträgerlebensdauer somit hauptsächlich auf die laserinduzierte Defektkonzentration zurückzuführen.

Die verwendeten Laserparameter sind in Tabelle 6.3 aufgelistet. Die Intensitätsverläufe der geformten Pulse sind in Anhang 8.4 abgebildet. Der Pulsüberlapp in horizontaler und vertikaler Richtung betrug abermals 33 % des Schmelzedurchmessers. Die Schmelzdauern und -tiefen sowie die maximalen Geschwindigkeiten der Erstarrungsfront \hat{v}_{recr} sind ebenfalls in Tabelle 6.3 aufgeführt.

Die Ladungsträgerlebensdauer der 4 x 4 cm² großen, gelaserten Felder wurde mittels Messung der quasistationären Photoleitfähigkeit $QSSPC^7$ ermittelt. Bei diesem kontaktlosen Messverfahren wird in der zu untersuchenden Probe mit Hilfe einer Blitzlampe kurzzeitig ein Ladungsträgerüberschuss Δn_{fc} erzeugt. Die Intensität der Blitzlampe und damit die Erzeugungsrate *G* der freien Ladungsträger (vgl. Gleichung (2.9)) wird durch eine kalibrierte Referenz-Solarzelle erfasst. Die erzeugten Ladungsträger erhöhen die Leitfähigkeit der Siliziumprobe (vgl. Gleichung (4.14)), welche über eine induktive Kopplung der Probe erfasst wird. Diese Änderung ist proportional zur effektiven

Beze Puls	eichnung/ dauer	Fluenz F	Schmelz- dauer t _m	Schmelz- tiefe <i>d</i> _m	Erstarrungs- geschw. \hat{v}_{recr}	Ladungsträger- lebensdauer $ au_{eff}$
#0	Referenz					$1235\pm99~\mu \mathrm{s}$
#1	Puls 06	1.72 J/cm ²	616 ns	264 nm	2.4 m/s	$1157\pm285~\mu\mathrm{s}$
#2	Puls 07	0.94 J/cm ²	228 ns	300 nm	2.7 m/s	$1027\pm140~\mu{ m s}$
#3	Puls 08	1.64 J/cm ²	595 ns	220 nm	2.5 m/s	$783\pm288~\mu{ m s}$
#4	300 ns	2.05 J/cm ²	842 ns	934 nm	2.8 m/s	$690\pm69~\mu s$
#5	Puls 09	1.39 J/cm ²	427 ns	252 nm	3.0 m/s	$748\pm222~\mu{ m s}$
#6	20 ns	0.54 J/cm ²	77 ns	319 nm	5.7 m/s	$617 \pm 11 \ \mu s$
#7	Puls 10	0.57 J/cm ²	104 ns	277 nm	6.8 m/s	$427\pm41~\mu{ m s}$
#8	10 ns	0.38 J/cm ²	39 ns	210 nm	12.1 m/s	$590 \pm 4 \ \mu s$
#9	5 ns	0.33 J/cm ²	29 ns	204 nm	15.3 m/s	$508\pm80~\mu\mathrm{s}$
#10	3 ns	0.23 J/cm ²	13 ns	121 nm	19.1 m/s	$377\pm6\mu s$

 Tabelle 6.3: Zur Ermittlung der Ladungsträgerlebensdauer verwendete Laserpulse und deren prozesscharakteristische Parameter. Die Intensitätsverläufe der geformten Pulse sind in Anhang 8.4 abgebildet.

⁷QSSPC ist die Abkürzung für (engl.) quasi-steady-state photoconductance. Das Messprinzip ist z. B. in [162, 163] im Detail beschrieben.
Ladungsträgerlebensdauer $\tau_{\rm eff} = \Delta n_{\rm fc}/G$ [162, 163].

Zusätzlich wurden kleinere Felder hergestellt, welche mittels Photolumineszenz-Spektroskopie⁸ (*PL*) vermessen wurden. Jeder Datenpunkt in Bild 6.7 ergibt sich somit aus mindestens drei, mit *QSSPC* vermessenen Feldern sowie mindestens fünf, mit PL vermessenen Feldern. Die Felder wurden zufällig über die Position des Wafers und auf mehrere Wafer verteilt. Dadurch werden eventuelle Schwankungen der Passivierqualität und mögliche Einflüsse des Wafermaterials auf die Messwerte in den Fehlerangaben berücksichtigt. Die einzelnen Datenpunkte entsprechen den Mittelwerten der Ladungsträgerlebensdauern der einzelnen Messfelder. Zur Ermittlung der Streuung der Messwerte wurde die Standardabweichung bestimmt und als entsprechende Fehlerbalken in Bild 6.7 eingezeichnet. Die effektiven Ladungsträgerlebensdauern τ_{eff} sind ebenfalls in Tabelle 6.3 aufgeführt.

Zur Veranschaulichung der Messwerte in Bild 6.7 wurde die Auftragung von τ_{eff} über dem Inversen der Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront \hat{v}_{recr}^{-1} gewählt. Diese Skalierung der Abszisse "entzerrt" die Darstellung der Messwerte #1 – #5 für kleine Geschwindigkeiten der Erstarrungsfront.

Die effektive Ladungsträgerlebensdauer der nicht-gelaserten Referenz liegt bei $\tau_{eff} \approx 1235 \pm 99 \ \mu s$ und ist als gestrichelte, waagrechte Linie mit dem entsprechenden Fehlerband (schraffiert) in Bild 6.7 eingezeichnet.

Aus Bild 6.7 geht hervor, dass die Ladungsträgerlebensdauer auf ca. 56 % der Referenz absinkt, wenn die Probe mit dem Rechteckpuls #4 ($\tau_p = 300 \text{ ns}$) bestrahlt wird. Die Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront ($\hat{v}_{recr} = 3.0 \text{ m/s}$; $\hat{v}_{recr}^{-1} = 0.33 \text{ (m/s)}^{-1}$), welche sich aufgrund der Bestrahlung mit diesem, $\tau_p = 300 \text{ ns}$ langen Rechteckpuls ergibt, ist die geringste, welche in dieser Versuchsreihe mit einem Rechteckpuls erzielt werden konnte. Der Rechteckpuls #10 mit $\tau_p = 3 \text{ ns}$ weist mit $\hat{v}_{recr} = 19.1 \text{ m/s}$ ($\hat{v}_{recr}^{-1} = 0.05 \text{ (m/s)}^{-1}$) die höchste Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront in dieser Untersuchungsreihe auf. Die Ladungsträgerlebensdauer beträgt bei diesem Laserparameter nur noch ca. 22 % des Referenzwertes.

Durch die Verwendung der zeitlich geformten Laserpulse lassen sich die Geschwindigkeiten der Erstarrungsfronten in einem weiten Bereich frei einstellen. Vor allem aber lassen sich maximale Geschwindigkeiten der Erstarrungsfront \hat{v}_{recr} von unter 2 m/s realisieren (vgl. DLTS-Versuchsreihe). Für die in dieser Versuchsreihe geringste Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront $\hat{v}_{recr} = 2.4$ m/s ergibt sich $\tau_{eff} \approx 1.16 \pm 0.3$ ms. Die Ladungsträgerlebensdauer liegt damit bei ca. 94 % der Referenzlebensdauer.

⁸Bei der Photolumineszenz-Spektroskopie handelt es sich um ein kontaktloses, zerstörungsfreies Messverfahren zur Bestimmung der lokalen Ladungsträgerlebensdauer in einer Solarzelle oder einem Wafer. Durch Lichtabsorption werden Elektron-Loch Paare erzeugt. Diese rekombinieren durch spontane Photonen-Emission in Form von Fluoreszenz oder Phosphoreszenz (vgl. Abschnitt 3.1.1). Das emittierte Licht wird detektiert und gibt Aufschluss über die elektronische Struktur der Probe.



Bild 6.7: Effektive Ladungsträgerlebensdauer in Abhängigkeit des Inversen der Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront \hat{v}_{recr}^{-1} . Durch die Auftragung nehmen die Werte von \hat{v}_{recr} von rechts nach links zu. Die quadratischen Datenpunkte kennzeichnen diejenigen Werte, welche sich bei Bestrahlung mit Rechteckpulsen ergeben. Die runden Symbole stehen für geformte Laserpuls-Intensitätsverläufe. Die Beschriftung der Datenpunkte ordnet den Messwerten die entsprechenden Laserparameter aus Tabelle 6.3 zu.

Der Standardfehler des Messwerts der Ladungsträgerlebensdauern ist bei der Verwendung von geformten Pulsen größer als bei der Verwendung von Rechteckpulsen. Dies liegt an den während des Experiments beobachteten Puls-zu-Puls Schwankungen. Anhand von Bild 5.12 in Abschnitt 5.2.3 wurde bereits gezeigt, welchen Einfluss ein nicht ganz dem Soll entsprechender Intensitätsverlauf im Haupt- oder Nachpuls auf die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront hat.

Die Intensitätsverläufe der Rechteckpulse #9 schwanken zum Beispiel im Mittel um ca. 4 % um den gemittelten Intensitätsverlauf. Dadurch liegen die Maximalgeschwindigkeiten der Erstarrungsfronten im Bereich von $\hat{v}_{recr} = 12.1 \text{ m/s} \pm 3 \%$. Hingegen variieren zum Beispiel bei den geformten Pulsen #1 die Intensitätsverteilungen im Hauptpuls von Puls zu Puls im Mittel um ca. 17 %. Die Maximalgeschwindigkeiten der Erstarrungsfronten können sich dadurch von Puls zu Puls um bis zu 0.4 m/s, was ca. 16 % entspricht, unterscheiden. Diese Unsicherheit in der Bestimmung der Maximalgeschwindigkeiten der Erstarrungsfronten ist als horzontaler Fehlerbalken für die einzelnen Datenpunkte in Bild 6.7 eingezeichnet. Ein Teil der Schwankungen in der Intensitätsverteilung der Laserpulse ist auf die elektrische Ansteuerung der Strahlquelle (Triggerung) zurückzuführen. Zum produktiven Betrieb der Strahlquelle mit einer Galvo-Scannereinheit müsste die Laseranlage um einen akusto-optischen Modulator (AOM) erweitert werden. So könnte die gepulste Laserstrahlung in diesem modifizierten Aufbau ununterbrochen emittiert werden. Der schnelle optische Schalter würde das "Abschalten" des Laserstrahls während der Scanner-Sprungzeit übernehmen. Dadurch würden zumindest die Intensitätsüberhöhungen nach dem elektrischen Unterdrücken der Pulsemission vermieden werden können.

Trotz der detektierten Puls-zu-Puls Schwankungen und der sensitiven Reaktion des Schmelzprozesses auf den Intensitätsverlauf innerhalb eines Laserpulses kann die Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront durch die in dieser Arbeit entwickelte, zeitlichen Pulsformungsmethodik im Mittel reduziert werden. Je geringer die Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront, desto weniger stark wird die Ladungsträgerlebensdauer durch die Laserprozessierung reduziert. Diese Schlussfolgerung wird durch Bild 6.7 untermauert.

So zeigen die in diesem Kapitel vorgestellten theoretischen Grundlagen und experimentellen Versuchsreihen zur Laserbearbeitung von Silizium deutlich die Zusammenhänge zwischen der maximalen Geschwindigkeit der Erstarrungsfront, der Entstehung und Konzentration von Punktdefekten sowie der Ladungsträgerlebensdauer auf. Mit diesem Wissen kann - je nach Zielapplikation - die passende Laserpulsdauer bzw. der Intensitätsverlauf innerhalb eines Laserpulses gezielt gewählt werden.

So sind beispielsweise zur Realisierung von Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden möglichst hohe effektive Ladungsträgerlebensdauern Voraussetzung. Eine Reduktion der Defektdichte und dadurch eine höhere Ladungsträgerlebensdauer kann durch die Verringerung der Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront \hat{v}_{recr} erzielt werden. Für diesen Anwendungsfall eignet sich die in Abschnitt 5.2 erarbeitete und in den Abschnitten 6.1.3 und 6.1.6 experimentell verwendete zeitliche Pulsformung.

Im Gegensatz dazu basieren Silizium IR-Sensoren auf einer möglichst geringen Ladungsträgerlebensdauer. In diesem Fall müsste eine möglichst hohe Defektdichte durch eine möglichst hohe Geschwindigkeit der Erstarrungsfront hervorgerufen werden. Dies lässt sich zum Beispiel durch die Laserbearbeitung mit sehr kurzen Laserpulsen (Pulsdauern im Piko- oder Femtosekundenbereich) realisieren (vgl. Bild 6.1) [164].

Wie sich die Laserbestrahlung mit Pulsdauern von wenigen Pikosekunden auf die Kristallstruktur des Siliziums auswirkt wurde im Rahmen einer weiteren Versuchsreihe, welche im nächsten Abschnitt vorgestellt wird, untersucht.

6.2 Laserinduzierte Amorphisierung

In den Abschnitten 6.1.5 und 6.1.6 wurde gezeigt, dass die Dichte an laserinduzierten Defekten mit der Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront ansteigt. Als Folge nimmt die Ladungsträgerlebensdauer ab. Die Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront ist laut Gleichung (4.13) umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Pulsdauer. In diesem Abschnitt wird untersucht, wie sich eine Erhöhung der Geschwindigkeit der Erstarrungsfront durch Reduktion der Pulsdauer auf die Kristallstruktur des Siliziums auswirkt. Hierzu wird der laserinduzierte Schmelz- und Erstarrungsvorgang für Pulsdauern im Pikosekundenbereich betrachtet.

Wird kristallines Silizium mit ultrakurzen Laserpulsen (Pikosekunden und kürzer) [165] oder mit UV Laserpulsen [166] bestrahlt, so kann das geschmolzene Silizium amorph erstarren. Tsu *et al.* schreiben diese experimentelle Beobachtung den hohen Abkühlraten von bis zu 10^{14} K/s zu [166]. Die resultierenden Temperaturgradienten führen zu Geschwindigkeiten der Erstarrungsfront $\hat{v}_{recr} > 15$ m/s [167]. Die empirisch ermittelte Grenzgeschwindigkeit v_{aSi} , ab welcher flüssiges Silizium amorph erstarrt, liegt zwischen 15 m/s und 25 m/s [44, 78]. Bei der thermodynamischen Betrachtung des Erstarrungsvorgangs würden diese Grenzgeschwindigkeiten zu einer Unterkühlung von $\Delta T = 200$ K \pm 50 K führen [78, 86, 139]. Somit ergibt sich die Umwandlungstemperatur zu:

$$T_c = T_m - \Delta T = 1683 \text{ K} - (200 \pm 50) \text{ K} \approx 1480 \text{ K} \pm 50 \text{ K}.$$
 (6.3)

Diese Temperatur entspricht der Schmelz- bzw. Erstarrungstemperatur von amorphem Silizium $T_{aSi} \approx 1480 \text{ K} \pm 50 \text{ K}$ [168].

Ähnlich wie kristallines Silizium besitzt amorphes Silizium zwar eine Nahordnung, doch ergibt sich aufgrund der unterschiedlichen Bindungswinkel und -längen keine Fernordnung. Dies bedeutet, dass einzelne Bindungen der Si-Atome nicht vollständig gesättigt sind (sogenannte *dangling bonds*). Dies führt zu energetischen Zuständen in der Bandlücke mit Dichten von bis zu 10²¹ cm⁻³. Diese Zustände reduzieren die mittlere Ladungsträgerlebensdauer, da sie Pfade für nicht-strahlende Rekombination bieten (vgl. Abschnitt 3.1.1) [169, 170].

