

# **Femtosekundenlaser induzierte Modifikation in hydrogenisierten amorphen Silizium-Dünnschichten**

Fakultät Physik  
Universität Bielefeld  
eingereichte Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Dr. rer. nat.

von  
Babak Soleymanzadeh Ardebili

Datum der Einreichung: 29.02.2016

1. Gutachter: Prof. Dr. Walter Pfeiffer
2. Gutachter: Prof. Dr. Andreas Hütten

Tag der mündlichen Prüfung: 29.03.2016



*"I'm not a person for big questions.  
I look for puzzles.  
I look for interesting problems that I can solve."  
-Freeman Dyson*



# Publikationen und Konferenzbeiträge

## Publikationen:

- B. Soleymanzadeh, F. Lükermann, M. Hensen, C. Strüber, H. Stiebig, W. Pfeiffer, Depth dependent layer recrystallization of hydrogenated amorphous silicon by femtosecond laser irradiation, Appl. Phys. Lett. (in Bearbeitung)
- B. Soleymanzadeh, W. Beyer, F. Lükermann, P. Prunici, W. Pfeiffer, H. Stiebig, *Femtosecond laser materials processing of a-Si:H below the ablation threshold*, MRS Spring Meeting, San Francisco, USA, Proceedings, Vol. 1666 (2014)
- B. Soleymanzadeh, W. Beyer, F. Lükermann, D. Differt, W. Pfeiffer, H. Stiebig, *Modification of a-Si: H Films via Non-linear Femtosecond Laser Pulse Absorption*, Energy Procedia, 12 (2014)
- D. Differt, B. Soleymanzadeh, F. Lükermann, C. Strüber, W. Pfeiffer, H. Stiebig, *Enhanced light absorption in nanotextured amorphous thin-film silicon caused by femtosecond laser materials processing*, Sol. Energ. Mat. Sol. 10 (2014)

## Internationale Konferenzbeiträge:

- B. Soleymanzadeh, C. Strüber, H. Stiebig, W. Pfeiffer, *Femtosecond laser induced recrystallization and ablation of hydrogenated amorphous silicon films*, DS 34.1, DPG Spring Meeting, Dresden, Germany (2011)
- B. Soleymanzadeh, C. Neumann, C. Strüber, M. Hensen, P. Prunici, A. Gondorf, H. Stiebig, W. Pfeiffer, *Femtosecond laser pulse interaction with hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) thin films*, (Poster, K 8.5), DPG Spring Meeting, Stuttgart, Germany (2012)
- M. Aeschlimann, T. Brixner, D. Differt, U. Heinzmann, M. Hensen, C. Kramer, F. Lükermann, P. Melchior, W. Pfeiffer, M. Piecuch, C. Schneider, B. Soleymanzadeh, H. Stiebig, C. Strüber, P. Thielen, *Light trapping in nanotextured thin-film silicon solar cells*, (Poster), DPG Spring Meeting, Dresden, Germany (2014)

- B. Soleymanzadeh, W. Beyer, F. Lükermann, D. Differt, W. Pfeiffer, H. Stiebig, *Modification of a-Si:H films via non-linear femtosecond laser pulse absorption*, (Poster), EMRS-Spring Meeting, Lille, France, (2014)
- D. Differt, W. Pfeiffer, B. Soleymanzadeh, H. Stiebig, *Light trapping and enhanced absorption in femtosecond laser materials processed amorphous thin-film silicon*, DPG Spring Meeting, Berlin, Germany (2015)

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Silizium Photovoltaik . . . . .	5
2.1.1	Silizium als Absorberschicht . . . . .	5
2.1.2	Laserbehandlung von Si Solarzellen . . . . .	10
2.2	Femtosekunden-Laserpulse . . . . .	10
2.2.1	Intensität, Leistung, Fluenz und die Pulsenergie . . . . .	13
2.3	Femtosekundenlaser Wechselwirkung mit Halbleitern . . . . .	17
2.4	Lineare und nichtlineare Absorption . . . . .	20
2.4.1	Lineare Absorption . . . . .	20
2.4.2	Nichtlineare Absorption . . . . .	21
2.4.2.1	Sättigbare Absorption . . . . .	21
2.4.2.2	Zwei-Photon-Absorption . . . . .	23
2.5	Absorbierte Pulsenergie, kritische Energiedichte und die Wärmediffusion . . . . .	25
2.6	Femtosekundenlaser Modifikation von a-Si:H . . . . .	27
2.6.1	Femtosekundenlaser induzierte Dehydrierung und Wasserstoff-Effusion . . . . .	27
2.6.2	Femtosekundenlaser induzierte Kristallisation . . . . .	28
2.6.3	Femtosekundenlaser Ablation . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Aufbau des Experiments und Pulscharakterisierung</b>	<b>33</b>
3.1	Lasersystem und Aufbau des Experiments . . . . .	33

3.1.1	Strahlfokussierung . . . . .	36
3.1.2	Fokuscharakterisierung . . . . .	37
3.1.3	Puls Charakterisierung . . . . .	38
3.1.3.1	Pulsenergie . . . . .	38
3.1.3.2	Pulsdauer . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Proben und deren Charakterisierung</b>	<b>43</b>
4.1	Herstellung der Proben . . . . .	43
4.1.1	Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) . . . . .	44
4.1.2	Elektronenstrahlverdampfung (EBPVD) . . . . .	44
4.2	Charakterisierung der Proben . . . . .	45
4.2.1	Mikroskopie . . . . .	45
4.2.1.1	Optische Mikroskopie . . . . .	45
4.2.1.2	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	45
4.2.1.3	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	47
4.2.1.4	Rasterkraftmikroskopie . . . . .	48
4.2.2	Optische Eigenschaften . . . . .	49
4.2.2.1	Ellipsometrie . . . . .	49
4.2.3	Spektroskopie . . . . .	53
4.2.3.1	Infrarot-Spektroskopie und die Bestimmung der Was- serstoffkonzentration . . . . .	53
4.2.3.2	Mikro-Raman Spektroskopie . . . . .	55
4.2.4	Profilometrie und die Messung der Schichtdicke . . . . .	60
4.3	Zusammenfassung der Schichteigenschaften verwendet im Experiment	60
<b>5</b>	<b>Ergebnisse I: Modelle für Laserkristallisation von a-Si:H</b>	<b>63</b>
5.1	Einführung . . . . .	63
5.2	Ergebnisse der Raman-Spektroskopie . . . . .	63
5.3	Tiefenprofilierung mittels Raman-Spektroskopie . . . . .	68
5.3.1	Grundlagen . . . . .	68
5.3.2	Kristallisationsprofil . . . . .	70



5.4	Bestimmung der Dicke der kristallisierten Schicht . . . . .	71
5.4.1	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	73
5.5	Kristallisationsmodell basierend auf nichtlinearer Absorption . . . . .	75
5.5.1	Kritische Energiedichte . . . . .	75
5.5.2	Berechnung der Tiefe der Kristallisation und Bestimmung von $\beta$ .	81
5.5.3	Einfluss der Wärmediffusion . . . . .	83
5.6	Zusammenfassung und Schlussfolgerung . . . . .	85
<b>6</b>	<b>Ergebnisse II: Rolle des Wasserstoffs, erhöhter Lichteinfall und Doppelpuls-Bestrahlung</b>	<b>87</b>
6.1	Einführung . . . . .	87
6.2	Einfluss des Wasserstoffs auf den Modifikationsprozess . . . . .	88
6.2.1	Schichtmodifikation unterhalb der Ablationsschwelle . . . . .	90
6.2.1.1	Wasserstoffkonzentration: 30% . . . . .	90
6.2.1.2	Wasserstoffkonzentration: 13% . . . . .	93
6.2.1.3	Wasserstoffkonzentration: <1% . . . . .	99
6.2.2	Schichtmodifikation oberhalb der Ablationsschwelle . . . . .	105
6.3	Erhöhte Absorption durch Lichteinfall in der laserstrukturierten a-Si:H Schicht . . . . .	109
6.4	Einfluss der Pulsenergie auf die Rauigkeit . . . . .	114
6.5	Modifikation durch Doppelpuls-Bestrahlung . . . . .	114
6.6	Zusammenfassung und Schlussfolgerung . . . . .	120
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>123</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>127</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Dünne hydrogenisierte amorphe Siliziumschichten (a-Si:H) sind für die Photovoltaik als Absorberschicht besonders attraktiv. Der Grund dafür liegt in der umweltfreundlichen Herstellung und dem niedrigeren Rohstoffbedarf für die Produktion im Vergleich zu klassischen kristallinen Silizium Solarzellen. Trotz der positiven Eigenschaften von dünnen a-Si:H Schichten, beschränkt die Instabilität durch Licht induzierte Degeneration und die niedrige Effizienz die Anwendung von a-Si:H als Absorberschicht.