Wood bezieht sich zur Erklärung der Amorphisierung während der Erstarrung des flüssigen Siliziums nicht auf die thermodynamische Berechnung der Temperaturgradienten an der Phasengrenze, sondern beschreibt den Erstarrungsvorgang mittels Nukleationstheorie [171]. Dieser Ansatz geht davon aus, dass bei hohen Geschwindigkeiten der Erstarrungsfront die einzelnen Atome, welche sich aus der Schmelze heraus mit dem Kristallgitter verbinden, nicht genügend Zeit haben, die Kristallstruktur perfekt weiterzubilden. Dies ist dann der Fall, wenn v_{recr} größer als die Kristallisationsrate ist. Die Folge ist die Bildung von Defekten, deren Dichte mit zunehmender Geschwindigkeit der Erstarrungsfront ansteigt. Im Gegensatz zu La Magna *et al.* verwendet Wood einen sehr allgemeinen Defektbegriff. Er subsummiert darunter Atome mit abweichenden Bindungswinkeln, Atome mit *dangling bonds* oder auch Atomfehlstellen (*Vacancies*) [171]. Überschreitet die Defekt-

dichte im wiedererstarrten Material einen gewissen Grenzwert (Wood schätzt die oberste Grenze der kritischen Defektdichte auf ca. 5 at.% ab), so bildet sich amorphes Silizium [171].

Der Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit der Erstarrungsfront und Defektdichte zeigt Bild 6.8 für die Kristallorientierungen <111>, <110> und <100>. Aus der Grafik lassen sich für die einzelnen Kristallorientierungen diejenigen Geschwin-



Bild 6.8: Defektkonzentration in Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Erstarrungsfront v_{recr} aus [171]. Laut Wood liegt die kritische Defektkonzentration zur Bildung von amorphem Silizium (a-Si) bei ca. 5 at.%.

digkeiten ablesen, ab welchen das Silizium amorph erstarrt. Für die <100> Orientierung liegt die kritische Geschwindigkeit der Erstarrungsfront bei $v_{aSi} \approx 18.5$ m/s.

Die generelle Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Erstarrungsfront von der Kristallorientierung lässt sich dadurch erklären, dass die Rate, mit welcher Atome aus der Schmelze in den Kristall übertreten von der Anzahl der zur Verfügung stehenden Bindungspartner an der Grenzfläche abhängt. Beispielsweise ist eine Phasengrenze in <100>-Richtung auf atomarer Ebene rauh. In diesem Fall können fast alle Grenzflächenatome eine Bindung eingehen. Im Gegensatz dazu stehen bei einer <111>-Oberfläche an der Phasengrenze nur ca. 60% der Grenzflächenatome für eine Bindung zur Verfügung. Folglich verläuft das Kristallwachstum in <111>-Richtung langsamer als in <100>-Richtung [172].

Die <100> Orientierung ist diejenige Kristallorientierung, in welcher die in dieser Arbeit verwendeten Versuchswafer vorlagen. Die <100> Orientierung ist laut Bild 6.8 am tolerantesten gegenüber der Defektbildung durch eine zu hohe Geschwindigkeit der Erstarrungsfront.

6.2.1 Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Erstarrungsfront und der Amorphisierung von Silizium

Laut der Diskussion im vorigen Abschnitt erstarrt flüssiges Silizium amorph, wenn sich die Phasengrenze - im Falle einer <100> Kristallorientierung - mit einer Geschwindigkeit größer als $v_{aSi} \approx 18.5$ m/s zur Oberfläche zurück bewegt. In diesem Abschnitt wird mit Hilfe von Prozesssimulationen untersucht, in welchen Bereichen des wiedererstarrten Volumens das Material amorph erstarrt ist, das heisst v_{aSi} erreicht bzw. übertroffen wurde.

Bild 6.9 zeigt die Ortsdarstellung der Simulationsergebnisse für einen Laserpuls mit einer Pulsdauer von $\tau_p = 1$ ns und einer Wellenlänge von $\lambda = 355$ nm für I = 300 MW/cm². Die Simulation kürzerer Pulsdauern ist in *LCPSim* nicht möglich, da die Simulation auf einem Gleichgewichtsmodell beruht und nur für Pulsdauern größer 1 ns verlässliche Ergebnisse liefert (vgl. Abschnitt 4.1.3). Daher sind die vorgestellten Simulationsergebnisse als Argumentationsunterstützung für eine qualitative Interpretation der in Abschnitt 6.2.2 vorgestellten experimentellen Ergebnisse zu begreifen. Ein direkter Vergleich mit dem Experiment ist nicht möglich, da im Experiment eine Pulsdauer von $\tau_p \approx 6$ ps verwendet wurde.

Die Werte für die Tiefe des Schmelzebads und die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront



Bild 6.9: Ortsdarstellung der Simulationsergebnisse für einen Laserpuls mit $\tau_p = 1$ ns, $\lambda = 355$ nm und I = 300 MW/cm². Gezeigt sind die Schmelztiefe d_m sowie die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront v_{recr} . Das Gebiet, in welchem das Silizium amporph erstarrt, ist schraftiert hervorgehoben.

sind jeweils im Schnitt durch das Zentrum des wiedererstarrten Gebiets senkrecht zur Oberfläche dargestellt. In dieser Auftragung über dem Ort nimmt die Geschwindigkeit der Phasengrenze v_{recr} vom Zentrum des Schmelzebads (x =0 μ m) zum Rand (x $= +/- 16 \ \mu m$) hin zu. Die höchsten Geschwindigkeiten der Erstarrungsfront treten entlang der Begrenzung des Schmelzgebiets bei x = $\pm - 16 \mu m$ auf, das heisst aufgrund der Rotationssymmetrie

entlang des Umfangs des geschmolzenen Gebiets. Die zur Amorphisierung führende Geschwindigkeit der Erstarrungsfront $v_{aSi} \approx 18.5$ m/s ist als gestrichelte, horizontale Linie eingezeichnet. Folglich tritt in denjenigen Bereichen, in denen die Ortskurve der Geschwindigkeit der Erstarrungsfront über v_{aSi} liegt, amorphe Erstarrung auf (vgl. auch Diskussion im vorigen Abschnitt). Diese Gebiete sind in Bild 6.9 schraffiert hervorgehoben. Konzentrisch um das kristallin erstarrte Schmelzzentrum herum bildet sich also ein Ring aus amorphen Silizium aus. Im folgenden Abschnitt wird der experimentelle Nachweis zur Entstehung von amorphem Silizium vorgestellt.

6.2.2 Experimenteller Nachweis von amorphem Silizium

Zum experimentellen Nachweis der Amorphisierung von Silizium bei hohen Geschwindigkeiten der Erstarrungsfront wurden blanke Wafer mit ultrakurzen Laserpulsen (*UKP*) bestrahlt. In den Schmelzgebieten wurde anschließend die Raman-Kristallinität ermittelt [173]. Bei der Raman-Spektroskopie wird die inelastische Streuung von monochromatischer Laserstrahlung am Festkörpergitter bzw. an Molekülen analysiert [174]. Die Molekül- oder Gitterschwingungen des untersuchten Festkörpers führen zu einer Frequenzverschiebung des gestreuten Lichts im Vergleich zur Anregungslinie. Aus dem detektierten Frequenzspektrum lassen sich Rückschlüsse auf die Materialeigenschaften, wie z. B. Zusammensetzung, Kristallinität, Verspannung usw., der untersuchten Probe ziehen [174].

Die Raman-Charakterisierungen wurden von der Bosch-internen Analyseabteilung (CR/ARA) mittels eines konfokalen LabRAM Aramis Ramanspektroskop der Firma Horiba Jobin Yvon durchgeführt. Um möglichst oberflächennah detektieren zu können, wurde der Anregungslaser mit der kürzesten Wellenlänge ($\lambda = 473$ nm) und damit geringsten Eindringtiefe ($l_0 \approx 600$ nm) verwendet. Vor der Messung wurde eine Zweipunkt-Kalibrierung des Spektrometers (bei 0 und 520.7 cm⁻¹, der Position der Si-Si-Streckschwingungsbande im kristallinen Silizium [175]) an einem unbehandelten Siliziumwafer durchgeführt [173].

Die nachfolgend vorgestellten Experimente wurden mit dem Ultrakurzpulslaser TruMicro 5x50 der Firma Trumpf durchgeführt. Die Yb:YAG-Strahlquelle emittiert Laserpulse mit einer Pulsdauer von $\tau_p \approx 6$ ps in IR ($\lambda_1 = 1030$ nm). Durch das Frequenzverdopplungs- bzw. Verdreifachungsmodul können Laserpulse mit $\lambda_2 = 515$ nm bzw. $\lambda_3 = 343$ nm generiert werden.

In Bild 6.10 sind Lichtmikroskopaufnahmen einzelner wiedererstarrter Schmelzgebiete gezeigt. Diese wurden durch Bestrahlung mit einzelnen, $\tau_p \approx 6$ ps langen Laserpulsen mit $\lambda_3 = 343$ nm und verschiedenen Fluenzen auf poliertem Silizium hergestellt.





Das Schmelzgebiet, welches in Bild 6.10 links abgebildet ist, wurde durch einen einzelnen Laserpuls mit einer Fluenz von $F = 64.4 \text{ mJ/cm}^2$ erzeugt. Die Laserfluenzen, mit welchen das im mittleren bzw. rechten Bildausschnitt abgebildete Schmelzgebiet erzeugt wurde, betrugen $F = 206.7 \text{ mJ/cm}^2$ bzw. $F = 370.8 \text{ mJ/cm}^2$. Neben der Zunahme des Durchmessers des modifizierten Gebiets ist außerdem zu erkennen, wie das farbige Ringmuster mit zunehmender Fluenz größer wird. Beim Überschreiten der Grenzfluenz von $\hat{F}_{\text{th,aSi}} = 2 \cdot \text{F}_{\text{th,aSi}} \approx 495 \text{ mJ/cm}^2$ erscheint im Zentrum des Schmelzgebiets wieder Silizium, welches unter dem Lichtmikroskop dieselbe Farbe wie die nicht-bestrahlte Umgebung aufweist (vgl. Bild 6.10, rechts).

In der unteren Hälfte in Bild 6.10 sind die Ergebnisse der Prozesssimulation für die Schmelztiefen $d_{\rm m}$ und die Geschwindigkeiten der Erstarrungsfronten $v_{\rm recr}$ für die jeweiligen Fluenzen im Querschnitt durch das Zentrum des Schmelzebads dargestellt. Die waagrechte Linie stellt die kritische Geschwindigkeit der Amorphisierung $v_{aSi} \approx$ 18.5 m/s nach Wood dar [171]. Die mittels *LCPSim* berechneten Schmelzedurchmesser wurden über einen Skalierungsfaktor mit den experimentellen Ergebnissen zur Übereinstimmung gebracht. Diese Skalierung ist nötig, da eine Simulation mit $\tau_{\rm p} = 6$ ps in *LCPSim* nicht möglich ist. Trotzdem bilden die skalierten Simulationsergebnisse das Experiment sehr gut ab. Diejenigen Bereiche des geschmolzenen Gebiets, für welche $v_{\rm recr} > v_{aSi}$ gilt, erstarren laut Simulation ebenfalls amorph.

An den markierten und beschrifteten Stellen in Bild 6.10 rechts (# 1 – # 4) wurden die in Bild 6.11 dargestellten Raman-Spektren bestimmt. Die Spektren sind auf die Intensität des Anregungslasers normiert und zur besseren Darstellung um jeweils eine Einheit entlang der Ordinate verschoben. Im Zentrum des Schmelzgebiets bei Messpunkt # 1 charakterisiert die scharfe Stokes-Linie bei 520.7 cm⁻¹ die monokristalline Phase. Die Raman-Spektren der Messpunkte außerhalb des Zentrums (# 2 – # 4) weisen einen zusätzlichen Peak mit Maximum bei ca. 472.1 cm⁻¹ auf. Diese Wellenzahl entspricht der des amorphen Siliziums [169]. Im Messpunkt # 2 des bläulich-grün verfärbten Bereichs aus Bild 6.10 wird zusätzlich ein schmaler defektkristalliner Bereich detektiert. Dieser ist im Spektrum durch den Peak bei 507.4 cm⁻¹ charakterisiert. Hierbei handelt es sich um nanokristallines oder Wurtzit-Silizium [173].

Die Spektren in Bild 6.11 entstehen durch die Überlagerung der Raman-Signale der kristallinen mit denen der amorphen und defektkristallinen Phase. Aus dem Verhältnis des kristallinen Referenzspektrums und den gemessenen Spektren lässt sich die Raman-Kristallinität ermitteln.

Die Raman-Kristallinität beträgt im Messpunkt # 1 100 % und sinkt im Messpunkt # 2 auf nur ca. 27 % ab. Der rötlich erscheinende Bereich bei Messpunkt # 3 weist eine Raman-Kristallinität von 23 % auf, d.h. der Anteil an amorphem Silizium liegt bei 77 %. Dieser Anteil nimmt zum Rand hin auf 19 % ab (Messpunkt # 4) [173].



Bild 6.11: Raman-Spektren der vier, in Bild 6.10 markierten Messstellen. Die Bande der kristallinen Phase liegt bei 520.7 cm⁻¹ [175]. Der breite Peak mit Zentrum bei ca. 472.1 cm⁻¹ charakterisiert die amorphe Phase (Kurven # 2 – # 4) [169]. Im Raman-Spektrum des Messpunkts # 2 erscheint zusätzlich die Bande der defektkristallinen Phase mit ihrem Peak bei 507.2 cm⁻¹. Die Kristallinität des Raman-Spektrums #1 beträgt 100 %. Der Hauptbestandteil der untersuchten Bereiche # 2 und # 3 ist mit einer Rest-Kristallinität von 27 % bzw. 23 % amorph. Der amorphe Anteil im Spektrum nimmt zum Rand hin (# 4) auf 19 % ab [173].

Laut der Prinzipskizze in Bild 6.9 nimmt die Schichtdicke des amorphisierten Materials vom Zentrum des Schmelzgebiets nach außen hin ab. Die Abnahme erfolgt ab dem Abstand vom Zentrum, bei welchem lokal die kritische Geschwindigkeit der Erstarrungsfront v_{aSi} überschritten wird. Die abnehmende a-Si Schichtdicke bestimmt die Interferenzfarbe der Ringstrukturen in Bild 6.10.

Die Untersuchungen in diesem Abschnitt belegen, dass v_{recr} der prozesscharakteristische Parameter für die Amorphisierung von Silizium ist. Neben der Amorphisierung von blankem Silizium, welche bei der Bearbeitungswellenlänge von $\lambda_3 = 343$ nm experimentell nachgewiesen wurde, wurde im Rahmen dieser Dissertation ebenfalls die amorphe Erstarrung von Si_xN_y- und SiO₂-beschichtetem Silizium untersucht. Beim Vorhandensein dieser Dielektrika tritt Amorphisierung bei der Bestrahlung mit $\tau_p \approx 6$ ps bei allen drei Wellenlängen (λ_1 , λ_2 und λ_3) auf. Dies bestätigt abermals den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Erstarrungsfront und der Amorphisierung.

Für eine detaillierte Beschreibung der a-Si-Entstehung beim Vorhandensein einer dielektrischen Schicht unter Einbeziehung der Nukleation am Dielektrikum sei auf die Dissertationsschrift von Roland Gauch verwiesen [176]. Gauch untersuchte unter anderem die Auswirkungen von Ablation auf die Ladungsträgerlebensdauern. Der Autor zeigte experimentell, wie durch die Verwendung längerer Pulsdauern ($\tau_p = 47$ ps und 150 ps) eine Amorphisierung verhindert werden kann [176]. Den Betrachtungen in [176] liegt ebenfalls das in Abschnitt 6.2 erarbeitete Erklärungsmodell zur laserinduzierten Amorphisierung zugrunde.

6.3 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel vorgestellten theoretischen Grundlagen und experimentelle Untersuchungen tragen maßgeblich dazu bei, die Defektentstehungsmechanismen bei der Laserbearbeitung von Silizium zu verstehen. Auf dieser Basis konnte eine Prozessstrategie für eine schädigungsarme Laserbearbeitung von Silizium abgeleitet und umgesetzt werden.

Die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront v_{recr} ist der Schlüsselparameter für die in Abschnitt 5.2 entwickelte zeitliche Pulsformungsmethodik. Darüber hinaus ist sie bzw. die Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront als prozesscharakteristischer Parameter für die Bildung von mit Gitter-Leerstellen - den sogenannten *Vacancies* - in Verbindung stehenden Kristalldefekten verantwortlich.

Die Vacancy-Dichte nimmt mit zunehmender Geschwindigkeit der Erstarrungsfront zu (vgl. Bild 6.1). Kristalldefekte, welche beim Laserschmelzen von Silizium entstehen und in Zusammenhang mit Vacancies stehen (z. B. Di-Vacancies, Vacancy-Bor-Komplexe, (Fremd-)Atome im Zwischengitter etc.), wurden mit der Defektspektroskopie tiefer Störstellen (*DLTS*) experimentell nachgewiesen (vgl. Bild 6.5). Die Defekte konnten bekannten Defektmustern aus der Literatur (Tabelle 6.2) zugeordnet werden.

Durch die Anwendung der in Abschnitt 5.2 entwickelten Pulsformungsmethodik lässt sich die maximale Geschwindigkeit der Erstarrungsfront \hat{v}_{recr} auf unter 2.5 m/s reduzieren. Wird Silizium mit derart geformten Laserpulsen aufgeschmolzen, liegt die laserinduzierte Defektkonzentration um bis zu zwei Größenordnungen unter der Defektkonzentration, welche bei der Bearbeitung mit Rechteckpulsen auftritt (vgl. P₅-Defektkonzentration von *DLTS 1* und *DLTS 5* in Bild 6.6).

Da die mit *Vacancies* in Zusammenhang stehenden Defekte zu Energieniveaus in der Bandlücke führen, bieten sie Pfade für Rekombination und reduzieren somit die Ladungsträgerlebensdauer. Durch die Verwendung der geformten Laserpulse kann die Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront im Vergleich zur Verwendung von Rechteckpulsen reduziert werden. In der Versuchsreihe, deren Ergebnis in Bild 6.7 illustriert ist, konnten die Ladungsträgerlebensdauern der bestrahlten Flächen durch Reduktion von \hat{v}_{recr} auf unter 2.5 m/s auf beinahe dem Referenzniveau der unbestrahlten Probe gehalten werden.

Überschreitet die Defektdichte im wiedererstarrten Gebiet einen gewissen Grenzwert (Wood schätzt diesen bei Silizium auf ca. 5 at.% [171]), so weist das Material die Eigenschaften von amorphem Silizium auf. In Silizium kann eine solch hohe Defektdichte bei der Ultrakurzpulslaserbearbeitung im UV-Pikosekundenbereich entstehen. Ein wiedererstarrtes Schmelzebad kann aus einem kristallinen Zentrum und defektkristallinen bzw. amorphen Anteilen im Randbereich bestehen (vgl. Bild 6.10). Das Auftreten der Amorphisierung und das geometrische Erscheinungsbild lassen sich mit Hilfe von *LCP-Sim* qualitativ erklären. Der prozesscharakteristische Parameter ist wiederum die aus der starken Unterkühlung ΔT resultierende Geschwindigkeit der Erstarrungsfront v_{recr} . Kehrt die Phasengrenze beim Erstarrungsvorgang mit einer Geschwindigkeit zur Oberfläche zurück, welche gleich oder höher der kritischen Geschwindigkeit der Amorphisierung $v_{aSi} \approx 18.5$ m/s ist, erstarrt das Volumen amorph.

Eine Möglichkeit zur Vermeidung der Amorphisierung ist die Verwendung einer Laserwellenlänge mit höherer Eindringtiefe oder einer längeren Pulsdauer. Dadurch wird das Silizium in einer größeren Tiefe erwärmt, wodurch sich der Temperaturgradient an der Phasengrenze reduziert. Dies führt laut Gleichung (5.5) zu einer geringeren Geschwindigkeit der Erstarrungsfront. Gauch zeigt in seiner Dissertationsschrift [176], dass bereits die Erhöhung der Pulsdauer auf $\tau_p = 47$ ps ausreichend ist, um die Amorphisierung zu unterbinden. In diesem Fall wird der Temperaturgradient an der Phasengrenze so stark reduziert, dass \hat{v}_{recr} nur Werte kleiner als v_{aSi} annimmt.

7 Zusammenfassung

In der vorliegen Arbeit wurden die Wirkzusammenhänge bei der Laserbearbeitung von monokristallinem Silizium detailliert untersucht und das Prozessverständnis zum laserinduzierten Schmelz-, Diffusions-, und Erstarrungsvorgang erweitert. Ein Schwerpunkt der theoretischen und experimentellen Untersuchungen lag dabei auf der Analyse der Entstehung von laserinduzierten Kristalldefekten. Um die gewonnenen Erkenntnisse auch im Experiment zu untersuchen, wurde eine Pulsformungsmethodik zur zeitlichen Modulation des Intensitätsverlaufs eines einzelnen Laserpulses im Nanosekundenbereich entwickelt. Ein solcher Ansatz wurde in der Literatur bislang nicht vorgeschlagen. In dem untersuchten Bearbeitungsregime konnte die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront v_{recr} als der für die Entstehung von Kristalldefekten verantwortliche Parameter identifiziert werden. Je schneller sich die Phasengrenze zwischen dem festem und flüssigem Gebiet zur Oberfläche bewegt, desto höher ist die Anzahl der mit Vacancies in Zusammenhang stehenden Kristalldefekte. Bei Vacancies handelt es sich um nicht mit Siliziumatomen besetzte Gitterstellen. Über die Defektspektroskopie tiefer Störstellen konnten mehrere Defektenergieniveaus in der Siliziumbandlücke identifiziert werden. Die Reduktion der Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront von zum Beispiel \hat{v}_{recr} = 11.6 m/s auf 1.6 m/s mit Hilfe eines geformten Laserpulses führt zu einer Reduktion der Defektdichte um bis zu zwei Größenordnungen.

Erreicht die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront einen gewissen Grenzwert, welcher bei der UV-Pikosekunden-Laserbearbeitung von Silizium sogar überschritten wird, ist die induzierte Defektdichte so hoch, dass das Silizium amorph erstarrt. Die a-Si-Bildung konnte experimentell mit Hilfe der Raman-Spektroskopie nachgewiesen und qualitativ durch die Prozesssimulation erklärt werden.

In welcher Weise sich eine reduzierte Defektdichte auf die elektronischen Eigenschaften des Halbleiters auswirkt, wurde mittels Ladungsträgerlebensdauer-Analysen untersucht. Hierzu wurden Analysefelder mit Laserpulsen mit konstantem und moduliertem Intensitätsverlauf bestrahlt. In dieser Untersuchungsreihe variierte die maximale Geschwindigkeit der Erstarrungsfront je nach Laserparameter zwischen $\hat{v}_{recr} = 2.4$ m/s und $\hat{v}_{recr} = 19.1$ m/s. Die Ladungsträgerlebensdauer liegt nach Bearbeitung mit Laserpulsen, welche eine schnelle Erstarrung auslösen, bei nur noch ca. 30 % des Referenzwerts. Werden jedoch "geformte" Laserpulse verwendet, bleibt die Ladungsträgerlebensdauer bei ca. 94 % des Referenzwerts. Mit Hilfe der entwickelten Pulsformungsmethodik konnte also erstmals eine praktisch schädigungsfreie Laserbearbeitung von Silizium realisiert werden. Dies ist ein entscheidender Schritt auf dem Weg zur industriellen Anwendung des Laserschmelzens bzw. -dotierens in der Halbleiter- und Photovoltaikindustrie.

Voraussetzung zur Herleitung dieser Pulsformungsmethodik war das Verständnis der Wirkzusammenhänge zwischen einzelnen Laser- und Prozessparametern und dem messbaren Prozessergebnis. Zur Erklärung wurden die *prozesscharakteristischen Parameter* eingeführt. Darunter werden im Sinne der vorliegenden Dissertation Prozessgrößen wie zum Beispiel Schmelzdauer, Schmelztiefe, Geschwindigkeit der Erstarrungsfront, Temperaturgradient usw. verstanden. Diese prozesscharakteristischen Parameter sind die entscheidenden Größen, welche das messbare Prozessergebnis beeinflussen. Zur Untersuchung ihrer Abhängigkeit von den Laserparametern wurde die Simulationssoftware *LCPSim* erweitert und der laserinduzierte Schmelz- und Erstarrungsprozess modelliert. Es wurde beispielsweise gezeigt, dass die maximale Geschwindigkeit der Erstarrungsfront bei konstanter Bestrahlungsintensität umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Pulsdauer ist.

Die Simulationsergebnisse wurden am Beispiel der Schmelzdauer experimentell validiert. Die Dauer der schmelzflüssigen Phase wurde mittels zeitaufgelöster Reflexionsmessung bestimmt und mit den Simulationsergebnissen abgeglichen. Die Schmelzdauermessung erfolgte erstmals im kompletten Pulsdauerbereich zwischen $\tau_p = 10$ ns und $\tau_p = 500$ ns. Die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment ist im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut. Der vorgeschlagene Reflexionsaufbau kann sowohl zur zeitaufgelösten Bestimmung des laserinduzierten Temperaturanstiegs als auch zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Reflektivität zwischen Raum- und Schmelztemperatur während der Laserbestrahlung verwendet werden. Der aus der Literatur bekannte Temperaturbereich wurde somit durch die vorliegende Arbeit systematisch erweitert.

Die laserinduzierte Bor-Diffusion wurde anhand speziell gefertigter SiO₂:B-Precursorschichten untersucht. Über eine umfassende Charakterisierung der Precursorschichten und der Dotierergebnisse konnte auf die grundlegenden Mechanismen des Laserdiffusionsprozesses zurückgeschlossen werden. Die entwickelte Modellvorstellung hilft künftig bei der Interpretation von Laserdotierexperimenten. So findet eine Eindiffusion dann statt, wenn der Precursor in direktem Kontakt mit dem Silizium steht. Es konnte außerdem experimentell gezeigt werden, dass die Bor-Einbaurate proportional zur Borkonzentration an der Silizium-Precursor-Grenzfläche ist. Der Dotierstoffeinbau wird durch Prozessierung in Inertgasatmosphäre zusätzlich unterstützt. Zur Beschreibung der Laserdiffusion kann nun die Gesamt-Dotierkonzentration als prozesscharakteristischer Parameter herangezogen werden. Auf Basis der erarbeiteten Erkenntnisse wird folgende Prozess-Konfiguration zur Defektreduktion bei der Laserbearbeitung von kristallinem Silizium vorgeschlagen:

- Verwendung von monokristallinem Silizium mit <100> Kristallorientierung, da diese am tolerantesten gegenüber Defektbildung ist.
- Verwendung von Pulsdauern im Nanosekundenbereich mit einer Wellenlänge von λ = 532 nm, um eine Schmelztiefe zwischen einigen Nanometern und wenigen Mikrometern erzielen zu können.
- Verwendung möglichst langer Pulsdauern ($\tau_p > 500$ ns) bzw. Modulation des Intensitätsverlaufs eines einzelnen Laserpulses, um die Maximalgeschwindigkeit der Erstarrungsfront so weit als möglich zu reduzieren und so eine möglichst geringe *Vacancy*-Dichte zu generieren.
- Verwendung eines möglichst geringen Pulsüberlapps und möglichst wenig Überfahrten, um die *Vacancy*-Entstehung zu reduzieren.
- Bearbeitung unter Inertgasatmosphäre oder Verwendung einer *SiO*₂ Deckschicht, um die Eindiffusion von Fremdatomen aus der Umgebung zu verhindern.
- Im Falle einer gewünschten Dotierung: Verwendung eines möglichst hochdotierten Precursors mit einer Schichtdicke, welche für die verwendete Laserwellenlänge als Antireflexionsschicht dient, um die Anzahl der Schmelzzyklen auf ein Minimum zu reduzieren bei gleichzeitig effizienter Nutzung der Pulsenergie.

Fazit

Die vorliegende Dissertation zeigt, dass die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront der Schlüsselparameter zum Verständnis des laserinduzierten Schmelz- und Erstarrungsvorgangs sowie zur Defektbildung ist. Mit Hilfe der zeitlichen Pulsformung konnten in Grundlagenuntersuchungen die Einflussfaktoren auf die Prozessergebnisse ermittelt werden. Darüber hinaus eröffnet die zeitliche Pulsformung zum ersten Mal die Möglichkeit, eine praktisch schädigungsfreie Laserbearbeitung von Silizium zu realisieren. Die dargestellte Prozessführung ermöglicht damit die industrielle Anwendung des Strukturierens, Dotierens und Umschmelzens (*Annealing*) von Silizium mit Hilfe von Laserstrahlung in der Breite.

8 Anhang

8.1 Modellierung des Absorptionskoeffizienten

Die Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von Silizium haben Rajkanan *et al.* in [29] veröffentlicht. Die Autoren unterteilten die Beiträge zum effektiven Absorptionskoeffizienten α_{eff} in zwei Teile. Der eine Teil rührt von der direkten Photonenabsorption (direkter Bandübergang) her, während der andere Teil von der Absorption eines Photons unter Zuhilfenahme eines Phonons (indirekter Bandübergang) herrührt. Durch die Verwendung der Impulse von transversal optischen (TO) und transversal akustischen (TA) Phononen wurde das Absorptionsmodell an die experimentellen Daten angepasst.

Die Veränderung der Bandlückenenergie $E_{g1}(T)$ mit der Temperatur T fließt über Gleichung (2.14) [51] in den Ausdruck für den temperaturabhängigen Absorptionskoeffizient

$$\alpha(T) = \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} C_{i} A_{j} \left[\frac{\left\{ hv - E_{gj}(T) + E_{pi} \right\}^{2}}{exp(-E_{pi}/kT) - 1} + \frac{\left\{ hv - E_{gj}(T) - E_{pi} \right\}^{2}}{1 - exp(-E_{pi}/kT)} \right] + A_{d} \left\{ hv - E_{gd}(T) \right\}^{1/2}$$
(8.1)

Parameter	Wert	Kommentar
$E_{g1}(0)$	1.1557 eV	Energie der indirekten Bandlücke
$E_{g2}(0)$	2.5 eV	Energie der zweiten indirekten Bandlücke
$E_{\rm gd}(0)$	3.4 eV	Energie der direkten Bandlücke
E _{p1}	$1.827 \times 10^{-2} \text{ eV}$	TA, $\theta = 212$ K
E _{p2}	$5.773 \times 10^{-2} \text{ eV}$	TO, $\theta = 670 \text{ K}$
<i>C</i> ₁	5.5	
C_2	4.0	
A_1	$3.231 \times 10^{2} \text{cm}^{-1} \text{eV}^{-2}$	
A2	$7.237 \times 10^{3} \text{cm}^{-1} \text{eV}^{-2}$	
Ad	$1.052 \times 10^{6} \mathrm{cm}^{-1} \mathrm{eV}^{-2}$	

[29] ein. Die zur Berechnung von Gleichung (8.1) benötigten Werte sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst.

 Tabelle 8.1: Werte zur Berechnung des temperaturabhängigen Absorptionskoeffizienten von Silizium nach Rajkanan et al. aus [29].

8.2 Implementierung der Diffusion in LCPSim

Die Diffusionsgleichung, welche die Bewegung von Fremdatomen in der Flüssigphase beschreibt, ist durch

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(D_{l} \frac{\partial C_{l,L}(z,t)}{\partial z} \right) = \frac{\partial C_{l,L}(z,t)}{\partial t}$$
(8.2)

mit der Randbedingung

$$C_{s,L} = k_{l,L} \cdot C_{l,L} \tag{8.3}$$

an der Phasengrenze $z = z_i$ gegeben [82]. $C_{s,L}$ und $C_{l,L}$ sind hierbei die Löslichkeitslimits der betrachteten Fremdatome im wiedererstarrten (Index *s* für *solid*) und flüssigen (Index *l* für *liquid*) Silizium. Der Segregationskoeffizient $k_{l,L}$ gibt an, welcher Anteil der im flüssigen Silizium gelösten Fremdatome $C_{l,L}$ beim Erstarren maximal in das Festkörpergitter eingebaut wird. Bei Diffusion unter Gleichgewichtsbedingungen (verdeutlicht durch den Index 0) gilt für den Segrekationskoeffizienten von Bor in Silizium $k_0 \leq 0.2$ für T < 900 °C [177].