Lasermodifikation von a-Si:H Schichten hilft dabei, durch Kristallisation und Nanostrukturierung der a-Si:H Schichten deren Stabilität und Absorption zu erhöhen [1]. Anders als bei Schichtmodifikation durch lineare Absorption von kontinuierlichem (cw), Milli- und Nanosekunden (ms und ns) Laser, findet dieser Prozess bei Femtosekunden (fs) Laser durch nichtlineare Absorption statt.

Der Vergleich zwischen der Energiebandlücke von a-Si:H von 1.7 eV und der Photonenenergie von einem Laser bei  $\lambda = 790$  nm mit 1.5 eV deutet darauf hin, dass die Absorption durch mindestens Zwei-Photon-Anregung, als ein nichtlinearer Prozess, möglich ist. Zum ersten Mal wurde der Zwei-Photon-Anregungsprozess durch die Berechnungen von Maria Göppert-Mayer (Nobelpreis, 1963) 1931 mithilfe des störungstheoretischen Modells vorhergesagt [2].

Bei den fs-Laserpulsen sind anhand der hohen Intensität innerhalb weniger Femtosekunden ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ) Mehr-Photon-Anregungsprozesse möglich [3]. Das hohe Maß von nichtlinear angeregten Elektronen führt zu einer lokalen Energiedeposition und verursacht einen Phasenübergang im Material. Da der Energietransfer von angeregten Elektronen zum Rest des Materials deutlich langsamer abläuft als die lokale Modifikation, wird der thermische Effekt wie die Wärmediffusion bei der fs-Lasermodifikation gering sein [4]. Diese besondere Eigenschaft ermöglicht eine sehr präzise und kontrollierte Laserbehandlung von a-Si:H Schichten [5]. Im Kapitel 2 werden sowohl die

Grundlagen der Silizium basierten Absorberschichten, als auch induzierte Phänomene durch die Schichtbehandlung mit fs-Laserpulsen beschrieben.

fs-Laserinduzierte Kristallisation von a-Si:H Schichten wurde bisher in mehrere Studien untersucht [6–16], jedoch sind folgende Fragen offen geblieben: Wie tief wird eine a-Si:H Schicht durch Einzelpuls Bestrahlung kristallisiert? Welche Rolle spielt der Wasserstoff in der Ausbreitung des kristallisierten Bereichs? Wie kann der Zwei-Photon-Absorptionskoeffizient,  $\beta$  anhand der Tiefe der Kristallisation abgeschätzt werden? Da diese Abschätzung für die Beschreibung des Kristallisationsprozesses notwendig ist und bisher keine Bestimmung für den Zwei-Photon-Absorptionskoeffizient für a-Si:H bei 790 nm stattgefunden hat, soll in der vorliegenden Arbeit basierend auf der Dicke der teilkristallisierten a-Si:H Schicht  $\beta_{a-Si:H}^{790}$  bestimmt werden.

In dieser Arbeit werden für die Bearbeitung der a-Si:H Schichten modengekoppelte fs-Laserpulse mit einer Pulsdauer von 30 fs mit einer Wellenlänge von 790 nm verwendet. In Kapitel 3 und 4 wird jeweils der Experimentaufbau für die Laserbehandlung und Charakterisierungsmethoden der a-Si:H Schichten vor und nach der Behandlung erläutert.

Mittels Mikro-Raman Spektroskopie mit zwei Anregungswellenlängen wird im Kapitel 5 eine Methode zur Tiefenprofilierung und Bestimmung der Dicke des laserkristallisierten Bereichs entwickelt. Basierend auf einem Modell für nichtlineare Absorption wird zusätzlich die Deponierung der Pulsenergie und die Ausbildung des laserkristallisierten Bereichs in der a-Si:H Schicht simuliert. Durch die Anpassung dieses Modells an die Dicke der kristallinen Schicht, wird die Größe der Zwei-Photon-Absorption eingeschätzt. Ebenso wird mithilfe dieses Modells der Effekt der Wärmediffusion auf die Erweiterung des kristallinen Bereichs untersucht.

In der Herstellung von amorphen Siliziumschichten wird der Wasserstoff für die Stabilisierung der amorphen Struktur des Siliziums und die Verringerung der Rekombination der freien Ladungsträger verwendet. Der Einfluss der Variation der Wasserstoffkonzentration auf fs-Laserinduzierte Modifikation wird in Kapitel 6 behandelt. Um diesen Zusammenhang besser zu verstehen, wird die fs-Lasermodifikation in den Schichten mit unterschiedlicher Wasserstoffkonzentration, <1, 13 und 30% untersucht. Weil die Entwicklung der Schichtmodifikation besonders vom Beginn der Modifikation bis zur Ablation der Schicht von Interesse ist, wird die Einzelpuls Behandlung mit der Energie von weit unterhalb bis oberhalb der Ablationsschwelle durchgeführt. Die Charakterisierung der laserbehandelten Schichten wird mit Hilfe von optischer Mikroskopie, SEM, AFM, TEM sowie Mikro-Raman Spektroskopie, Ellipsometrie und Profilometrie realisiert.

Die erhöhte Lichtabsorption durch die Oberflächentexturierung mit fs-Laserpulsen

ist eine von mehreren Strategien im Photonenmanagement für Absorberschichten in der Photovoltaik. Es wurde der Lichteinfall in den fs-Lasertexturierten Schichten mit Hilfe von spektraler Interferometrie und Streulicht Spektroskopie in Rahmen einer Kooperationsarbeit mit Dominik Differt untersucht [17].

Die sukzessive Schichtmodifikation durch zweifache Bestrahlung der a-Si:H Schichten ist ein weiterer Punkt in dieser Studie. Durch dieses Verfahren wird untersucht, inwieweit die zweifache Bestrahlung auf den Kristallisationsprozess, die Ablationsschwelle und das Oberflächenprofil einen Einfluss haben kann. Die Idee von dieser Untersuchung ist, dass in einer großflächigen und homogenen Laserbearbeitung der Schicht mit aufeinander liegenden Bestrahlungen, die Schichtmodifikation zu untersuchen. Die Ergebnisse und die Diskussion dieser Untersuchung und die erhöhte Lichtabsorption werden in Kapitel 6 behandelt.

Kapitel 7 beinhaltet die Zusammenfassung und den Ausblick für weiterführende Untersuchungen.



# Kapitel 2

## Grundlagen

### 2.1 Silizium Photovoltaik

Dünnschicht-Silizium spielt eine große Rolle im Bereich der Dünnschicht-Photovoltaik. Ein umweltfreundlicher und kostengünstiger Herstellungsprozess von Dünnschicht - Silizium - Solarzellen, macht Silizium attraktiver im Vergleich zu anderen Arten von Rohmaterialien, wie Cadmium (Cd) oder Tellur (Te) für die Herstellung der Solar-Module. Außerdem macht die hohe Effizienz hinsichtlich Absorption des Lichtspektrums und Erzeugung der elektrischen Energie Silizium für Photovoltaik ganz besonders interessant [18, 19]. Auch der kontrollierbare Herstellungsprozess in Hinsicht der Dotierung, Deposition und Behandlung sind weitere Vorteile des Dünnschicht Siliziums [19]. Die Kombination von amorphem und mikrokristallinem Silizium (a-Si/ $\mu$ c-Si) als Tandem-Zelle, erhöht die Absorptionseffizienz von einer Silizium basierten Solarzelle [19].