Unter den Nicht-Gleichgewichtsbedingungen des Laserprozesses (verdeutlicht durch den Index *L*) wird das Gleichgewichts-Löslichkeitslimit $C_{l,0}$ bei weitem übertroffen. Die Segregationskoeffizienten für die gängigen Dotieratome Bor und Phosphor nehmen den Wert ≈ 1 an [178]. Das bedeuted, dass nahezu alle in der Schmelze gelösten Fremdatome in den Festkörper eingebaut werden. Der Segregationskoeffizient hängt sowohl von der Geschwindigkeit der Erstarrungsfront $v_{recr}(t)$ als auch der Kristallorientierung ab [111].

Wird eine mögliche Ausdiffusion der Dotieratome bei der Betrachtung vernachlässigt, ändert sich die Randbedingung an der Oberfläche zu:

$$\left. \frac{\partial C_{l,L}(z,t)}{\partial z} \right|_{z=0} = 0.$$
(8.4)

Die Anfangsbedingungen unterscheiden sich je nach gewähltem Precursorsystem. Im Falle einer unerschöpflichen Dotierstoffquelle gilt $C_{s,L}(z,t=0)|_{z=0} = C_{l,L}(z,t)|_{z=0} = C_b$ = $C_{l,sat}$ mit der Oberflächenkonzentration C_b und dem Sättigungslimit des flüssigen Siliziums $C_{l,sat}$. In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich erschöpfliche Dotierstoffquellen betrachtet. Diese sind in *LCPSim* wie folgt abgebildet:

$$C_{l,L}(z,t=0)|_{z=0} = C_{l,sat} \frac{\theta(t)}{\theta_0}$$

$$\frac{\partial \theta(t)}{\partial t} = -D_l \frac{\partial C_{s,l}}{\partial z}.$$
(8.5)

 $\theta(t)$ ist die Beladungsdichte der Oberfläche mit Dotieratomen zum Zeitpunkt t. Die Initialbeladung beträgt θ_0 . Die Oberflächenkonzentration im Silizium nimmt von $C_{l,sat}$ linear so lange ab, bis die Dotierstoffkonzentration im Precursor größer als $C_{l,L}$ ist [82]. In *LCPSim* wird in jedem Zeitschritt zuerst die Wärmeleitung und anschließend die Dotierstoffdiffusion berechnet [82]. Die beiden Gleichungen sind allerdings nicht miteinander gekoppelt. Ebenso wird beispielsweise der Einfluss der Dotierung auf die optischen Eigenschaften in der Simulation vernachlässigt. Außerdem wird zur vereinfachten Lösung der Differentialgleichungen angenommen, dass der Diffusionskoeffizient temperaturunabhängig ist. Galvin *et al.* haben allerdings gezeigt, dass bei hohen Dotierkonzentration abnimmt [115]. Fell hat allerdings gezeigt, dass die simulierten Dotierprofile trotz dieser Vereinfachungen sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen [82].

8.3 SiO₂:B-Precursorschichten

8.3.1 Herstellung der Precursorschichten

Die verwendeten n-Typ CZ-Wafer mit 3-5 Ωcm wurden vor der Precursorabscheidung nasschemisch gereinigt. Bei der sogenannten RCA-Reinigung werden im ersten Reinigungsschritt Partikel und organische Verunreinigungen entfernt, bevor im zweiten Schritt metallische Verunreinigungen entfernt werden. Das bei der Reinigung entstehende RCA-Oxid (auch chemisches Oxid genannt) wird im dritten Reinigungsschritt durch einen kurzes Eintauchen in verdünnte Flusssäure (HF) wieder entfernt [161].

Nach der Reinigung wurden die Wafer im PECVD-Reaktor beschichtet. Der Vorteil der plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung ist, dass die Temperaturen während der Deposition im Vergleich zu anderen Beschichtungsverfahren mit ca. 300 °C relativ gering sind. Somit ist ausgeschlossen, dass während der Precursorabscheidung eine Eindiffusion der Precursoratome stattfindet. Auf die genauen Prinzipien der chemischen Gasphasenabscheidung zur Erzeugung dünner Schichten wird an dieser Stelle nicht eingegangen, sondern auf entsprechende Literatur verwiesen [179, 180].

Um die gewünschten Dotieratome in der Precursorschicht einzubauen, wird Diboran (B_2H_6) neben den Prozessgasen Silan (SiH₄), Stickstoffmonoxid (N₂O) und Argon (Ar) zugeführt. Die Schichtdicke des Precursors ergibt sich aus der Abscheidedauer, welche zwischen 6 s und 105 s liegt. Durch Variation der Abscheidedauer und des B₂H₆-Durchflusses zwischen 15 sccm und 74 sccm kann der absolute Borgehalt der Precursorschicht über weite Bereiche eingestellt werden. Tabelle 8.2 listet die für die experimentellen

Wafer- Bezeichnung	Diboran- fluss	Schichtdicke im Zentrum	Brechungs- index	Reflektivität bei 532 nm
Precursor 01	(74 + 0) sccm	80.1 nm	1.62	5.1 %
Precursor 02	(0 + 74) sccm	74.5 nm	1.63	5.6 %
Precursor 03	(0 + 74) sccm	73.8 nm	1.63	5.8 %
Precursor 04	74 sccm	77.2 nm	1.66	4.0 %
Precursor 05	15 sccm	78.3 nm	1.58	6.8 %
Precursor 06	74 sccm	80.7 nm	1.67	3.9 %
Precursor 07	74 sccm	40.5 nm	1.68	23.0 %
Precursor 08	15 sccm	41.9 nm	1.60	22.6 %
Precursor 09	15 sccm	5.4 nm	1.51	37.2 %
Precursor 10	15 sccm	18.6 nm	1.62	34.8 %
Precursor 11	74 sccm	40.5 nm	1.65	24.5 %
Precursor 12	74 sccm	4.9 nm	1.54	37.2 %
Precursor 13	74 sccm	8.5 nm	1.44	36.9 %
Precursor 14	15 sccm	10.5 nm	1.61	36.6 %
Precursor 15	15 sccm	89.1 nm	1.58	6.33 %

Untersuchungen hergestellten Schichtdicken und Konzentrationspaarungen auf. In der letzten Spalte sind die ellipsometrisch ermittelten Reflektivitäten der Precursorschichten eingetragen.

Tabelle 8.2: Schichtdicken und Konzentrationspaarungen der SiO2:B-Precursorschichten.

8.3.2 Charakterisierung der Precursorschichten mittels XPS

Eine Auswahl der Precursorschichten wurde vor und nach der Laserdotierung in der Bosch-internen Analyseabteilung (CR/ARA) durch *XPS*¹ charakterisiert. Mit Hilfe dieses Messverfahrens kann die chemische Zusammensetzung der Festkörperoberfläche analysiert werden. Hierzu werden die Bindungsenergien der Atome bzw. Moleküle bestimmt und mit tabellierten Werten verglichen [181]. Ein Tiefenprofil, wie es in Bild 8.1 dargestellt ist, kommt durch abwechselndes Sputtern mit Ar-Ionen und Analyse der Elementzusammensetzung der freigelegten Oberfläche zustande. Die Analysetiefe einer Einzelmessung beträgt ca. 5 nm. Bei den verwendeten Sputterparametern wird eine Abtragsrate von ca. 2.5 nm/min auf SiO₂ erwartet. Eine XPS-Messung gibt somit Auskunft über die Elementzusammensetzung in Abhängigkeit der Sputterzeit und damit der Tiefe. Der relative Fehler der Messwerte liegt im Bereich von 5 % bis 10 %. Vor allem wenn die Rauheit der Probenoberfläche in der Größenordnung der Analysetiefe liegt,

¹XPS ist die Abkürzung für X-ray Photoelectron Spectroscopy, dt. Röntgenphotoelektronenspektroskopie.



führt dies zu Unsicherheiten in der Messung. Bei zu rauhen Oberflächen 'verschmiert' das Tiefenprofil [182].

Bild 8.1: XPS-Tiefenprofil der Elementzusammensetzung von *Precursor 06.* Die Schichtdicke beträgt ca. 80 nm und besteht aus elementarem Sauerstoff, Silizium, Bor und Stickstoff [182].



Bild 8.2: XPS-Tiefenprofile der Borkonzentrationen in ausgewählten Precursorschichten [182]. Die Schichtdicke wurde über Variation der Abscheidezeit eingestellt.

Bild 8.1 zeigt die Elementzusammensetzung der ca. 80 nm dicken Precursorschicht 6. Der sprunghafte Anstieg des Siliziumsignals nach ca. 32 Sputterminuten in Verbindung mit dem Rückgang der anderen Signale weist auf den Beginn des Wafermaterials hin. Der bei dieser Abscheidung verwendete Diboran-Fluss von 74 sccm führt zu einer Bor-Konzentration von ca. 17 at%. Die Precursorschicht enthält außerdem ca. 50 at% Sauerstoff, ca. 25 at% Silizium und ca. 8 at% Stickstoff. Der C-Peak an der Oberfläche rührt von organischen Verunreinigungen her. Der B2H6-Fluss korreliert direkt mit der Bor-Konzentration im Precursor. Ein um ca. Faktor 5 auf 15 sccm reduzierter Diboran-Fluss führt zu einer um Faktor 5 geringeren Bor-Konzentration im Precursor (vgl. Bild 8.2, Precursor 07 und Precursor 08).



er verwendet wurden (vgl. Abschnitt 6.1.6). Die resultierenden, prozesscharakteristischen Parameter sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst Bilder 8.3 und 8.4 zeigen die modulierten Intensitätsverläufe der Laserpulse, welche zur Untersuchung der Ladungsträgerlebensdau-



Bild 8.3: Intensitätsverläufe (linke Ordinatenachsen) und Verlauf der Schmelztiefen (rechte Ordinatenachsen) zeitlich geformter Laserpulse. Oben links: Puls 06, oben rechts: Puls 07, unten links: Puls 08, unten rechts: Puls 09. Die prozesscharakteristischen Parameter sind in Tabelle 6.3 aufgelistet.



Bild 8.4: Intensitätsverlauf (linke Ordinatenachse) und Verlauf der Schmelztiefe (rechte Ordinatenachse) des zeitlich geformten Laserpulses *Puls 10*. Die prozesscharakteristischen Parameter sind in Tabelle 6.3 aufgelistet.

9 Veröffentlichungen, Abschlussarbeiten und Patentanmeldungen

Veröffentlichungen:

- DIEZ, M.; LETSCH, A.; WÜTHERICH, T.: *Selective Laser Ablation of Thin Di electrics on Solar Cells*. In: Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. 2011.
- LETSCH, A.; BARTL, D.; DIEZ, M.; GAUCH, R.; MICHALOWSKI, A.; HAF-NER, M.: *Laser processes for future solar cells*. In: Proceedings of SPIE 8243, Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing (LA-MOM) XVII. 2012.
- DIEZ, M.; ZHU, W.; AMETOWOBLA, M.; LETSCH, A.: Influencing factors on the laser doping (LD) process for solar cells. In: Stuttgarter Lasertage. Juni 2012.
- DIEZ, M.; SCHNIEDERS, C.; MICHALOWSKI, A.; AMETOWOBLA, M.; LETSCH, A.: *Fundamental investigation of process principles in laser doping*. In: Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. 2012.
- DIEZ, M.; AMETOWOBLA, M.; GRAF, T.: *Time-resolved reflectivity and temperature measurements during laser irradiation of crystalline silicon*. Journal of Laser Micro/Nanoengineering **12** (2017) Nr. 3, S. 230-234.

Im Rahmen der Dissertation betreute Abschlussarbeiten:

- SCHRÖDER, J.: Entwicklung eines Laserprozesses zur selektiven Ablation dielektrischer Schichten von kristallinen Silizium-Solarzellen. Fachhochschule Münster, Diplomarbeit, 2010.
- HÄFNER, T.: Untersuchungen zum Laserdotieren von Solarzellen einschlieβlich Konstruktion und Aufbau einer Laboranlage. Technische Universität Ilmenau, Diplomarbeit, 2010.
- SCHNEIDER, F.: Grundlagenuntersuchungen zum Laserdotieren von kristallinen Siliziumsolarzellen. Universität Ulm, Diplomarbeit, 2011.

- ZHU, W.: Research on the Fundamentals: Laser Doping of Boron-emitters for *n*-type Solar Cells. Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Diplomarbeit, 2012.
- LEDINEK, D.: A simulative approach to tailoring the energy deposition during single pulse laser annealing or doping. Technischen Universität Wien, Diplomarbeit, 2012.
- SCHNIEDERS, C.: Untersuchung des Temperatureinflusses beim Laserdotieren aus borhaltigen Precursor Schichten. Technische Universität Hamburg-Harburg, Diplomarbeit, 2012.

Patente:

- WO002012171928A1, DE102011077462A1, M. Diez und T. Kiedrowski: Verfahren, Anordnung und Prozesshilfsmittel zur Herstellung einer kristallinen Solarzelle.
- WO002013110384A3, EP2806995B1, DE102012200915A1, M. Diez, R. Gauch, A. Letsch: Verfahren zur Herstellung eines strukturierten Mehrschichtsystems.
- DE102012202367A1, M. Diez und A. Letsch: Verfahren und Anordnung zur Herstellung einer Halbleitereinrichtung.
- DE102012212297A1, M. Diez und T. Kiedrowski: Verfahren zum Ausbilden einer elektrisch leitenden Schicht auf einem Trägerelement sowie Verwendung des Verfahrens.
- DE102012219063A1, M. Diez und T. Kiedrowski: Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung einer Metallschicht auf einem Substrat.
- DE102013204468A1, M. Diez und T. Kiedrowski: Verfahren und Vorrichtung zum Herstellen einer elektrisch leitenden Schicht auf einem Trägermaterial.
- DE102014216634B4, M. Diez und T. Kiedrowski: Verfahren und Anordnung zum Ausbilden einer elektrisch leitenden Struktur auf einem Trägerelement und Verwendung des Verfahrens bzw. der Anordnung.
- DE102013204465A1, J. Aichele, M. Diez, T. Kiedrowski: Vorrichtung und Verfahren zum Lasertransfermetallisieren.
- DE102013204456A1, M. Diez und T. Kiedrowski: Verfahren und Vorrichtung zum Erzeugen einer Struktur an zumindest einer Oberfläche eines Objekts.

Literatur– und Quellenverzeichnis

- SHIMURA, F.: Semiconductor Silicon Crystal Technology. Elsevier Science, 2012.
- [2] PHILIPPS, S.; WARMUTH, W.: *Photovoltaics Report*. Technischer Bericht, Fraunhofer ISE, 2016.
- [3] BARDEEN, J.; BRATTAIN, W. H.: The Transistor, A Semi-Conductor Triode. Phys. Rev. 74 (1948), S. 230–231.
- [4] NOYCE, R. N.: Semiconductor device and lead structure. US-Patent 2.981.877, angemeldet am 30. Juli 1959, angenommen am 25. April 1961.
- [5] WEIMER, P. K.: *The TFT A New Thin-Film Transistor*. Proceedings of the IRE 50 (1962) Nr. 6, S. 1462–1469.
- [6] KILBY, J. S.: Invention of the integrated circuit. IEEE Transactions on Electron Devices 23 (1976) Nr. 7, S. 648–654.
- [7] ANGELL, J. B.; TERRY, S. C.; BARTH, P. W.: Silicon Micromechanical Devices. Scientific American 248 (1983) Nr. 4, S. 44 – 55.
- [8] GOWER, M. C.: Laser micromachining for manufacturing MEMS devices. SPIE, 2001.
- [9] VENKAT, S.; DUNSKY, C.: The use of lasers for semiconducter scribing/ singulation applications. SPIE, 2006.
- [10] AMETOWOBLA, M. F.: Characterization of a laser doping process for crystalline silicon solar cells. 2010. Universität Stuttgart, Dissertation.
- [11] DAHLINGER, M.; BAZER-BACHI, B.; RÖDER, T. C.; KÖHLER, J. R.; ZAPF-GOTTWICK, R.; WERNER, J. H.: 22.0% Efficient Laser Doped Back Contact Solar Cells. Energy Procedia (2013).

- [12] BUNEA, G.; KIM, S. D. D.; BOITNOTT, N.: Setting New Standards in c-Si Module Efficiency and Reliability: SunPower's Roadmap to 21% Efficiency Production Modules. In: 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. 2012.
- [13] SZLUFCIK, J.; SIVOTHTHAMAN, S.; NLIS, J.; MERTENS, R.; VAN OVER-STRAETEN, R.: Low-cost industrial technologies of crystalline silicon solar cells. Proceedings of the IEEE 85 (1997) Nr. 5, S. 711–730.
- [14] DUNSKY, C. M.: The promise of solar energy: applications and opportunities for laser processing in the manufacturing of solar cells. SPIE, 2007.
- [15] DASSOW, R.: Laserkristallisation von Silicium. 2011. Institut f
 ür Physikalische Elektronik der Universität Stuttgart, Dissertation.
- [16] DIETSCHE, M.: Dünnschichttransistoren mit laserkristallisiertem Silizium für integrierte Schaltungen auf Glas. 2002. Karlsruher Institut für Technologie, Dissertation.
- [17] PYROPHOTONICS: PyroFlex[™] 25 Series Pulse Fiber Laser platforms. Internet: http://www.esi.com/Products/PyroPhotonicsLasers/PyroFlexSeries/PyroFlex25. aspx, abgerufen am 16.08.2013.
- [18] TRUMPF LASER GMBH & CO. KG: *TruMicro Serie 5000*. http://www.trumpflaser.com/de/produkte/festkoerperlaser/kurzpulslaser/trumicro-serie-5000.html, abgerufen am 18.08.2013.
- [19] HECKL, O. H.; SIEBERT, C.; SUTTER, D.; KLEINBAUER, J.; BAUER, D.: Perfect Precision in Industrial Micro Machining. Laser Technik Journal 9 (2012) Nr. 2, S. 42–47.
- [20] MURISON, R.; PANARELLO, T.; REID, B.; BOULA-PICARD, R.: Method and system for a pulsed laser source emitting shaped optical waveforms. US-Patent 7.742.511 B2, angemeldet am 12.09.2008.
- [21] REKOW, M.; MURISON, R.; DINKEL, C.; PANARELLO, T.; NIKUMB, S.; SAMPATH, W.: *Micromachining PV Materials with Time Domain Tailored Laser Pulses*. In: 30th, International congress on applications of lasers & electro-optics; ICALEO. 2011.
- [22] PRIMES: Datenblatt MicroSpotMonitor. http://www.primes.de/download/produkte/f1_11_Datenblatt_MicroSpotMonitor.pdf, 2011 abgerufen am 18.08.2013.

- [23] HÄFNER, T.: Untersuchungen zum Laserdotieren von Solarzellen einschlieβlich Konstruktion und Aufbau einer Laboranlage. Technische Universität Ilmenau, Diplomarbeit, 2010.
- [24] SCHRODER, D. K.: Semiconductor Material and Device Characterization, 3. Aufl. John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [25] VON ALLMEN, M.; BLATTER, A.: *Material Science*, Laser-Beam Interactions with Materials: Physical Principles and Applications, 2. Aufl. GONSER, U. (Hrsg.). Springer, 1995.
- [26] GREEN, M. A.: Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300K including temperature coefficients. Solar Energy Materials and Solar Cells 92 (2008) Nr. 11, S. 1305–1310.
- [27] JELLISON JR., G.: Chapter 3: Optical and Electrical Properties of Pulsed Laser-Annealed Silicon. In: R.F. Wood, C. W.; Young, R. (Hrsg.): Semiconductors and Semimetals, Bd. Volume 23, Elsevier, 1984, S. 95–164.
- [28] SPITZER, W. G.; FAN, H. Y.: Determination of Optical Constants and Carrier Effective Mass of Semiconductors. Physical Review 106 (1957), S. 882–890.
- [29] RAJKANAN, K.; SINGH, R.; SHEWCHUN, J.: Absorption coefficient of silicon for solar cell calculations. Solid-State Electronics 22 (1979) Nr. 9, S. 793–795.
- [30] WEAKLIEM, H. A.; REDFIELD, D.: Temperature dependence of the optical properties of silicon. J. Appl. Phys. 50 (1979) Nr. 3, S. 1491–1493.
- [31] JELLISON, JR., G. E.; MODINE, F. A.: Optical absorption of silicon between 1.6 and 4.7 eV at elevated temperatures. Appl. Phys. Lett. 41 (1982) Nr. 2, S. 180–182.
- [32] JELLISON, JR., G. E.; BURKE, H. H.: The temperature dependence of the refractive index of silicon at elevated temperatures at several laser wavelengths.
 J. Appl. Phys. 60 (1986) Nr. 2, S. 841–843.
- [33] FREY, B. J.; LEVITON, D. B.; MADISON, T. J.: Temperature-dependent refractive index of silicon and germanium. In: Proceedings of the SPIE. 2006.
- [34] HELLER, J.; BARTHA, J.: Temperature dependence of the reflectivity of silicon with surface oxide at wavelengths of 633 nm and 1047 nm. In: Summaries of Papers Presented at the Conference on Lasers and Electro-Optics, CLEO. 1999.

- [35] LAMPERT, M. O.; KOEBEL, J. M.; SIFFERT, P.: Temperature dependence of the reflectance of solid and liquid silicon. J. Appl. Phys. 52 (1981) Nr. 8, S. 4975–4976.
- [36] TOULEMONDE, M.; UNAMUNO, S.; HEDDACHE, R.; LAMPERT, M.; HAGE-ALI, M.; SIFFERT, P.: *Time-resolved reflectivity and melting depth measurements using pulsed ruby laser on silicon*. Applied Physics A Solids and Surfaces 36 (1985) Nr. 1, S. 31–36.
- [37] CHAOUI, N.; SIEGEL, J.; SOLIS, J.; AFONSO, C. N.: Reflectivity of crystalline Ge and Si at the melting temperature measured in real time with subnanosecond temporal resolution. J. Appl. Phys. 89 (2001) Nr. 7, S. 3763–3767.
- [38] IVLEV, G.; GATSKEVICH, E.: Liquid phase reflectivity under conditions of laser-induced silicon melting. Semiconductors 34 (2000) Nr. 7, S. 759–762.
- [39] SEMMAR, N.; MARTAN, J.; CIBULKA, O.; LE MENN, E.; BOULMER-LEBORGNE, C.: Coupled photo-thermal and time resolved reflectivity methods to original investigation of laser/material nanosecond interaction. In: Proceedings of the SPIE. 2006.
- [40] BONEBERG, J.; YAVAS, O.; MIERSWA, B.; LEIDERER, P.: *Optical reflectivity of Si above the melting point*. physica status solidi (b) **174** (1992) Nr. 1, S. 295–300.
- [41] EL-KADER, K. M. A.: *Time-resolved reflectivity technique: improvement and applications*. International Journal of Photoenergy **1** (1999) Nr. 2, S. 101–105.
- [42] JELLISON, JR., G. E.; LOWNDES, D. H.: Measurements of the optical properties of liquid silicon and germanium using nanosecond time-resolved ellipsometry. Appl Phys Lett 51 (1987) Nr. 5, S. 352–354.
- [43] WOOD, R.; JELLISON JR., G.: Chapter 4: Melting Model of Pulsed Laser Processing. In: R.F. Wood, C. W.; Young, R. (Hrsg.): Semiconductors and Semimetals, Bd. Volume 23 von Pulsed Laser Processing of Semiconductors, Elsevier, 1984, S. 165–250.
- [44] BUCKSBAUM, P. H.; BOKOR, J.: Rapid Melting and Regrowth Velocities in Silicon Heated by Ultraviolet Picosecond Laser Pulses. Phys. Rev. Lett. 53 (1984), S. 182–185.
- [45] BONEBERG, J.; NEDELCU, J.; BUCHER, E.; LEIDERER, P.: Laser annealing of thin semiconductor films. SPIE, 1993.

- [46] WÜRFEL, P.: Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts, second, updated and expanded edition Aufl. Wiley, 2009.
- [47] YOFFA, E. J.: Dynamics of dense laser-induced plasmas. Phys. Rev. B 21 (1980), S. 2415–2425.
- [48] SCHRODER, D.; THOMAS, R.; SWARTZ, J.: Free Carrier Absorption in Silicon. Solid-State Circuits, IEEE Journal of 13 (1978) Nr. 1, S. 180–187.
- [49] SVANTESSON, K. G.: Determination of the interband and the free carrier absorption constants in silicon at high-level photoinjection. J. Phys. D: Appl. Phys. 12 (1979) Nr. 3, S. 425.
- [50] BAERI, P.; HARITH, M. A.; RUSSO, G.; RIMINI, E.; GIULIETTI, A.; VASELLI, M.: Free Carrier Dynamics and Energy Transfer to the Si Lattice during Pico and Nanosecond Nd Laser Pulse Irradiation. Physica Status Solidi (b) 130 (1985) Nr. 1, S. 225–233.
- [51] VARSHNI, Y.: Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. Physica 34 (1967) Nr. 1, S. 149–154.
- [52] STURM, J. C.; REAVES, C. M.: Fundamental mechanisms and doping effects in silicon infrared absorption for temperature measurement by infrared transmission. In: Rapid Thermal and Related Processing Techniques. 1991.
- [53] CELLER, G. K.; LEAMY, H. J.: Modification of silicon properties with lasers, electron beams, and incoherent light. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 12 (1984) Nr. 3, S. 193–265.
- [54] VAN ROOSBROECK, W.; SHOCKLEY, W.: Photon-Radiative Recombination of Electrons and Holes in Germanium. Phys. Rev. 94 (1954), S. 1558–1560.
- [55] BEATTIE, A. R.; LANDSBERG, P. T.: Auger Effect in Semiconductors. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences 249 (1959) Nr. 1256, S. 16–29.
- [56] HAUG, A.: Non-radiative recombination of electron-hole drops by means of phonon-assisted Auger recombination. Journal of Luminescence 20 (1979) Nr. 2, S. 173 – 177.
- [57] SHOCKLEY, W.; READ, W. T., J.: Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. Phys. Rev. 87 (1952) Nr. 5, S. 835–842.

- [58] HALL, R. N.: Electron-Hole Recombination in Germanium. Physical Review 87 (1952) Nr. 2, S. 387–387.
- [59] SCHLANGENOTTO, H.; MAEDER, H.; GERLACH, W.: Temperature dependence of the radiative recombination coefficient in silicon. Physica Status Solidi (a) 21 (1974) Nr. 1, S. 357–367.
- [60] DZIEWIOR, J.; SCHMID, W.: Auger coefficients for highly doped and highly excited silicon. Appl. Phys. Lett. **31** (1977) Nr. 5, S. 346–348.
- [61] SHANK, C. V.; YEN, R.; HIRLIMANN, C.: Time-Resolved Reflectivity Measurements of Femtosecond-Optical-Pulse-Induced Phase Transitions in Silicon. Phys. Rev. Lett. 50 (1983), S. 454–457.
- [62] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, D. N.: Festkörperphysik. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2001.
- [63] SUNDARAM, S. K.; MAZUR, E.: Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses. Nature Materials 1 (2002) Nr. 4, S. 217–224.
- [64] BAERI, P.; RIMINI, E.: Laser annealing of silicon. Materials Chemistry and Physics 46 (1996) Nr. 2-3, S. 169–177.
- [65] BAERI, P.; CAMPISANO, S.: Chapter 4: Heat flow calculations. In: Poate, J. M.; Mayer, J. W. (Hrsg.): Laser Annealing of Semiconductors, Academic Press, 1982, S. 75–110.
- [66] CERNÝ, R.; CHAB, V.; PŘIKRYL, P.: Multiple-phase heat-conduction problems in pulsed laser processing of semiconductors. In: Proceedings of the Energy-Sources Technology Conference and Exhibition. ASME, New York, United States, 1995.
- [67] HÜGEL, H.; GRAF, T.: Laser in der Fertigung: Grundlagen der Strahlquellen, Systeme, Fertigungsverfahren. Springer Vieweg, 2014.
- [68] SCHNIEDERS, C.: Untersuchung des Temperatureinflusses beim Laserdotieren aus borhaltigen Precursor Schichten. Technische Universität Hamburg-Harburg, Diplomarbeit, 2012.

- [69] XU, X.; GRIGOROPOULOS, C.; RUSSO, R.: Nanosecond-time-resolution thermal emission measurement during pulsed excimer-laser interaction with materials. Applied Physics A: Materials Science and Processing 62 (1996) Nr. 1, S. 51–59.
- [70] THORLABS: Operation Manual Thorlabs Instrumentation, APD110x Series, Avalanche Photodetectors. http://www.thorlabs.de/Thorcat/19500/APD110A_M-Manual.pdf, 2009 abgerufen am 17.02.2013.
- [71] VUYE, G.; FISSON, S.; VAN, V. N.; WANG, Y.; RIVORY, J.; ABELÄ⁻S,
 F.: Temperature dependence of the dielectric function of silicon using in situ spectroscopic ellipsometry. Thin Solid Films 233 (1993) Nr. 1, S. 166 170.
- [72] DIEZ, M.; ZHU, W.; AMETOWOBLA, M.; LETSCH, A.: *Influencing factors on the laser doping (LD) process for solar cells.* In: Stuttgarter Lasertage. 2012.
- [73] MONAKHOV, E. V.; SVENSSON, B. G.; LINNARSSON, M. K.; MAGNA, A. L.; ITALIA, M.; PRIVITERA, V.; FORTUNATO, G.; CUSCUNÀ, M.; MARIUCCI, L.: Boron distribution in silicon after multiple pulse excimer laser annealing. Appl. Phys. Lett. 87 (2005) Nr. 8, S. 081901.
- [74] MANNINO, G.; PRIVITERA, V.; LA MAGNA, A.; RIMINI, E.; NAPOLITANI, E.; FORTUNATO, G.; MARIUCCI, L.: Depth distribution of B implanted in Si after excimer laser irradiation. Appl. Phys. Lett. 86 (2005) Nr. 5, S. 1–3.
- [75] LA MAGNA, A.; PRIVITERA, V.; MANNINO, G.; FORTUNATO, G.; CUS-CUNA, M.; SVENSSON, B.; MONAKHOV, E.; KUITUNEN, K.; SLOTTE, J.; TUOMISTO, F.: *Defect Generation and Evolution in Laser Processing of Si.* In: 15th IEEE International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors. 2007.
- [76] WAUTELET, M.; LAUDE, L., D.: Mechanisms of melting of silicon. J. Phys. Colloques 44 (1983) Nr. C5, S. C5–49–C5–53.
- [77] ZHVAVYI, S.: Simulation of melting and crystallization processes in monocrystalline silicon exposed to nanosecond laser radiation. Technical Physics 45 (2000), S. 1014–1018.
- [78] WOOD, R.; YOUNG JR., F.: Chapter 5: Nonequilibrium Solidification Following Pulsed Laser Melting. In: R.F. Wood, C. W.; Young, R. (Hrsg.): Semiconductors and Semimetals, Bd. Volume 23, Elsevier, 1984, S. 251–312.