#### 2.1.1 Silizium als Absorberschicht

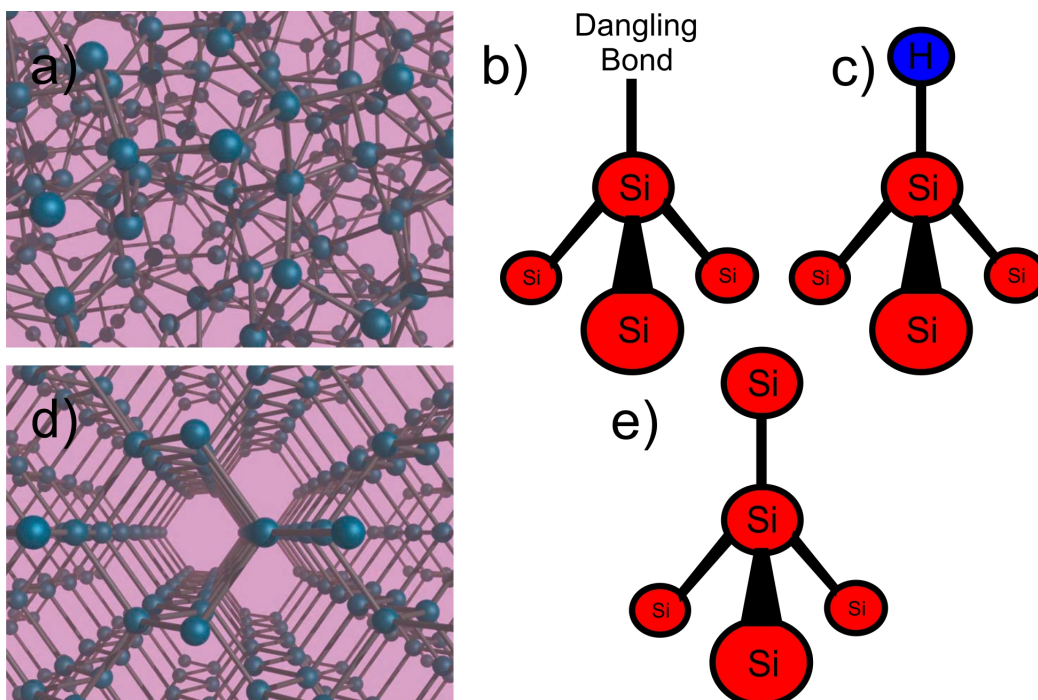
Silizium als Halbleiter in amorpher (a-Si) und kristalliner (c-Si) Form zeigt unterschiedliche Eigenschaften. Die besonderen Unterschiede zwischen a-Si und c-Si zeigen sich im optischen Absorptionskoeffizient, in der Bandstruktur und der elektrischen Leitfähigkeit. Abb. 2.1.a und 2.1.d zeigen den strukturellen Unterschied zwischen a-Si und c-Si.

In c-Si ist jedes Si-Atom mit vier weiteren Si-Atomen in einer tetraederförmigen Struktur kovalent verbunden (Abb. 2.1.e). Die Si-Atome sind in diesem Fall mit einem Bindungswinkel von  $109^{\circ} 28'$  und einer Bindungslänge von etwa 0.235 nm miteinander verbunden. Im Fall von a-Si weicht der Si-Si Bindungswinkel um  $6^{\circ}$  bis  $9^{\circ}$  vom kristallinen Wert ab. Auch die Si-Si Bindungslänge für a-Si ist aus dem Grund der zufälligen

Netzwerkstruktur um etwa 1% länger [19, 20].

a-Si zeigt eine Ordnung mit kurzer Reichweite: das benachbarte Atom befindet sich meistens in ähnliche Position, wie aus einer Kristallstruktur bekannt ist. Diese wiederholbare Struktur ist, im Gegensatz zu einem c-Si, nicht in größeren Dimensionen auf dem ganzen Material als ein Gitter zu sehen. Daher, wie in Abb. 2.1.a zu sehen ist, kann man in diesem Fall von einem ungeordnetem Netzwerk von Si Atomen sprechen [19, 21, 22].

Die hierdurch verursachte schwächere Si-Si Bindung führt zu einer höheren Wahrscheinlichkeit für Bindungsbrüche. Diese offenen Si Bindungen werden als **Dangling Bonds** oder **ungesättigte Bindungen** bezeichnet (Abb. 2.1.b). Dangling-Bonds erzeugen Defektzustände in der Si-Bandlücke die wiederum als Rekombinationszentren für freie Ladungsträger (Elektronen und Löcher) wirken und damit die Ladungsträgerdichte verringern. Aus diesem Grund werden bei der Abscheidung der a-Si die dangling-bonds mit Wasserstoff passiviert (Abb. 2.1.c). In 4.1 und 4.1.1 wird dieser Herstellungsprozess beschrieben.

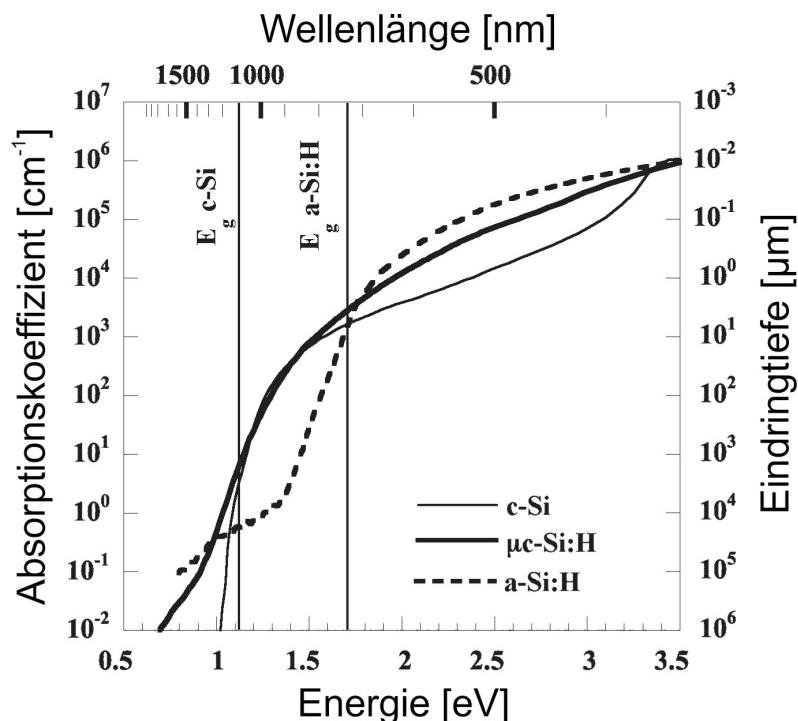


**Abbildung 2.1:** **a)** Die schematische Darstellung des zufälligen a-Si Netzwerks. **b)** Die dangling-bonds als eine offene Si Bindung. **c)** der durch H passivierte Dangling-Bond. **d)** Zeigt die geordnete kristalline Struktur von c-Si und **e)** stellt ein vollständiges Si<sub>4</sub> Molekül dar. Die Abb. **a)** und **d)** aus [23]

Die abgeschiedene a-Si:H Schicht beinhaltet zusätzlich inhomogene Stellen als **Mikrovoids**, die sich als Hohlräume im a-Si:H Netzwerk befinden. Diese Mikrovoids werden auch als interne Oberfläche des a-Si:H bezeichnet und sind eine Stelle für die

Ansammlung von Wasserstoffatomen [24]. Je größer die Anzahl der Mikrovoids, desto poröser wird die a-Si:H Schicht. Die lichtinduzierte Degradation, auch bekannt als **Staebler-Wronski Effekt**, verursacht die Vermehrung der Defektstellen und somit der dangling-bonds, die zum Anstieg der Rekombination der freien Ladungsträger führt und der Effizienz die a-Si:H Schicht verringert [25]. Daher wird versucht, während der Abscheidung der Schicht durch eine homogene Beschichtung die Anzahl der Defektstellen und der Mikrovoids zu verringern [19].

Im Vergleich zu kristalline Silizium, welche bei  $T > 1000^\circ\text{C}$  hergestellt, hat a-Si:H den Vorteil, dass der Herstellungsprozess und die Abscheidung der Schicht wesentlich kostengünstiger sind. Insbesondere ermöglicht a-Si:H aufgrund der geringen Abscheidetemperaturen günstige Substrate wie z.B. Glas zu verwenden.