- [79] DEGORCE, J.-Y.: Dynamics of non-equilibrium transport phenomena in absorbing, laser-irradiated solids. 2005. L'université de Bordeaux, Dissertation.
- [80] GATSKEVICH, E.; PRIKRYL, P.; IVLEV, G.: Modelling laser-induced phase transformations in semiconductors. Mathematics and Computers in Simulation 76 (2007) Nr. 1-3, S. 65–72.
- [81] PILIPOVICH, V.; MALEVICH, V.; IVLEV, G.; ZHIDKOV, V.: Dynamics of nanosecond laser annealing of silicon. Journal of Engineering Physics 48 (1985) Nr. 2, S. 228–233.
- [82] FELL, A.: Modelling and simulation of laser chemical processing (LCP) for the manufacturing of silicon solar cells. 2010. Universität Konstanz, Dissertation.
- [83] GRIGOROPOULOS, C. P.; BUCKHOLZ, R. H.; DOMOTO, G. A.: A heat transfer algorithm for the laser-induced melting and recrystallization of thin silicon layers. J. Appl. Phys. 60 (1986) Nr. 7, S. 2304–2309.
- [84] LEDINEK, D.: A simulative approach to tailoring the energy deposition during single pulse laser annealing or doping. Technischen Universität Wien, Diplomarbeit, 2012.
- [85] CERNÝ, R.; SASYK, R.; LUKES, I.; CHAB, V.: Excimer-laser-induced melting and solidification of monocrystalline Si: Equilibrium and nonequilibrium models. Phys. Rev. B 44 (1991) Nr. 9, S. 4097–4102.
- [86] THOMPSON, M.; MAYER, J.; CULLIS, A.; WEBBER, H.; CHEW, N.; POATE, J.; JACOBSON, D.: Silicon melt, regrowth, and amorphization velocities during pulsed laser irradiation. Phys. Rev. Lett. 50 (1983) Nr. 12, S. 896–899.
- [87] ALBENZE, E. J.; CLANCY, P.: Interface Response Functions for Amorphous and Crystalline Si and the Implications for Explosive Crystallization. Molecular Simulations 31 (2005) Nr. 1, S. 11–24.
- [88] JACKSON, K. A.; CHALMERS, B.: *Kinetics of solidification*. Canadian Journal of Physics 34 (1956) Nr. 5, S. 473–490.
- [89] LARSON, B. C.; TISCHLER, J. Z.; MILLS, D. M.: Interface temperature and temperature gradients in silicon during pulsed laser irradiation. In: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 100. 1988.

- [90] PEERCY, P.; THOMPSON, M. O.; TSAO, J.: Dynamics of rapid solidification in silicon. In: MRS Proceedings. 1987.
- [91] FELL, A.; KRAY, D.; WILLEKE, G.: Transient 3D/2D simulation of laserinduced ablation of silicon. Applied Physics A: Materials Science & Processing 92 (2008), S. 987–991.
- [92] FELL, A.; WILLEKE, G.: Fast simulation code for heating, phase changes and dopant diffusion in silicon laser processing using the alternating direction explicit (ADE) method. Applied Physics A: Materials Science & Processing 98 (2010), S. 435–440.
- [93] LIU, J. M.: Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes. Optics Letters 7 (1982) Nr. 5, S. 196–198.
- [94] BÄUERLE, D.: Laser processing and chemistry, 3. Aufl. Springer, 2000.
- [95] COLVILLE, F.: Laser-assisted selective emitters and the role of laser doping. Photovoltaics International 5 (2009) Nr. 6, S. 1–7.
- [96] CAMMILLERI, D.; FOSSARD, F.; DÉBARRE, D.; MANH, C. T.; DUBOIS, C.; BUSTARRET, E.; MARCENAT, C.; ACHATZ, P.; BOUCHIER, D.; BOULMER, J.: Highly doped Si and Ge formed by GILD (gas immersion laser doping); from GILD to superconducting silicon. Thin Solid Films 517 (2008) Nr. 1, S. 75–79.
- [97] BENTINI, G.; BIANCONI, M.; CORRERA, L.; NIPOTI, R.; PATTI, D.; GASPAROTTO, A.: Laser doping of silicon role of the surface status in the incorporation mechanism. Appl. Surf. Science 36 (1989) Nr. 1, S. 394–399.
- [98] KERRIEN, G.; SARNET, T.; DÉBARRE, D.; BOULMER, J.; HERNANDEZ, M.; LAVIRON, C.; SEMERIA, M. N.: Gas immersion laser doping (GILD) for ultra-shallow junction formation. Thin Solid Films 453 (2004), S. 106–109.
- [99] KRAY, D.; ALEMÁN, M.; FELL, A.; HOPMAN, S.; MAYER, K.; MESEC, M.; MÜLLER, R.; WILLEKE, G. P.; GLUNZ, S. W.; BITNAR, B.; NEUHAUS, D.-H.; LÜDEMANN, R.; SCHLENKER, T.; MANZ, D.; BENTZEN, A.; SAUAR, E.; PAUCHARD, A.; RICHERZHAGEN, B.: Laser-doped silicon solar cells by laser chemical processing (LCP) exceeding 20% efficiency. In: Proceedings of the 33rd IEEE Photovolatic Specialists Conference. 2008.

- [100] RODOFILI, A.; HOPMAN, S.; FELL, A.; MAYER, K.; MESEC, M.; GRANEK, F.; GLUNZ, S.: *Characterization of Doping via Laser Chemical Processing* (*LCP*). In: Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference. Hamburg, Deutschland, 2009.
- [101] STUCK, R.; FOGARASSY, E.; MULLER, J. C.; HODEAU, M.; WATTIAUX, A.; SIFFERT, P.: Laser-induced diffusion by irradiation of silicon dipped into an organic solution of the dopant. Appl. Phys. Lett. 38 (1981) Nr. 9, S. 715–717.
- [102] POULAIN, G.; BLANC, D.; FOCSA, A.; GIBIER, J.; FOURMOND, E.; BAZER-BACHI, B.; SEMMACHE, B.; PELLEGRIN, Y.; LEMITI, M.: Selective Laser Doping From Boron Silicate Glass. Energy Procedia 27 (2012) Nr. 0, S. 455–459.
- [103] HIRATA, K.; SAITOH, T.; OGANE, A.; SUGIMURA, E.; FUYUKI, T.: Selective Emitter Formation by Laser Doping for Phosphorous-Doped n-Type Silicon Solar Cells. Applied Physics Express 5 (2012) Nr. 1, S. 016501.
- [104] EISELE, S. J.: Laserdotieren von Siliziumsolarzellen. 2012. Universität Stuttgart, Dissertation.
- [105] ABBOTT, M. D.: Advanced laser processing and photoluminescence characterisation of high efficiency silicon solar cells. 2006. School of Photovoltaic & Renewable Energy Engineering, University of New South Wales, Dissertation.
- [106] HAHN, G.: Status of Selective Emitter Technology. In: Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition - 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion. 2010.
- [107] DAHLINGER, M.; EISELE, S.; KÖHLER, J.; WERNER, J.: Laser Doped Boron Emitters with Sputtered Precursor. In: Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. 2011.
- [108] EISELE, S. J.; RÖDER, T. C.; KÖHLER, J. R.; WERNER, J. H.: 18.9% efficient full area laser doped silicon solar cell. Appl. Phys. Lett. 95 (2009) Nr. 13, S. 133501-1 - 133501-3.
- [109] KÖHLER, J.; GRABITZ, P.; EISELE, S.; RÖDER, T.; WERNER, J.: Laser Doped Selective Emitters Yield 0.5% Efficiency Gain. In: Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. 2009.
- [110] KYRYLOV, O.: Abscheidung und Charakterisierung von PECVD-Aluminiumoxidschichten. 2003. RWTH Aachen, Dissertation.

- [111] FOGARASSY, E.; STUCK, R.; TOULEMONDE, M.; SALLES, D.; SIFFERT, P.: A model for laser induced diffusion. J. Appl. Phys. 54 (1983) Nr. 9, S. 5059–5063.
- [112] KÖHLER, J. R.; EISELE, S.: Influence of precursor layer ablation on laser doping of silicon. Progress in Photovoltaics: Research and Applications 18 (2010) Nr. 5, S. 334–339.
- [113] AKANE, T.; NII, T.; MATUMOTO, S.: Two-Step Doping Using Excimer Laser in Boron Doping of Silicon. Japanese Journal of Applied Physics 31 (1992) Nr. Part 1, No. 12B, S. 4437–4440.
- [114] MÜLLER, W.; DATHE, J.: Diffusion von Bor in Silizium aus dotierten Oxiden. Physica Status Solidi (a) 12 (1972) Nr. 1, S. 231–238.
- [115] GALVIN, G.; MAYER, J.; PEERCY, P.: Pulsed laser melting: The effect of implanted solutes on the resolidification velocity. In: MRS Proceedings. 1984.
- [116] BERRY, R. W.; HALL, P. M.; HARRIS, M. T.: *Thin film technology*. Van Nostrand Reinhold Company, 1968.
- [117] TOPSOE, H.: Geometric Factors in Four Point Resistivity Measurement. Semiconductor Division, Bulletin No. 472-13, 1968.
- [118] CLUGSTON, D. A.; BASORE, P. A.: PC1D version 5.9. University of New South Wales, 2008.
- [119] PAVIET-SALOMON, B.; MANUEL, S.; GALL, S.; MONNA, R.; SLAOUI, A.; VANDROUX, L.; HIDA, R.; DECHENAUX, S.: Selective Emitter Silicon Solar Cells without POC13 Furnace Diffusion. In: Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. 2011.
- [120] KATAGIRI, T.; FUNATANI, T.; HIRATA, K.; NISHIMURA, H.; FUYUKI, T.: Investigation of Precursor Layer for Laser Doping Technique in Crystalline Silicon Solar Cell Process. In: Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. 2011.
- [121] BERTI, M.AND DALLE ROSE, L. D.; DRIGO, A. V.; COHEN, C.; SIEJKA, J.; BENTINI, G. G.; JANNITTI, E.: *Matrix atomic losses and oxygen incorporation under ruby-laser irradiation of silicon in gaseous atmospheres.* Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics **34** (1986) Nr. 4, S. 2346–2359.

- [122] LO, V. C.; WONG, Y. W.; CHO, H. C.; CHEN, Y. Q.; HO, S. M.; CHAN, P. W.; TONG, K. Y.: *Excimer laser assisted spin-on doping of boron into silicon*. Semiconductor Science and Technology **11** (1996) Nr. 9, S. 1285.
- [123] SILVA, J.; BRITO, M.; COSTA, I.; ALVES, J. M.; SERRA, J.; VALLÊRA, A.: Sprayed boric acid as a dopant source for silicon ribbons. Solar Energy Materials and Solar Cells 91 (2007) Nr. 20, S. 1948–1953.
- [124] FOGARASSY, E.; STUCK, R.; GROB, J.; SIFFERT, P.: Silicon solar cells realized by laser induced diffusion of vacuum-deposited dopants. J. Appl. Phys. 52 (1981) Nr. 2, S. 1076–1082.
- [125] SALINGUE, N.: Time-of-Flight-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS). intern, Robert Bosch GmbH - CR/ARA, 2012.
- [126] SMITS, F. M.: *Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe*. Bell System Technical Journal **37** (1958) Nr. 3, S. 711–718.
- [127] ZHU, W.: Research on the Fundamentals: Laser Doping of Boron-emitters for n-type Solar Cells. Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Diplomarbeit, 2012.
- [128] DIEZ, M.; LETSCH, A.; WÜTHERICH, T.: Selective Laser Ablation of Thin Dielectrics on Solar Cells. In: Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. 2011.
- [129] LETSCH, A.; BARTL, D.; DIEZ, M.; GAUCH, R.; MICHALOWSKI, A.; HAFNER, M.: Laser processes for future solar cells. In: Proceedings of SPIE 8243, Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing (LAMOM) XVII. 2012.
- [130] DIEZ, M.; SCHNIEDERS, C.; MICHALOWSKI, A.; AMETOWOBLA, M.; LETSCH, A.: *Fundamental investigation of process principles in laser doping*. In: Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. 2012.
- [131] BENTINI, G. G.; BIANCONI, M.; SUMMONTE, C.: Surface doping of semiconductors by pulsed-laser irradiation in reactive atmosphere. Applied Physics A: Materials Science & Processing 45 (1988), S. 317–324.
- [132] POLIFKE, W.; KOPITZ, J.: Wärmeübertragung. Grundlagen, analytische und numerische Methoden. Pearson Studium, 2005.
- [133] HARTITI, B.; SLAOUI, A.; MULLER, J. C.; SIFFERT, P.: *Electrically active defects in silicon after excimer laser processing.* J. Appl. Phys. **66** (1989) Nr. 8, S. 3934–3937.
- [134] YOUNG, R. T.; WOOD, R. F.: *Laser processing for high-efficiency Si solar cells*.
 J. Appl. Phys. **53** (1982) Nr. 2, S. 1178–1189.
- [135] WANG, K. L.; LIU, Y. S.; POSSIN, G. E.; KARINS, J.; CORBETT, J.: Defects in Q-switched laser annealed silicon. J. Appl. Phys. 54 (1983) Nr. 7, S. 3839–3848.
- [136] NIPOTI, R.; BIANCONI, M.; FABBRI, R.; SERVIDORI, M.; NICOLETTI, S.; CANTERI, R.: Electrical and structural characterization of silicon layers directly doped with boron by excimer laser irradiation. Appl. Surf. Science 43 (1989) Nr. 1, S. 321–324.
- [137] LA MAGNA, A.; PRIVITERA, V.; FORTUNATO, G.; CUSCUNA, M.; SVENS-SON, B.G.AND MONAKHOV, E.; KUITUNEN, K.; SLOTTE, J.; TUOMISTO, F.: Vacancy generation in liquid phase epitaxy of Si. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics 75 (2007) Nr. 23, S. 235201.
- [138] TAN, D. X.; ONG, K. K.; PEY, K.-L.; WANG, X.; LO, G.-Q.; NG, C. M.; CHAN, L.; ZHENG, H. Y.: Vacancy Generation by Laser Preirradiation for Junction Leakage Suppression. IEEE Electron Device Letters 30 (2009) Nr. 12, S. 1263–1265.
- [139] POATE, J.: High speed crystal growth and solidification using laser heating. Journal of Crystal Growth 79 (1986) Nr. 1, S. 549–561.
- [140] PICHLER, P.: Properties of Vacancies in Silicon Determined from Laser-Annealing Experiments. In: Proceeding of the 32nd European Solid-State Device Research Conference. 2002.
- [141] SCHINDELE, D.; PICHLER, P.; LORENZ, J.; OESTERLIN, P.; RYSSEL, H.: Defects formed by pulsed laser annealing: electrical properties and depth profiles in n-type silicon measured by deep level transient spectroscopy. Physica Status Solidi (c) 8 (2011) Nr. 3, S. 956–959.
- [142] YOUNG, R.; WOOD, R.; CHRISTIE, W.; JELLISON JR., G.: Substrate heating and emitter dopant effects in laser-annealed solar cells. Appl. Phys. Lett. 39 (1981) Nr. 4, S. 313–315.

- [143] BARHDADI, A.; HARTITI, B.: Pulsed lasers in photovoltaic technology. In: Proceedings SPIE 8011. 2011.
- [144] JYUMONJI, M.: Computer simulation of deepy doped layers in Si using doublepulse excimer lasers. Jpn. J. Appl. Physics 35 (1996), S. 6592–6596.
- [145] BARBIER, D.; REMRAM, M.; JOLY, J. F.; LAUGIER, A.: Defect-state generation in Czochralski-grown (100) silicon rapidly annealed with incoherent light. J. Appl. Phys. 61 (1987) Nr. 1, S. 156–160.
- [146] LANG, D. V.: Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors. J. Appl. Phys. 45 (1974) Nr. 7, S. 3023–3032.
- [147] THONKE, P. K.: Anleitung zum Versuch "Deep Level Transient Spectroscopy"(DLTS). Technischer Bericht, Universität Ulm, Abt. Halbleiterphysik, Universität Ulm, 2002 abgerufen am 10.03.2012.
- [148] BOURGOIN, J. C.; ZAZOUI, M.: Irradiation-induced degradation in solar cell: characterization of recombination centres. Semiconductor Science and Technology 17 (2002) Nr. 5, S. 453.
- [149] WATKINS, G. D.: Intrinsic defects in silicon. Materials Science in Semiconductor Processing 3 (2000) Nr. 4, S. 227–235.
- [150] GANAGONA, N.; RAEISSI, B.; VINES, L.; MONAKHOV, E. V.; SVENSSON, B. G.: Formation of donor and acceptor states of the divacancy-oxygen centre in p-type Cz-silicon. Journal of Physics: Condensed Matter 24 (2012) Nr. 43, S. 435801.
- [151] MALMBEKK, H.; VINES, L.; MONAKHOV, E. V.; SVENSSON, B. G.: Hydrogen-related defects in boron doped p-type silicon. Physica Status Solidi (c) 8 (2011) Nr. 3, S. 705–708.
- [152] ROMMEL, M.: DLTS-Kontaminationsuntersuchungen. FhG IISG, Erlangen.
- [153] FEKLISOVA, O.; YARYKIN, N.; YAKIMOV, E.; WEBER, J.: On the nature of hydrogen-related centers in p-type irradiated silicon. Physica B: Condensed Matter 308 (2001) Nr. 0, S. 210–212.