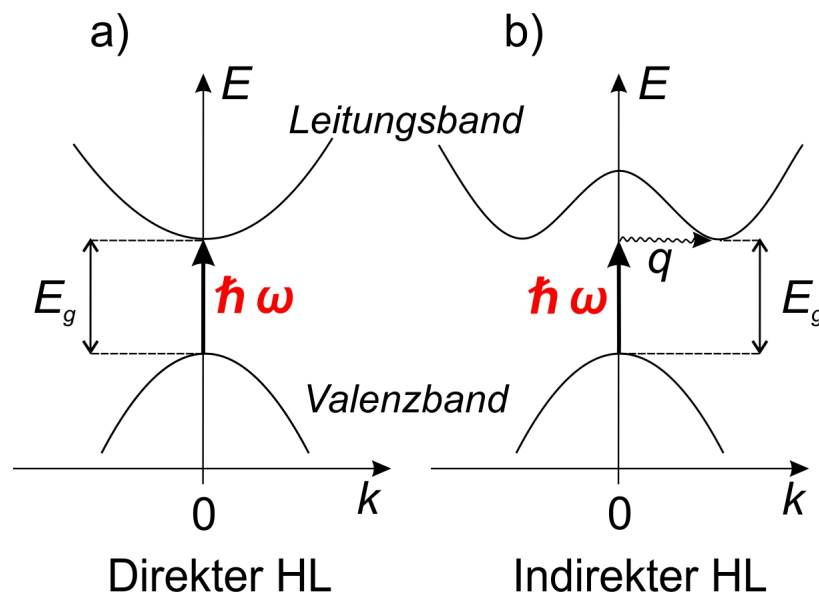
**Abbildung 2.2:** Die Absorptionskoeffizienten und die Eindringtiefe von a-Si:H,  $\mu\text{c-Si:H}$  und c-Si sowohl als Funktion der Photonenergie, als auch von der Wellenlänge. Dabei wurde als Vergleich die Energiebandlücke von a-Si:H und c-Si mit schwarzen Linien markiert. Aus [18]

Ein weiterer Vorteil von a-Si:H, wie in Abb. 2.2 dargestellt ist, im Energiebereich größer als etwa 1.7 eV, zeigt der Absorptionskoeffizient der a-Si:H höhere Werte als c-Si, die bis zehnfache der Absorptionenwerte von c-Si (etwa bei 2.5 eV) steigen kann. Dies zeigt, dass eine a-Si:H Schicht mit einer Dicke von 500 nm alle Photonen, deren Energie größer als a-Si:H Bandlücke (1.7 eV) sind, absorbieren kann. Für die gleiche Absorptionseffizienz benötigt c-Si eine Schichtdicke von mehreren hundert Mikrometern. a-Si:H Solarzellen können folglich mit einer deutlich dünneren Absorberschicht hergestellt werden.



a-Si:H als quasi-direkter Halbleiter [22] kann Photonen absorbieren, die eine Energie größer als 1.7 eV haben (Abb. 2.3.a). In diesem Fall wird das Maximum des Valenzbandes das Minimum des Leitungsbandes entsprechen. Das hat zur Folge, dass das Elektron durch Absorption von einem Photon, dessen Energie größer als die Energiebandlücke ist, direkt zum Leitungsband angeregt wird.

c-Si ist im Gegensatz zu a-Si:H, ein indirekter Halbleiter [22] (Abb. 2.3.b). Das wiederum bedeutet, dass das Elektron im diesen Fall nicht direkt durch die gleiche Photon-Absorption vom Valenzband zum Leitungsband angeregt werden kann, sondern sich durch die Photon-Absorption erst in einem zwischen Zustand befindet. Für eine vollständige Anregung zum Leitungsband ist eine Phonon-Absorption oder -Emission notwendig, welche den gleichen Impuls hat, wie die Differenz zwischen Elektron- und Loch-Impulsen. Aus diesem Grund kann das Licht mit einer Photonenenergie nahe an der Größe der Bandlücke in einem indirekten Halbleiter wie c-Si wesentlich tiefer in eine c-Si Schicht eindringen, als von einem quasi-direktem Halbleiter wie a-Si:H [26, 27].



**Abbildung 2.3:** Die schematische Darstellung der Ein-Photon-Absorption in einem **a)** direkten (wie a-Si:H) und **b)** indirekten (wie c-Si) -Halbleiter. Das Minimum des Leitungsbandes liegt im  $E(\vec{k})$ -Diagramm direkt über dem Maximum des Valenzbandes; darin ist  $\vec{k}$  der Wellenvektor, der bei Photonen proportional ist zu ihrem vektoriellen Impuls:  $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$ . Daher ist die Änderung  $\Delta\vec{k} \approx \vec{0}$ . Bei einer indirekten Bandlücke ist der kleinste Abstand zwischen den Bändern versetzt. Die Absorption eines Photons ist nur bei einer direkten Bandlücke effektiv möglich, bei einer indirekten Bandlücke muss ein zusätzlicher Quasiimpuls ( $\vec{k}$ ) beteiligt werden, wobei ein passendes Phonon erzeugt oder vernichtet wird. Nach [26]

Allerdings ist, wie in Abb. 2.2 dargestellt, für die Photonen mit einer Energie zwischen 1.12 eV und 1.7 eV ist c-Si ein besserer Absorber, als a-Si:H. Die Absorptionseigenschaften von c-Si und a-Si:H deuten darauf hin, dass eine Kombination aus beiden Materialien als Absorberschicht in Tandem-Solarzellen eine bessere Möglichkeit für die

Erhöhung der Absorptionseffizienz bietet [19].

Trotz der besonderen Eigenschaften von a-Si:H als Lichtabsorber, schränkt die lichtinduzierte Degradation (Staebler-Wronski Effekt) den Einsatz von a-Si:H als die Absorberschicht ein. Diese wird durch das Aufbrechen verspannter Si-Si Bindungen hervorgerufen. Im speziellen führt die Rekombination von Licht-induzierten Elektron-Loch-Paaren zur Freisetzung von Energie, die zum Aufbrechen von Si-H Bindungen führen kann. Diese freigesetzte Energie kann die Si-H Bindungen brechen und die Wasserstoffatome mobilisieren. In der direkten Umgebung kann dies zum Aufbrechen weiterer Si-Si Bindungen führen. Dieser Prozess führt letztlich zu einer Erhöhung der Defektdichte im a-Si:H Netzwerk. Die Studie von Staebler und Wronski hat gezeigt, dass dieser Effekt die Effizienz von a-Si:H Solarmodulen über mehrere Monate um 50% reduziert [25]. Obwohl eine thermische Behandlung in Form von Annealing die Effizienz der Module wiederherstellen kann, wird diese Degradation durch die Beleuchtung von Sonnenlicht wieder stattfinden [28]. Daher ist die Verwendung von  $\mu\text{c-Si}$  in Kombination mit a-Si:H in Tandem-Zellen nicht nur aus Sicht der Erweiterung der Lichtabsorption wichtig, sondern weil die negative Wirkung des Staebler-Wronski Effekts verringert wird [29, 30].

Je dünner die a-Si:H Schicht abgeschieden wird, desto weniger Defektstellen beinhaltet sie. Die Optimierung der Schichtdicke in Anbetracht der Eindringtiefe des Lichtes für die Erhöhung der Effizienz und die Verringerung des Staebler-Wronski Effekts (Herstellung von Dünnschicht a-Si:H Solarzellen), gilt als eine weitere Lösung [27].

Eine raue Oberflächenstruktur oder Zwischenschichtgrenzen sind entscheidende Faktoren für einen erhöhten Lichteinfang in einer Absorberschicht. Dieser Effekt ist auch als **light trapping** bekannt. Eine mehrfache Reflexion in einer rauen Zwischenschichtstruktur führt dazu, dass Licht sich über eine längere Strecke in dieser Schicht bewegt als in einer glatten Zwischenschichtstruktur. Die Steigerung des Wirkungsquerschnitts der Absorberschicht durch lokalisiertes Licht und mehrfache Lichtabsorption im Material, ist eine besondere Eigenschaft der rauen Zwischenschichtstruktur [31–33].

Der Einsatz von nanostrukturierter  $\mu\text{c-Si}$  Schicht in Kombination mit a-Si:H erfordert daher die Entwicklung von Methoden zur Modifikation der a-Si:H Dünnschichten. Kristallisation der a-Si:H Schichten mittels thermischem Annealing wurde bereits in der Halbleiterindustrie und der Herstellung von Solarzellen verwendet. In diesem Prozess wird die Schicht in einem Ofen erhitzt. Allerdings ist diese Methode im Vergleich zur Kristallisation mit gepulstem Laser deutlich langsamer (mehrere Stunden). Bei dem thermischen Annealing wird die gesamte Schicht bei einer Temperatur über 600 °C kristallisiert. Außerdem ist für diese Methode ein geeignetes Substrat erforderlich, damit die Erhitzung keine Wirkung auf das Substrat hat [34]. Laserkristallisation mit gepuls-

tem Laser ist insofern flexibler, weil mit der Variation der Pulsdauer und Pulsenergie die Kristallisation und die Nanostrukturierung kontrolliert werden kann. Dabei ist es möglich die Schicht nur bis zu einer bestimmten Tiefe zu kristallisieren [34, 35]. Die Vorteile der Laserbehandlung ermöglichen während der Herstellung der Tandem-Zellen die Herstellung der  $\mu\text{c-Si}$  Schicht und die Oberflächenstrukturierung in einem Schritt mit der Laserbehandlung stattfinden zu lassen [27].

### 2.1.2 Laserbehandlung von Si Solarzellen

Wie in 2.1.1 erwähnt, bietet sich der Einsatz der Lasermaterialbearbeitung zur a-Si:H Schichtmodifikation bei der Herstellung von Solarmodulen an. Bezüglich des gepulsten oder kontinuierlichen Laserstrahls kann die Laserbearbeitung athermische und thermische Effekte im Material verursachen [5, 36, 37]. Es werden bei der Laserbehandlung bezüglich der Laserpulsdauer zwei Kategorien von Lasern unterscheiden: Femto- und Pikosekunden Laserpulse (fs- und ps-Laserpulse) wie Ti:Sapphire Laser und von Millisekunden- bis Nanosekunden - Laserpulse (ms- bis ns- Laserpulse), wie Nd:YAG Laser und Excimerlaser [37]. Bei dem ns- Laser wird aufgrund der linearen Absorption im Material oft eine Wellenlänge im UV-Bereich gewählt, weil die Photonenenergie, im Vergleich zur Energiebandlücke des Materials, hoch genug ist und eine optimale Absorption in der Schicht ermöglicht wird. Im Gegensatz zum cw- und ns- Laser, ist der fs-Laserpuls aufgrund der nichtlinearen (Mehrphoton-) Absorption im Material im Vorteil, da er bei beliebiger Wellenlänge für die Materialbearbeitung eingesetzt werden kann [5]. Eine weitere charakteristische Eigenschaft von fs-Laserpulsen ist, dass die Pulse eine sehr hohe Intensität innerhalb der Pulsdauer im Material deponieren können, welche zur nichtlinearen Absorption führen kann. Da die Pulsdauer und die Anregungszeit im Vergleich zu der Relaxationszeit des Materials deutlich kürzer sind, findet die Modifikation des Materials meistens mit geringerem thermischen Effekt statt [5, 37–39].

## 2.2 Femtosekunden-Laserpulse

Die Beschreibung der fs-Laserpulse basiert auf ausführlicheren mathematischen Darstellung im *Handbook of Lasers and Optics* [40] bzw. in *Femtosecond Laser Pulses* [41] und *Nanostrukturierung von Dielektrika mit geformten Femtosekunden Laserpulsen* [42]. Betrachtet wird zuerst das linear polarisierte elektrische Feld an einer festen Position als Funktion der Zeit. Ein Laserpuls wird nun als reelles zeitabhängiges elektrisches Feld  $E(t)$ , als Produkt der Trägerwelle (oszillierende Funktion) mit der Einhül-

lenden  $A(t)$  beschreiben:

$$E(t) = A(t) \cdot \cos(\Phi(t)) = A(t) \cdot \cos(\Phi_0 + \omega_0 t + \Phi_a(t)) \quad (2.1)$$

wobei die Kreisfrequenz,  $\omega_0$  der Trägerwelle sich aus dem Zusammenhang mit der Frequenz des Laserstrahls,  $\nu$  berechnen lässt:  $\omega_0 = 2\pi\nu$ . Da in dieser Arbeit der fs-Laser sich im nah-infrarot Bereich des elektromagnetischen Spektrums mit einer Zentralwellenlänge von  $\lambda = 790$  nm befindet, ergibt sich für  $\omega_0$  ein Wert von 2,38 rad/fs oder eine Periodendauer von  $T = 2,63$  fs.  $\Phi_0$  als absolute Phase beschreibt den Zusammenhang zwischen der Einhüllenden  $A(t)$  und der Trägerwelle. Diese Größe spielt nur bei Laserpulsen mit wenigen Oszillationen eine wichtige Rolle und kann für Laserpulse mit einer Pulsdauer von etwa 30 fs vernachlässigt werden. Im Gegensatz dazu ist die zeitabhängige Phase  $\Phi_a(t)$  ein wichtiger Parameter, der die zeitliche Entwicklung der Momentanfrequenz  $\omega(t)$  beschreibt:

$$\omega(t) = \frac{d\Phi(t)}{dt} = \omega_0 + \frac{d\Phi_a(t)}{dt} \quad (2.2)$$

Wenn  $\frac{d\Phi_a(t)}{dt}$  gleich null ist, ist die Frequenz über den gesamten Puls konstant und gleich  $\omega_0$ . In diesem Fall ist die Pulsdauer direkt von der spektrale Bandbreite begrenzt. Im Fall eines positiven und negativen Wert von  $\frac{d\Phi_a(t)}{dt}$  nimmt  $\omega(t)$  mit der Zeit jeweils zu (**Up Chirp**) bzw. ab (**Down Chirp**). Das bedeutet, dass die Pulsform sich über die Zeit ändert und der Puls nicht mehr bandbreitebegrenzt ist. Eine andere Form der Darstellung des elektrischen Feldes des Laserpulses, ist das frequenzabhängige Feld. Wenn  $E(t)$  als die Superposition von einzelmonochromatischen Feldern  $\tilde{E}(\omega)$  betrachtet wird, gilt folgende Gleichung:

$$E(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{E}(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (2.3)$$

wobei auch die umgekehrte Darstellung als inverse Fourier-Transformation gilt:

$$\tilde{E}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} E(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (2.4)$$

$\tilde{E}(\omega)$  ist eine komplexe Größe, während  $E(t)$  reellwertig ist. Daher ist  $\tilde{E}(\omega)$  hermitisch:  $\tilde{E}(\omega) = \tilde{E}^*(-\omega)$ , wobei der  $*$  für Komplex-Konjugation steht. Das bedeutet, dass das Lichtfeld im Spektralraum aus einem positiven und einem negativen Frequenz-Anteil

besteht. Das heißt:

$$\tilde{E}^+(\omega) = \begin{cases} \tilde{E}(\omega) & \text{wenn } \omega \geq 0 \\ 0 & \text{wenn } \omega < 0 \end{cases}$$

und

$$\tilde{E}^-(\omega) = \begin{cases} \tilde{E}(\omega) & \text{wenn } \omega < 0 \\ 0 & \text{wenn } \omega \geq 0 \end{cases}$$

Es ist möglich,  $\tilde{E}(\omega)$  nur anhand des positiven oder negativen Anteils des Spektrums zu analysieren, daher betrachten wir nun nur den positiven Anteil. Durch die Anwendung für der Fourier-Transformation für den positiven Anteil gelten folgende Relationen:

$$E^+(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{E}^+(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (2.5)$$

und

$$\tilde{E}^+(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} E^+(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (2.6)$$

Es ist dabei zu beachten, dass  $E^+(t)$  ein komplexwertiger Anteil von  $E(t)$  ist, der nur das positive Segment des Spektrums beinhaltet und zu dem reellen elektrischen Feld,  $E(t)$  im folgenden Zusammenhang steht:

$$E(t) = E^+(t) + E^-(t) = 2 \operatorname{Re} \{ E^+(t) \} = 2 \operatorname{Re} \{ E^-(t) \} \quad (2.7)$$

aus der Analogie ergibt sich für das komplexe Feld,  $\tilde{E}(\omega)$  auch:

$$\tilde{E}(\omega) = \tilde{E}^+(\omega) + \tilde{E}^-(\omega). \quad (2.8)$$

Das komplexe temporale Feld,  $E^+(t)$  kann in Form von Amplitude und Phase ausgedrückt werden:

$$E^+(t) = |E^+(t)| e^{i\Phi(t)} = \sqrt{\frac{I(t)}{2\varepsilon_0 c n}} e^{i\Phi(t)} = \frac{1}{2} A(t) e^{i\Phi(t)} \quad (2.9)$$

wobei  $I(t)$  die Intensität,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $n$  der Brechungsindex des Mediums und  $\varepsilon_0$  die elektrische Feldkonstante ist. Ebenso gilt für  $\tilde{E}^+(\omega)$ :

$$\tilde{E}^+(\omega) = |\tilde{E}^+(\omega)| e^{-i\phi(\omega)} = \sqrt{\frac{\pi I(\omega)}{\varepsilon_0 c n}} e^{-i\phi(\omega)} \quad (2.10)$$

wobei  $\phi(\omega)$  die spektrale Phase ist. Eine Parametrisierung der spektralen Phase über Taylor-Polynome stellt die einzelnen Terme von  $\phi(\omega)$  dar, die jeweils eine physikalische Bedeutung beinhalten. Dadurch ist die Pulsform eine Funktion von diesen Termen:

$$\phi(\omega) = \phi_0 + \phi_1(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\phi_2(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6}\phi_3(\omega - \omega_0)^3 + \dots \quad (2.11)$$

$\phi_0$  korreliert mit der absoluten Phase in der Zeitdomäne, welche hier keine bedeutende Rolle spielt.  $\phi_1$  wird als die **Gruppenverzögerung** (engl. **Group Delay**) bezeichnet. Die Bedeutung der Gruppenverzögerung liegt in der Verschiebung der einhüllenden Welle.