- [154] PIVAC, B.; KOVAČEVIĆ, I.; BORJANOVIĆ, V.: Defects in carbon and oxygen implanted p-type silicon. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 186 (2002) Nr. 1, S. 355–359.
- [155] ALI, A.; GOUVEAS, T.; HASAN, M.-A.; ZAIDI, S. H.; ASGHAR, M.: Influence of deep level defects on the performance of crystalline silicon solar cells: Experimental and simulation study. Solar Energy Materials and Solar Cells 95 (2011) Nr. 10, S. 2805–2810.
- [156] TAN, H. S.; NG, S. C.; WOON, H. S.; HULTQUIST, G.: Transient capacitance measurements of laser radiation-induced defects in silicon. Semiconductor Science and Technology 5 (1990) Nr. 7, S. 657.
- [157] SAYAMA, H.; TAKAI, M.; YUBA, Y.; NAMBA, S.; TSUKAMOTO, K.; AKA-SAKA, Y.: Deep levels induced by high-energy boron ion implantation into p-silicon. Appl. Phys. Lett. 61 (1992) Nr. 14, S. 1682–1684.
- [158] AWADELKARIM, O. O.; SULIMAN, S. A.; MONEMAR, B.; LINDSTROM, J. L.; ZHANG, Y.; CORBETT, J. W.: Defect states in carbon and oxygen implanted p-type silicon. J. Appl. Phys. 67 (1990) Nr. 1, S. 270–275.
- [159] SCHRODER, D. K.: Carrier lifetimes in silicon. IEEE Transactions on Electron Devices 44 (1997) Nr. 1, S. 160–170.
- [160] CUEVAS, A.; MACDONALD, D.: Measuring and interpreting the lifetime of silicon wafers. Solar Energy 76 (2004) Nr. 1-3, S. 255 – 262, Solar World Congress 2001.
- [161] EINSELE, F.: Amorphe Siliziumoxidschichten zur Oberflächenpassivierung und Kontaktierung von Heterostruktur-Solarzellen aus amorphem und kristallinem Silizium. 2009. RWTH Aachen, Dissertation.
- [162] SINTON, R. A.; CUEVAS, A.; STUCKINGS, M.: Quasi-steady-state photoconductance, a new method for solar cell material and device characterization. In: Photovoltaic Specialists Conference, 1996., Conference Record of the Twenty Fifth IEEE. 1996.
- [163] SINTON, R. A.; CUEVAS, A.: Contactless determination of current-voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasisteady-state photoconductance data. Appl. Phys. Lett. 69 (1996) Nr. 17, S. 2510–2512.

- [164] MCCAFFREY, N.; CAREY, J.: Highly-depleted laser doped semiconductor volume. 2010, US-Patent 7.745.901, angemeldet am 29. Januar 2009.
- [165] LIU, P. L.; YEN, R.; BLOEMBERGEN, N.; HODGSON, R. T.: Picosecond laser-induced melting and resolidification morphology on Si. Appl. Phys. Lett. 34 (1979) Nr. 12, S. 864–866.
- [166] TSU, R.; HODGSON, R. T.; TAN, T. Y.; BAGLIN, J. E.: Order-Disorder Transition in Single-Crystal Silicon Induced by Pulsed UV Laser Irradiation. Phys. Rev. Lett. 42 (1979) Nr. 20, S. 1356–1358.
- [167] SAEPEN, F.; TURNBULL, D.: Chapter 2: Crystallization Processes. Academic Press, 1982.
- [168] HEDLER, A.: Plastische Deformation von amorphem Silizium unter Hochenergie-Ionenbestrahlung. 2006. Friedrich-Schiller-Universität Jena, Dissertation.
- [169] WOHLLEBE, A.: Laserkristallisierung amorpher Siliziumschichten f
 ür photovoltaische Anwendungen. 1998. Forschungszentrum J
 ülich, Dissertation.
- [170] SAMESHIMA, T.; USUI, S.: Pulsed laser-induced amorphization of silicon films.
 J. Appl. Phys. 70 (1991) Nr. 3, S. 1281–1289.
- [171] WOOD, R. F.: Amorphous Phase Trapping as a Result of Pulsed Laser Irradiation of Silicon. MRS Proceedings 13 (1982), S. 83–88.
- [172] GRABOW, M. H.; GILMER, G. H.; BAKKER, A. F.: Molecular Dynamics Studies of Silicon Solidification and Melting. In: MRS Proceedings. 1988.
- [173] ROLFF, M.; GRISANTI, E.: Robert Bosch GmbH, CR/ARA Analysen-Bericht, Analysen-Nr: 2012-1265. Bestimmung der Raman-Kristallinität an Ablationsspots.
- [174] ROLFF, M.; WESSLING, M.: Konfokale Raman-Spektroskopie (Raman). intern, Robert Bosch GmbH - CR/ARA, 2012.
- [175] WOLF, I. D.: Micro-Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits. Semiconductor Science and Technology 11 (1996) Nr. 2, S. 139.
- [176] GAUCH, R.: Dissertation. Noch nicht publiziert.

- [177] ANTONIADIS, D. A.; GONZALEZ, A. G.; DUTTON, R. W.: Boron in Near-Intrinsic <100> and <111> Silicon under Inert and Oxidizing Ambients—Diffusion and Segregation. Journal of The Electrochemical Society 125 (1978) Nr. 5, S. 813–819.
- [178] WHITE, C.; WILSON, S.; APPLETON, B.; YOUNG JR., F.: Supersaturated substitutional alloys formed by ion implantation and pulsed laser annealing of group-III and group-V dopants in silicon. J. Appl. Phys. 51 (1980) Nr. 1, S. 738–749.
- [179] CHAPMAN, B. N.: Glow discharge processes: sputtering and plasma etching. New York: Wiley, 1980.
- [180] LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J.: Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, 2. Aufl. Wiley-Interscience, Apr. 2005.
- [181] HÖTZEL, G.: Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS). intern, Robert Bosch GmbH - CR/ARA, 2012.
- [182] SALINGUE, N.: Robert Bosch GmbH, CR/ARA Analysen-Bericht, Analysen-Nr: 2012-1150. XPS-Messungen an SiO2:B Precursorn.

Laser in der Materialbearbeitung

Forschungsberichte des IFSW (Institut für Strahlwerkzeuge)

Herausgegeben von Prof. Dr.-Ing. habil. Helmut Hügel, Universität Stuttgart Forschungsberichte des IFSW von 1992 bis 1999 erschienen im Teubner Verlag. Stuttgart

Zoske, Uwe

Modell zur rechnerischen Simulation von Laserresonatoren und Strahlführungssystemen 1992, 186 Seiten, ISBN 3-519-06205-4

Gorriz, Michael

Adaptive Optik und Sensorik im Strahlführungssystem von Laserbearbeitungsanlagen 1992, vergriffen, ISBN 3-519-06206-2

Mohr, Ursula

Geschwindigkeitsbestimmende Strahleigenschaften und Einkoppelmechanismen beim CO₂-Laserschneiden von Metallen 1993, 130 Seiten, ISBN 3-519-06207-0

Rudlaff, Thomas

Arbeiten zur Optimierung des Umwandlungshärtens mit Laserstrahlen 1993, 152 Seiten, ISBN 3-519-06208-9

Borik, Stefan

Einfluß optischer Komponenten auf die Strahlqualität von Hochleistungslasern 1993, 200 Seiten, ISBN 3-519-06209-7

Paul, Rüdiger

Optimierung von HF-Gasentladungen für schnell längsgeströmte CO₂-Laser 1994, 149 Seiten, ISBN 3-519-06210-0

Wahl, Roland

Robolergeführtes Laserstrahlschweißen mit Steuerung der Polarisationsrichtung 1994, 150 Seiten, ISBN 3-519-06211-9

Frederking, Klaus-Dieter

Laserlöten kleiner Kupferbauteile mit geregelter Lotdrahtzufuhr 1994, 139 Seiten, ISBN 3-519-06212-7

Grünewald, Karin M.

Modellierung der Energietransferprozesse in längsgeströmten CO₂-Lasern 1994, 158 Seiten, ISBN 3-519-06213-5

Shen, Jialin

Optimierung von Verfahren der Laseroberflächenbehandlung mit gleichzeitiger Pulverzufuhr 1994, 160 Seiten, ISBN 3-519-06214-3

Arnold, Johannes M.

Abtragen metallischer und keramischer Werkstoffe mit Excimerlasern 1994, 192 Seiten, ISBN 3-519-06215-1

Holzwarth, Achim

Ausbreitung und Dämpfung von Stoßwellen in Excimerlasern 1994, 153 Seiten, ISBN 3-519-06216-X

Dausinger, Friedrich

Strahlwerkzeug Laser: Energieeinkopplung und Prozeßeffektivität 1995, 143 Seiten, ISBN 3-519-06217-8

Meiners, Eckhard

Abtragende Bearbeitung von Keramiken und Metallen mit gepulstem Nd:YAG-Laser als zweistufiger Prozeß 1995, 120 Seiten. ISBN 3-519-06222-4

Beck, Markus

Modellierung des Lasertiefschweißens 1996, 160 Seiten, ISBN 3-519-06218-6

Breining, Klaus

Auslegung und Vermessung von Gasentladungsstrecken für CO₂-Hochleistungslaser 1996, 131 Seiten, ISBN 3-519-06219-4

Griebsch, Jürgen

Grundlagenuntersuchungen zur Qualitätssicherung beim gepulsten Lasertiefschweißen 1996, 133 Seiten, ISBN 3-519-06220-8

Krepulat, Walter

Aerodynamische Fenster für industrielle Hochleistungslaser 1996, 144 Seiten, ISBN 3-519-06221-6

Xiao, Min

Vergleichende Untersuchungen zum Schneiden dünner Bleche mit CO₂- und Nd:YAG-Lasern 1996, 118 Seiten, ISBN 3-519-06223-2

Glumann, Christiane

Verbesserte Prozeßsicherheit und Qualität durch Strahlkombination beim Laserschweißen 1996, 143 Seiten, ISBN 3-519-06224-0

Gross, Herbert

Propagation höhermodiger Laserstrahlung und deren Wechselwirkung mit optischen Systemen 1996, 191 Seiten, ISBN 3-519-06225-9

Rapp, Jürgen

Laserschweißeignung von Aluminiumwerkstoffen für Anwendungen im Leichtbau 1996, 202 Seiten, ISBN 3-519-06226-7

Wittig, Klaus

Theoretische Methoden und experimentelle Verfahren zur Charakterisierung von Hochleistungslaserstrahlung 1996, 198 Seiten, ISBN 3-519-06227-5

Grünenwald, Bernd

Verfahrensoptimierung und Schichtcharakterisierung beim einstufigen Cermet-Beschichten mittels CO₂-Hochleistungslaser 1996, 160 Seiten, ISBN 3-519-06229-1

Lee, Jae-Hoon

Laserverfahren zur strukturierten Metallisierung 1996, 154 Seiten, ISBN 3-519-06232-1

Albinus, Uwe N. W.

Metallisches Beschichten mittels PLD-Verfahren 1996, 144 Seiten, ISBN 3-519-06233-X

Wiedmaier, Matthias

Konstruktive und verfahrenstechnische Entwicklungen zur Komplettbearbeitung in Drehzentren mit integrierten Laserverfahren 1997, 129 Seiten, ISBN 3-519-06228-3

Bloehs, Wolfgang

Laserstrahlhärten mit angepaßten Strahlformungssystemen 1997, 143 Seiten, ISBN 3-519-06230-5

Bea, Martin

Adaptive Optik für die Materialbearbeitung mit CO₂-Laserstrahlung 1997, 143 Seiten, ISBN 3-519-06231-3

Stöhr, Michael

Beeinflussung der Lichtemission bei mikrokanalgekühlten Laserdioden 1997, 147 Seiten, ISBN 3-519-06234-8

Plaß, Wilfried

Zerstörschwellen und Degradation von CO₂-Laseroptiken 1998, 158 Seiten, ISBN 3-519-06235-6

Schaller, Markus K. R.

Lasergestützte Abscheidung dünner Edelmetallschichten zum Heißgaskorrosionsschutz für Molybdän 1998. 163 Seiten. ISBN 3-519-06236-4

Hack, Rüdiger

System- und verfahrentechnischer Vergleich von Nd:YAG- und CO₂-Lasern im Leistungsbereich bis 5 kW 1998, 165 Seiten, ISBN 3-519-06237-2

Krupka, René

Photothermische Charakterisierung optischer Komponenten für Hochleistungslaser 1998, 139 Seiten, ISBN 3-519-06238-0

Pfeiffer, Wolfgang

Fluiddynamische und elektrophysikalisch optimierte Entladungsstrecken für CO₂-Hochleistungslaser 1998, 152 Seiten, ISBN 3-519-06239-9

Volz, Robert

Optimiertes Beschichten von Gußeisen-, Aluminium- und Kupfergrundwerkstoffen mit Lasern 1998, 133 Seiten, ISBN 3-519-06240-2

Bartelt-Berger, Lars

Lasersystem aus kohärent gekoppelten Grundmode-Diodenlasern 1999, 135 Seiten, ISBN 3-519-06241-0

Müller-Hummel, Peter

Entwicklung einer Inprozeßtemperaturmeßvorrichtung zur Optimierung der laserunterstützten Zerspanung 1999, 139 Seiten, ISBN 3-519-06242-9

Rohde, Hansjörg

Qualitätsbestimmende Prozeßparameter beim Einzelpulsbohren mit einem Nd:YAG-Slablaser 1999, 171 Seiten, ISBN 3-519-06243-7

Huonker, Martin

Strahlführung in CO₂-Hochleistungslasersystemen zur Materialbearbeitung 1999, 121 Seiten, ISBN 3-519-06244-5

Callies, Gert

Modellierung von qualitäts- und effektivitätsbestimmenden Mechanismen beim Laserabtragen 1999, 119 Seiten, ISBN 3-519-06245-3

Schubert, Michael E.

Leistungsskalierbares Lasersystem aus fasergekoppelten Singlemode-Diodenlasern 1999, 105 Seiten, ISBN 3-519-06246-1

Kern, Markus

Gas- und magnetofluiddynamische Maßnahmen zur Beeinflussung der Nahtqualität beim Laserstrahlschweißen 1999, 132 Seiten. ISBN 3-519-06247-X

Raiber, Armin

Grundlagen und Prozeßtechnik für das Lasermikrobohren technischer Keramiken 1999, 135 Seiten, ISBN 3-519-06248-8

Laser in der Materialbearbeitung

Forschungsberichte des IFSW (Institut für Strahlwerkzeuge)

Herausgegeben von Prof. Dr.-Ing. habil. Helmut Hügel, Universität Stuttgart Forschungsberichte des IFSW ab 2000 erschienen im Herbert Utz Verlag, München

Schittenhelm, Henrik

Diagnostik des laserinduzierten Plasmas beim Abtragen und Schweißen 2000, 141 Seiten, ISBN 3-89675-712-1

Stewen, Christian

Scheibenlaser mit Kilowatt-Dauerstrichleistung 2000, 145 Seiten, ISBN 3-89675-763-6

Schmitz, Christian

Gaselektronische Analysemethoden zur Optimierung von Lasergasentladungen 2000, 107 Seiten, ISBN 3-89675-773-3

Karszewski, Martin

Scheibenlaser höchster Strahlqualität 2000, 132 Seiten, ISBN 3-89675-785-7

Chang, Chin-Lung

Berechnung der Schmelzbadgeometrie beim Laserstrahlschweißen mit Mehrfokustechnik 2000, 141 Seiten, ISBN 3-89675-825-X

Haag, Matthias

Systemtechnische Optimierungen der Strahlqualität von Hochleistungsdiodenlasern 2000, 166 Seiten, ISBN 3-89675-840-3

Bahnmüller, Jochen

Charakterisierung gepulster Laserstrahlung zur Qualitätssteigerung beim Laserbohren 2000, 138 Seiten, ISBN 3-89675-851-9

Schellhorn, Martin Carl Johannes

CO-Hochleistungslaser: Charakteristika und Einsatzmöglichkeiten beim Schweißen 2000, 142 Seiten, ISBN 3-89675-849-7

Angstenberger, Birgit

Fliehkraftunterstütztes Laserbeschichten 2000, 153 Seiten, ISBN 3-89675-861-6

Bachhofer, Andreas

Schneiden und Schweißen von Aluminiumwerkstoffen mit Festkörperlasern für den Karosseriebau 2001, 194 Seiten, ISBN 3-89675-881-0

Breitschwerdt, Sven

Qualitätssicherung beim Laserstrahlschweißen 2001, 150 Seiten, ISBN 3-8316-0032-5

Mochmann, Gunter

Laserkristallisation von Siliziumschichten auf Glas- und Kunststoffsubstraten für die Herstellung verbesserter Dünnschichttransistoren 2001, 170 Seiten, ISBN 3-89675-811-X

Herrmann, Andreas

Fertigungsorientierte Verfahrensentwicklung des Weichlötens mit Diodenlasern 2002, 133 Seiten, ISBN 3-8316-0086-4

Mästle, Rüdiger

Bestimmung der Propagationseigenschaften von Laserstrahlung 2002, 147 Seiten, ISBN 3-8316-0113-5

Voß, Andreas

Der Scheibenlaser: Theoretische Grundlagen des Dauerstrichbetriebs und erste experimentelle Ergebnisse anhand von Yb:YAG 2002, 195 Seiten, ISBN 3-8316-0121-6

Müller, Matthias G.