Der quadratische Term  $\phi_2$  ist die **Gruppengeschwindigkeitsdispersion** (engl. **Group Delay Disperion, GDD**). Ein positiver Wert für  $\phi_2$  führt zu einem Up Chirp, was einen linearen Anstieg der instantanen Frequenz bedeutet. Analog dazu ist ein negatives  $\phi_2$  für eine lineare Abnahme der instantanen Frequenz verantwortlich und wird Down Chirp genannt. Die einhüllende Welle des Pulses bleibt zwar als gaußförmige Verteilung wird aber in der Zeitdomäne gestreckt.

Der kubische Term,  $\phi_3$  verursacht einen zeitliche asymmetrischen Pulszug.  $\phi_3$  beschreibt die **Dispersion dritter Ordnung** in der Phasenmodulation (engl. **Third Order Dispersion, TOD**)

### 2.2.1 Intensität, Leistung, Fluenz und die Pulsenergie

Bezüglich Gl. 2.9 ist die Beschreibung der einhüllenden Welle auch durch folgende Gleichung möglich:

$$A(t) = 2 |E^+(t)| \quad (2.12)$$

Die temporale Intensität lässt sich über die Oszillationen innerhalb einer Periode mitteln.

$$I(t) = \frac{1}{2}\epsilon_0 cn A(t)^2 = 2\epsilon_0 cn |E^+(t)|^2 \quad (2.13)$$

Es ist auch möglich die Intensität des Laserpulses in Form von spektraler Intensität auszudrücken

$$\tilde{I}(\omega) = \frac{1}{2}\epsilon_0 cn A(\omega)^2 = 2\epsilon_0 cn |\tilde{E}^+(\omega)|^2 \quad (2.14)$$

Wenn ein Laserpuls einen gaußförmigen Intensitätsverlauf in der Zeitdomäne hat, wird die Pulsdauer meistens über die volle Halbwertsbreite (engl. **Full Width at Half Maximum, FWHM**) der Intensität angegeben. Diese Größe wird allerdings für einen Gaußpuls, der bandbreitebegrenzt ist verwendet. Unter dem Begriff bandbreitebegrenzter Laserpuls versteht sich ein Zusammenhang zwischen Breite der spektralen Intensität

$\tilde{I}(\omega)$  bzw.  $\Delta\omega$  und  $\tau$ , der Breite der temporalen Intensität  $I(t)$  oder der Pulsdauer in der Form eines Zeit-Bandbreiteprodukts:

$$\Delta\omega \cdot \tau \geq \frac{2 \ln 2}{\pi} \approx 0.441 \quad (2.15)$$

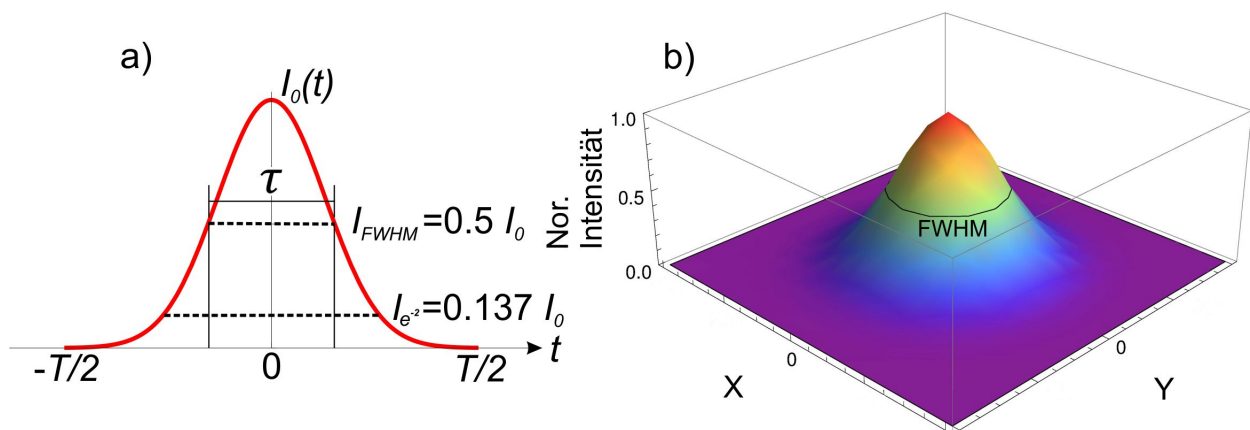
Der Produkt  $\Delta\omega \cdot \tau$  kann für einen Gaußpuls nur gleich  $\frac{2 \ln 2}{\pi}$  sein, wenn die spektrale Phase ein lineares oder konstantes Verhalten zeigt. Unter dieser Bedingung verhält sich eine Laserpuls bandbreitebegrenzt. Für den praktischen Zweck wird meist nicht die elektrische Feldstärke als Größe für die Charakterisierung des Laserstrahls verwendet, sondern die Energiegrößen wie Intensität, Fluenz, Leistung und Pulsenergie. Für einen bandbreitebegrenzten Laserpuls mit einer gaußförmigen einhüllenden Welle  $A(t)$  wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$A(t) = \frac{E_0}{2} e^{-2 \ln 2 \left(\frac{t}{\tau}\right)^2} \quad (2.16)$$

Bei einer konstanten spektralen Phase gilt für das temporale elektrische Feld:

$$E^+(t) = \frac{E_0}{2} e^{-2 \ln 2 \left(\frac{t}{\tau}\right)^2} e^{-i\omega_0 t} \quad (2.17)$$

Um die Energiegrößen bezüglich dieser Feldform des Laserpulses zu berechnen, wird  $E^+(t)$  um die radiale Ortskomponente  $r$  zu  $E^+(r, t) = \frac{E_0}{2} e^{-\left[\left(\frac{r}{w_0}\right)^2 + 2 \ln 2 \left(\frac{t}{\tau}\right)^2\right]}$  erweitert.  $w_0$  ist hier der  $e^{-2}$ -Strahlradius. In dieser Arbeit wird ausschließlich rotationssymmetrische gaußförmige Strahlprofil betrachtet.



**Abbildung 2.4:** **a)** Die temporale Gaußverteilung der Intensität eines Laserpulses. Die Dauer des Pulses wird als Halbwertsbreite der maximalen Intensität bezeichnet:  $I_{FWHM} = I(\tau/2) = I_0/2$ .  $T$  ist die Oszillationsperiode. **b)** Die zweidimensionale Gaußverteilung der Intensität als Funktion des Ortes. Dabei gilt hier:  $I(0, 0) = I_0$  und  $I_{X,FWHM} = I_{Y,FWHM}$ .