Prozessüberwachung beim Laserstrahlschweißen durch Auswertung der reflektierten Leistung 2002, 122 Seiten, ISBN 3-8316-0144-5

Abeln, Tobias

Grundlagen und Verfahrenstechnik des reaktiven Laserpräzisionsabtragens von Stahl 2002, 138 Seiten, ISBN 3-8316-0137-2

Erhard, Steffen

Pumpoptiken und Resonatoren für den Scheibenlaser 2002, 184 Seiten, ISBN 3-8316-0173-9

Contag, Karsten

Modellierung und numerische Auslegung des Yb:YAG-Scheibenlasers 2002, 155 Seiten, ISBN 3-8316-0172-0

Krastel, Klaus

Konzepte und Konstruktionen zur laserintegrierten Komplettbearbeitung in Werkzeugmaschinen 2002, 140 Seiten, ISBN 3-8316-0176-3

Staud, Jürgen

Sensitive Werkzeuge für ein neues Montagekonzept in der Mikrosystemtechnik 2002, 122 Seiten, ISBN 3-8316-0175-5

Schinzel, Cornelius M.

Nd:YAG-Laserstrahlschweißen von Aluminiumwerkstoffen für Anwendungen im Automobilbau 2002, 177 Seiten, ISBN 3-8316-0201-8

Sebastian, Michael

Grundlagenuntersuchungen zur Laser-Plasma-CVD Synthese von Diamant und amorphen Kohlenstoffen 2002, 153 Seiten, ISBN 3-8316-0200-X

Lücke, Bernd

Kohärente Kopplung von Vertikalemitter-Arrays 2003, 120 Seiten, ISBN 3-8316-0224-7

Hohenberger, Bernd

Laserstrahischweißen mit Nd:YAG-Doppelfokustechnik – Steigerung von Prozeßsicherheit, Flexibilität und verfügbarer Strahlleistung 2003, 128 Seiten, ISBN 3-8316-0223-9

Jasper, Knut

Neue Konzepte der Laserstrahlformung und -führung für die Mikrotechnik 2003, 152 Seiten, ISBN 3-8316-0205-0

Heimerdinger, Christoph

Laserstrahlschweißen von Aluminiumlegierungen für die Luftfahrt 2003, 112 Seiten, ISBN 3-8316-0256-5

Christoph Fleig

Evaluierung eines Messverfahrens zur genauen Bestimmung des Reflexionsgrades optischer Komponenten 2003, 150 Seiten, ISBN 3-8316-0274-3

Joachim Radtke

Herstellung von Präzisionsdurchbrüchen in keramischen Werkstoffen mittels repetierender Laserbearbeitung 2003, 150 Seiten, ISBN 3-8316-0285-9

Michael Brandner

Steigerung der Prozesseffizienz beim Löten und Kleben mit Hochleistungsdiodenlasern 2003, 195 Seiten, ISBN 3-8316-0288-3

Reinhard Winkler

Porenbildung beim Laserstrahlschweissen von Aluminium-Druckguss 2004, 153 Seiten, ISBN 3-8316-0313-8

Helmut Kindler

Optische und gerätetechnische Entwicklungen zum Laserstrahlspritzen 2004, 117 Seiten, ISBN 3-8316-0315-4

Andreas Ruf

Modellierung des Perkussionsbohrens von Metallen mit kurz- und ultrakurzgepulsten Lasern 2004, 140 Seiten, ISBN 3-8316-0372-3

Guido Hergenhan

Kohärente Kopplung von Vertikalemittern – Systemkonzept und experimentelle Verifizierung 2004, 115 Seiten, ISBN 3-8316-0376-6

Klaus Goth

Schweißen von Mischverbindungen aus Aluminiumguß- und Knetlegierungen mit CO₂-Laser unter besonderer Berücksichtigung der Nahtart 2004, 143 Seiten, ISBN 3-8316-0427-4

Armin Strauch

Effiziente Lösung des inversen Problems beim Laserstrahlschweißen durch Simulation und Experiment 2004, 169 Seiten, ISBN 3-8316-0425-8

Thomas Wawra

Verfahrensstrategien für Bohrungen hoher Präzision mittels Laserstrahlung 2004, 162 Seiten, ISBN 3-8316-0453-3

Michael Honer

Prozesssicherungsmaßnahmen beim Bohren metallischer Werkstoffe mittels Laserstrahlung 2004, 113 Seiten, ISBN 3-8316-0441-x

Thomas Herzinger

Prozessüberwachung beim Laserbohren von Turbinenschaufeln 2004, 143 Seiten, ISBN 3-8316-0443-6

Reiner Heigl

Herstellung von Randschichten auf Aluminiumgusslegierungen mittels Laserstrahlung 2004, 173 Seiten, ISBN 3-8316-0460-6

Laser in der Materialbearbeitung

Forschungsberichte des IFSW (Institut für Strahlwerkzeuge)

Herausgegeben von Prof. Dr. phil. nat. Thomas Graf, Universität Stuttgart Forschungsberichte des IFSW ab 2005 erschienen im Herbert Utz Verlag, München

Thomas Fuhrich

Marangoni-effekt beim Laserstrahltiefschweißen von Stahl 2005, 163 Seiten, ISBN 3-8316-0493-2

Daniel Müller

Pulsenergiestabilität bei regenerativen Kurzpulsverstärkern im Scheibenlaserdesign 2005, 172 Seiten, ISBN 3-8316-0508-4

Jiancun Gao

Neodym-dotierte Quasi-Drei-Niveau-Scheibenlaser: Hohe Ausgangsleistung und Frequenzverdopplung 2005. 148 Seiten. ISBN 3-8316-0521-1

Wolfgang Gref

Laserstrahlschweißen von Aluminiumwerkstoffen mit der Fokusmatrixtechnik 2005, 136 Seiten, ISBN 3-8316-0537-8

Michael Weikert

Oberflächenstrukturieren mit ultrakurzen Laserpulsen 2005, 116 Seiten, ISBN 3-8316-0573-4

Julian Sigel

Lasergenerieren metallischer Bauteile mit variablem Laserstrahldurchmesser in modularen Fertigungssystemen 2006, 132 Seiten, ISBN 3-8316-0572-6

Andreas Ruß

Schweißen mit dem Scheibenlaser-Potentiale der guten Fokussierbarkeit 2006, 142 Seiten, ISBN 3-8316-0580-7

Gabriele Seibold

Absorption technischer Oberflächen in der Lasermaterialbearbeitung 2006, 156 Seiten, ISBN 3-8316-0618-8

Dirk Lindenau

Magnetisch beeinflusstes Laserstrahlschweißen 2007, 180 Seiten, ISBN 978-3-8316-0687-0

Jens Walter

Gesetzmäßigkeiten beim Lasergenerieren als Basis für die Prozesssteuerung und –regelung 2008, 140 Seiten, ISBN 978-3-8316-0770-9

Heiko Ridderbusch

Longitudinal angeregte passiv gütegeschaltete Laserzündkerze 2008, 175 Seiten, ISBN 978-3-8316-0840-9

Markus Leimser

Strömungsinduzierte Einflüsse auf die Nahteigenschaften beim Laserstrahlschweißen von Aluminiumwerkstoffen 2009, 150 Seiten, ISBN 978-3-8316-0854-6

Mikhail Larionov

Kontaktierung und Charakterisierung von Kristallen für Scheibenlaser 2009, 186 Seiten, ISBN 978-3-8316-0855-3

Jürgen Müller-Borhanian

Kamerabasierte In-Prozessüberwachung beim Laserstrahlschweißen 2009, 162 Seiten, ISBN 978-3-8316-0890-4

Andreas Letsch

Charakterisierung allgemein astigmatischer Laserstrahlung mit der Methode der zweiten Momente 2009. 176 Seiten. ISBN 978-3-8316-0896-6

Thomas Kübler Modellierung und Simulation des Halbleiterscheibenlasers 2009, 152 Seiten, ISBN 978-3-8316-0918-5

Günter Ambrosy

Nutzung elektromagnetischer Volumenkräfte beim Laserstrahlschweißen 2009, 170 Seiten, ISBN 978-3-8316-0925-3

Agnes Ott

Oberflächenmodifikation von Aluminiumlegierungen mit Laserstrahlung: Prozessverständnis und Schichtcharakterisierung 2010, 226 Seiten, ISBN 978-3-8316-0959-8

Detlef Breitling

Gasphaseneinflüsse beim Abtragen und Bohren mit ultrakurz gepulster Laserstrahlung 2010, 200 Seiten, ISBN 978-3-8316-0960-4

Dmitrij Walter

Online-Qualitätssicherung beim Bohren mittels ultrakurz gepulster Laserstrahlung 2010, 156 Seiten, ISBN 978-3-8316-0968-0

Jan-Philipp Weberpals

Nutzen und Grenzen guter Fokussierbarkeit beim Laserstrahlschweißen 2010, 154 Seiten, ISBN 978-3-8316-0995-6

Angelika Beyertt

Yb:KYW regenerativer Verstärker für ultrakurze Pulse 2010. 166 Seiten. ISBN 978-3-8316-4002-7

Christian Stolzenburg

Hochrepetierende Kurzpuls-Scheibenlaser im infraroten und grünen Spektralbereich 2011, 184 Seiten, ISBN 978-3-8316-4041-6

Svent-Simon Beyertt

Quantenfilm-Pumpen zur Leistungsskalierung von Halbleiter-Scheibenlasern 2011, 130 Seiten, ISBN 978-3-8316-4051-5

Sonja Kittel

Verzugsarmes Laserstrahlschweißen an axialsymmetrischen Bauteilen 2011, 162 Seiten, ISBN 978-3-8316-4088-1

Andrey Andreev

Schweißen mit dem Scheibenlaser im Getriebebau – Prozessmerkmale und Anlagenkonzepte 2011, 140 Seiten, ISBN 978-3-8316-4103-1

Christian Föhl

Einsatz ultrakurz gepulster Laserstrahlung zum Präzisionsbohren von Metallen 2011, 156 Seiten, ISBN 978-3-8316-4120-8

Andreas Josef Birnesser

Prozessregelung beim Laserstrahlschweißen 2011, 150 Seiten, ISBN 978-3-8316-4133-8

Christoph Neugebauer

Thermisch aktive optische Bauelemente für den resonatorinternen Einsatz beim Scheibenlaser 2012, 220 Seiten, ISBN 978-3-8316-4178-9

Andreas Dauner

Fluidmechanische Maßnahmen zur Reduzierung von Schmelzablagerungen beim Hochgeschwindigkeitslaserbohren 2012, 150 Seiten, ISBN 978-3-8316-4194-9

Axel Heß

Vorteile und Herausforderungen beim Laserstrahlschweißen mit Strahlquellen höchster Fokussierbarkeit 2012, 164 Seiten, ISBN 978-3-8316-4198-7

Christian Gehrke

Überwachung der Struktureigenschaften beim Oberflächenstrukturieren mit ultrakurzen Laserpulsen 2013, 164 Seiten, ISBN 978-3-8316-4271-7

David Schindhelm

In-Prozess Qualitätssicherung für das Laserstrahlschneiden von Metallen 2013, 150 Seiten, ISBN 978-3-8316-4345-5

Moritz Vogel

Speciality Fibers for High Brightness Laser Beam Delivery 2014, 187 Seiten, ISBN 978-3-8316-4382-0

Andreas Michalowski

Untersuchungen zur Mikrobearbeitung von Stahl mit ultrakurzen Laserpulsen 2014, 176 Seiten, ISBN 978-3-8316-4424-7

Georg Stöppler

Untersuchung eines OPOs im mittleren Infrarot im Hinblick auf Anwendungen für minimalinvasive Chirurgie 2015. 144 Seiten, ISBN 978-3-8316-4437-7

Patrick Mucha

Qualitäts- und produktivitätsbeeinflussende Mechanismen beim Laserschneiden von CF und CFK 2015, 120 Seiten, ISBN 978-3-8316-4516-9

Claus-Dieter Reiniger

Fluiddynamische Effekte beim Remote-Laserstrahlschweißen von Blechen mit Fügespalt 2015, 188 Seiten, ISBN 978-3-8316-4528-2

Andreas Leitz

Laserstrahlschweißen von Kupfer- und Aluminiumwerkstoffen in Mischverbindung 2016, 172 Seiten, ISBN 978-3-8316-4549-7

Peter Stritt

Prozessstrategien zur Vermeidung von Heißrissen beim Remote-Laserstrahlschweißen von AIMgSi 6016 2016, 194 Seiten, ISBN 978-3-8316-4555-8

Katrin Sarah Wentsch

Analyse Ytterbium-dotierter Materialien für den Einsatz in ultrakurz-gepulsten Scheibenlasersystemen 2016, 162 Seiten, ISBN 978-3-8316-4578-7

Jan-Philipp Negel

Scheibenlaser-Multipassverstärker für ultrakurze Laserpulse mit Ausgangsleistungen im kW-Bereich 2017, 142 Seiten, ISBN 978-3-8316-4632-6

Christian Freitag

Energietransportmechanismen bei der gepulsten Laserbearbeitung Carbonfaser verstärkter Kunststoffe 2017. 152 Seiten, ISBN 978-3-8316-4638-8

Andreas Popp

Faserlaser und Faserlaserverstärker als Brillanzkonverter für Scheibenlaserstrahlen 2017, 242 Seiten, ISBN 978-3-8316-4638-8

Karin Heller

Analytische Temperaturfeldbeschreibung beim Laserstrahlschweißen für thermographische Prozessbeobachtung 2017, 130 Seiten, ISBN 978-3-8316-4654-8

Stefan Piehler

Resonatorinterne Kompensation thermisch induzierter Wellenfrontstörungen in hochbrillanten Scheibenlasern 2017, 148 Seiten, ISBN 978-3-8316-4690-6

Felix Abt

Bildbasierte Charakterisierung und Regelung von Laserschweißprozessen 2017, 232 Seiten, ISBN 978-3-8316-4691-3

Volker Rominger

Untersuchungen der Prozessvorgänge bei Einschweißungen in Baustahl mit Lasern hoher Brillanz 2017, 186 Seiten, ISBN 978-3-8316-4692-0

Thomas Rataj

Hochleistungstaugliche faserintegrierte Strahlweichen 2018, 142 Seiten, ISBN 978-3-8316-4733-0

Michael Diez

Pulsformung zur schädigungsarmen Laserbearbeitung von Silizium 2018, 194 Seiten, ISBN 978-3-8316-4737-8