Hauptparameter der Laserstrahlung sind die räumliche und zeitliche Verteilung der

Intensität  $I(r, t)$ , die sich der Integration des elektrischen Felds  $E(r, t)$  über eine Oszillationsperiode  $T$  wie folgt berechnen lässt:

$$I(r, t) = \varepsilon_0 c n \frac{1}{T} \int_{t-T/2}^{t+T/2} E^2(r, t) dt = \varepsilon_0 c n |E^+(r, t)|^2 \quad (2.18)$$

Für einen Laserpuls, mit räumlich und temporal gaußförmigen Profil gilt [43, 44]:

$$I(r, t) = I_0 e^{-[2(\frac{r}{w_0})^2 + 4 \ln 2 (\frac{t}{\tau})^2]} \quad (2.19)$$

Wie in Abb. 2.4.a zu sehen ist, erreicht die temporale Intensität,  $I(t) = I_0 e^{-4 \ln 2 (\frac{t}{\tau})^2}$  ihren maximalen Wert  $I_0$  in der Halbperiode bei  $t = 0$ . Die Pulsdauer wird mit  $\tau$  bezeichnet und es gilt  $I_{FWHM} = I(\tau/2) = I_0/2$ . Die radiale Gaußverteilung der Intensität,  $I(r) = I_0 e^{-2(\frac{r}{w_0})^2}$ , zeigt ein ähnliches Verhalten. Ihr Maximum befindet sich in der Mitte des Spots ( $r = 0$ ) dabei gibt  $r$  den Abstand von der optischen Achse an. Der Gauß'sche Strahlradius  $w_0$  ist hier durch  $I(w_0) = I_0 e^{-2}$  definiert und wird auch als  $e^{-2}$ -Radius bezeichnet. Eine schematische zweidimensionale Verteilung von  $I(x, y)$  ist in Abb. 2.4.b dargestellt. Die physikalische Einheit der Intensität ist  $W \text{ cm}^{-2}$ , also die Leistung pro Fläche. Die momentane Leistung des Pulses wird durch die Integration über den Strahlquerschnitt  $A$  berechnet:

$$P(t) = \int_A I(r, t) dA \quad (2.20)$$

und hat damit die Einheit Watt (W). Die totale Pulsenergie  $E_{puls}$  mit der Einheit Joule (J) wird über die zeitliche Integration der Leistung berechnet:

$$E_{puls} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_A I(r, t) dA dt = \int_A F(r) dA \quad (2.21)$$

Die **Fluenz**,  $F(r)$  wird in allgemeiner Form durch die zeitliche Integration der Intensität berechnet und hat damit die Einheit  $J \text{ cm}^{-2}$ :

$$F(r) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(r, t) dt \quad (2.22)$$

Um den Zusammenhang zwischen der Intensität, der Pulsenergie und der Fluenz genauer zu beschreiben, wird nun die Pulsenergie analytisch berechnet:

$$E_{puls} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_A I(r, t) dA dt = I_0 \int_0^{+\infty} e^{-2(\frac{r}{w_0})^2} r dr \int_0^{2\pi} d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-4 \ln 2 (\frac{t}{\tau})^2} dt \quad (2.23)$$



da

$$\int_0^{+\infty} e^{-ar^2} r dr = \frac{1}{2a}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

daher ergibt sich aus Gl. 2.23:

$$E_{puls} = I_0 \frac{w_0^2}{4} \cdot 2\pi \cdot \tau \cdot \sqrt{\frac{\pi}{4 \ln 2}} \quad (2.24)$$

$$I_0 = \frac{4E_{puls}}{\tau \pi w_0^2} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad (2.25)$$

$$I_0 = \frac{2F_{peak}}{\tau} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad (2.26)$$

wobei  $F_{peak} = \frac{2E_{puls}}{\pi w_0^2}$  hier als Spitzen- oder Peak-Fluenz definiert ist [45, 46] und durch die Integration der Intensität über die Zeit berechnet wird.

$$F_{peak} = \int_{-\infty}^{+\infty} I(t) dt = 2I_0 \int_0^{+\infty} e^{-4 \ln 2 \left(\frac{t}{\tau}\right)^2} dt \quad (2.27)$$

Generell ist die Puls-Fluenz,  $F_{puls}$  ein weiterer Pulsparameter, der als Pulsenergie pro Fokusfläche bezeichnet wird

$$F_{puls} = \frac{E_{puls}}{\pi w_0^2} \quad (2.28)$$

Ähnlich wie bei der radialen Gaußverteilung der Intensität, gilt hier für die radiale Fluenzverteilung folgendes:

$$F(r) = F_{peak} e^{-2\left(\frac{r}{w_0}\right)^2}. \quad (2.29)$$

Besonders im Zusammenhang mit der gemessenen Strahlleistung (mit Leistungsmessgeräten wie der Photodiode oder der Thermosäule (engl. Thermopile)) ist zu beachten, dass die ausgegebene Leistung einen gemittelten Wert  $\bar{P}$  über einen Zeitintervall angibt, welcher deutlich größer als die Laserpulsdauer ist. Bei einer repetierenden Laserquelle mit der Frequenz  $f_{rep} = 1/T'$  gilt [47]:

$$\bar{P} = \frac{1}{T'} \int_{-T'/2}^{T'/2} P(t) dt = E_{puls} \cdot f_{rep} \quad (2.30)$$

Die messbare Größe, die während des Experiments als Pulsenergie gemessen wird,

wird durch folgende Gleichung berechnet:

$$E_{puls} = \frac{\bar{P}}{f_{rep}} \quad (2.31)$$

## 2.3 Femtosekundenlaser Wechselwirkung mit Halbleitern

Im Folgenden wird die Wechselwirkung zwischen fs-Laserpuls und einem Halbleiter beschrieben. Dabei passieren die beteiligten Prozesse elektronische Anregung, Thermalisierung sowie strukturelle Änderungen auf unterschiedlichen Zeitskalen und dichte der angeregten Elektronen. Die Besonderheiten dieser Prozesse werden im Folgenden näher erläutert.

Betrachtet man die Absorption von fs-Laserlicht in einem Halbleiter, so geht man zunächst analog zur linearen Absorption vor. D.h. ein Laser-Photon wird absorbiert, wenn dessen Energie größer als die Bandlücke des Halbleiter ist, seine Energie also ausreicht um ein Elektron aus dem Valenz- ins Leitungsband anzuheben. Da dieser Prozess durch Absorption eines Photons stattfindet, wird er auch Ein-Photon-Absorption genannt. Ein Material (Halbleiter oder Isolator) ist für Licht eines Lasers transparent, wenn die Energie der Photonen kleiner als die Bandlücke des Materials ist. D.h. wenn die Energie der Photonen nicht ausreicht, um z.B. ein Elektron aus dem Valenz- ins Leitungsband anzuregen. Wenn die Intensität des Lasers hoch genug ist, kann die Absorption durch einen nichtlinearen Prozess stattfinden. Diese Absorption ist daher nichtlinear, weil die Wahrscheinlichkeit der Absorption eine nichtlineare Funktion der Laserintensität ist [4].

Aufgrund der sehr kurzen Pulsdauer im Femtosekundenbereich, kann die typische Intensität für einen Puls mit etwa 100 fs bis  $10^{13}$ -  $10^{14}$  W cm<sup>-2</sup> und mehr steigen [48–50]. Im Vergleich dazu liegt die Intensität für einen Nanosekunden-Laser mit einer Pulsdauer von 30-100 ns bei  $10^8$ -  $10^9$  W cm<sup>-2</sup>, welche für eine Multi-Photon-Absorption nicht ausreichend ist [50, 51]. Die Prozesse, die durch Wechselwirkung zwischen dem Licht und einem Material bei der hohen Intensität stattfinden, werden in folgenden beschrieben:

- **1. Photon-Elektron Wechselwirkung:**
  - **1.a. Photoionisation:** Dieser Prozess wird je nach Intensitätsgröße unterschiedliche Mechanismen hervorrufen [52]:

- \* Wenn die Intensität über  $10^{15} \text{ W cm}^{-2}$  steigt [53, 54], kann das elektrische Feld des Lasers die Form des Bindungspotentials ändern, das die Elektronen im Valenzband an deren Atomkern bindet. Dadurch besteht die Wahrscheinlichkeit, dass die Elektronen die Potentialbarriere durchqueren (Tunneln) und sich vom positiven Rumpf los lösen. Tunnelionisation findet nur unter sehr starken elektrischen Feldern statt [4, 51].
- \*\* Wenn die Intensität sich im Bereich  $10^{10}$ - $10^{14} \text{ W cm}^{-2}$  befindet [55], wird die Photoionisation durch die Anregung von mehreren Photonen dominiert. In diesem Fall werden  $n$  Photonen mit der Gesamtenergie von  $n h \nu$ , die größer als die Energiebandlücke des Materials  $E_g$  ist ein Elektron vom Valenzband ins Leitungsband anregen.  $n$  steht für die kleinste Anzahl an Photonen, die für diese Anregung notwendig sind, also ist die Wahrscheinlichkeit für die simultane Anregung durch  $n$  Photonen ein Maß für die Photonendichte. Da die Photonendichte proportional zur Laserintensität,  $I$  ist, skaliert die Wahrscheinlichkeit für Multiphoton-Absorption mit  $I^n$  [4, 56].
- **1.b. Avalanche-Ionisation:** Wenn die freien Elektronen im Leitungsband durch Absorption weiterer Photonen ein höheres Energieniveau erreichen, besitzen sie zum Teil eine Anregungsenergie im Leitungsband, die größer als die Energiebandlücke des Materials ist. Durch Stoßionisation regen diese Elektronen weitere Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband an. Darauf folgend entsteht ein Lawineneffekt, der die Population und Dichte der freien Elektronen im Leitungsband erhöhen kann [5]. Kaiser et al. [57] haben gezeigt, dass Avalanche-Ionisation für Pulsdauer unterhalb 100 fs im Vergleich zu Multiphoton-Absorption keine große Rolle spielt. Da in vorliegender Arbeit die verwendete Laserpulse eine Dauer von  $\approx 30$  fs haben, wurde davon ausgegangen, dass die Elektronenanregung hauptsächlich durch die Multiphoton-Absorption stattfindet.
- **2. Elektron-Elektron ( $e^- - e^-$ ) Stöße und Thermalisierung:** Während und nach der Anregung der Elektronen aus dem Valenzband und der Entstehung des dichten Elektronen-Loch-Plasmas, weisen die Elektronen eine unausgeglichene Energieverteilung auf. Manche Elektronen haben kinetische Energien von mehrfachen Energien der Bandlücke aufgenommen. Durch die Elektron-Elektron Stöße thermalisieren sich die angeregten Elektronen. Infolge dieser Stoßprozesse wird die kinetische Energie von einzelnen Elektronen auf das gesamte Ensemble der Elektronen verteilt. Erst ab diesem Schritt kann eine Fermi-Dirac Energieverteilung und dabei eine statistische Temperatur für das Elektronen-Ensemble definiert werden [3, 42, 58, 59].
- **3. Elektron-Phonon ( $e^- - q$ ) Stöße und Energietransfer:** Stöße zwischen Elek-

tronen und Phononen sind ein weiterer Prozess, der zur Übertagung der kinetischen Energie von Elektronen an die Netzwerkstruktur des Materials führt. Dieser Prozess trägt zur weiteren Thermalisierung der Elektronen und einer Aufheizung des Netzwerks und somit dem Beginn der thermischen Prozesse, wie **thermisches Schmelzen** bei [5, 60]. Diese Prozesse finden innerhalb etwa 100 fs bis etwa 100 ps statt [60].

- **4. Phonon-Phonon ( $q - q$ ) Stöße, thermische Prozesse und Phasenübergänge:** Die Phonon - Phonon Stoßprozesse passieren auf einer wesentlich längeren Zeitskala von einigen 10 ps bis in den Millisekundenbereich. Als Folge dieser Wechselwirkung entstehen thermodynamische Phänomene wie Phasenübergänge nahe am Gleichgewicht und Wärmeleitung [5, 61].

### **Athermische und thermische Prozesse**

Die Bildung eines dichten Plasmas aus freien Ladungsträgern mit einer kritischen Dichte von  $\geq 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  [62–65] durch fs-Laserbestrahlung ist mit Intensitäten in einer Größenordnung von  $10^{13}$ - $10^{14} \text{ W cm}^{-2}$  möglich [51]. Dabei ist wichtig zu erwähnen, dass die Erzeugung dieser Dichte nicht nur von der Intensität sondern auch von der Pulslänge und der Wellenlänge abhängig ist [51]. Weil die Dauer der fs-Laserpulse, die in dieser Arbeit verwendet wurden, 30 fs beträgt, findet die Elektronenanregung allein durch die Multiphoton-Ionisation statt. Ein weiterer Anregungsprozess, die Avalanche-Ionisation, der bei einer Pulslänge  $\geq 100$  fs eine Rolle spielt, wird hier nicht einbezogen [51, 66]

Wenn die Frequenz dieses Plasmas mit der der Laserfrequenz übereinstimmt, befindet sich das Plasma in einem kritischen Zustand. In diesem ist die Absorption von Photonen durch das Plasma sehr hoch. Der Einfluss der atomaren Bindungen ist dagegen so gering, dass sich die Atome frei bewegen können und infolgedessen die Struktur des Materials kollabiert [54, 59, 67]. Die Mobilität der Atome wird durch die Laseranregung verstärkt. Bei diesem Phänomen spricht man von **Plasma Annealing** [68]. Während des Plasma Annealings ist ein ultraschneller und nicht-thermischer Phasenübergang wie **athermisches Schmelzen** möglich [69, 70], welches sich von den normalen Phasenübergängen, die einen thermischen Ursprung haben dadurch unterscheidet, dass das Elektron-Loch-Plasma seine kinetische Energie noch nicht durch Elektron-Elektron Stöße verteilt und thermalisiert hat. Die athermischen Phasenübergänge können sogar zu einer Materialmodifikation (im Fall der a-Si:H zu Kristallisation [6]) und Ablation führen. Allerdings ist zu beachten, dass anhand der Instabilität des Materials durch Plasma Annealing, die entstandene Phase sehr instabil ist.

Im Vergleich zur Energietransfer-Zeitskala hat der kritische Zustand des Plasmas eine kurze Lebensdauer. Aus Sicht der Temperaturverteilung im Material entkoppelt

sich das Plasma vom Rest des Materials, so dass sich am Ende des Pulses ein heißes Elektronenplasma und ein kaltes Netzwerk der Atome gebildet hat [3, 4, 54, 60, 67].

Bei der Bestrahlung der a-Si:H ( $E_g = 1.7$  eV) mit einem 30 fs Laserpuls und einer Wellenlänge von 790 nm ( $E_{ph} = 1.55$  eV) findet die Elektronenanregung durch Zwei-Photon-Absorption statt. Bei einer Fluenz zwischen 16 und 230 mJ cm<sup>-2</sup> (verwendet in dieser Arbeit) liegt die absorbierte Intensität bei einer Größenordnung von 10<sup>12</sup> W cm<sup>-2</sup>. Darüber hinaus beträgt die absorbierte Energiedichte zwischen 1 und 10 kJ cm<sup>-3</sup>. Dies entspricht einer Elektronendichte bei einer Größenordnung von 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>, welche weit unterhalb der kritischen Dichte von 10<sup>22</sup> cm<sup>-3</sup> liegt. Deshalb ist anzunehmen, dass die beobachteten Phänomene in der vorliegenden Arbeit thermisch sind.

Es bleibt damit festzuhalten, dass die Wechselwirkung der fs-Laserpulse mit dem Material sich von ns- und cw-Laser in zwei Punkten unterscheidet:

- Die Pulsenergie-Deposition im Material findet in einem Zeitfenster statt, das deutlich kürzer als jeglicher Relaxationsprozess ist. Die absorbierte Pulsenergie wird erst nach dem Ende des Laser-Pulses durch Thermalisierungsprozesse an das Atomare-Netzwerk übergeben [4, 5].
- Die Intensität der fs-Laserpulse ist sogar bei niedrigen Pulsenergien groß genug, um einen nichtlinearen Absorptionsprozess im Material zu verursachen, welcher bei der selben Wellenlänge durch lineare Absorption nicht möglich ist [4].

## 2.4 Lineare und nichtlineare Absorption

### 2.4.1 Lineare Absorption

Die Änderung der Intensität  $I$  in Ausbreitungsrichtung  $z$  beim Passieren eines homogen absorbierenden Mediums wird durch das Lambert'sche Gesetz beschrieben [71]:

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\alpha(\lambda)(1 - R)I \quad (2.32)$$

Wobei  $\alpha(\lambda)$  als wellenlängenabhängiger Absorptionskoeffizient bezeichnet wird.  $\alpha(\lambda)$  ist eine physikalische Größe, die eine Funktion vom Absorptionsquerschnitt der Atome oder Moleküle des Materials  $\sigma(\lambda)$  und deren Anzahl pro Volumen,  $n$  ist,  $\alpha(\lambda) = \sigma(\lambda)n$  [71]. In Gl. 2.32 handelt es sich um den transmittierten Anteil der Lichtintensität durch die Grenzfläche zwischen Luft und Schicht, die sich im Material befindet. Unter der Annahme, dass kein Intensitätsverlust an der Oberfläche des Materials passiert, nach

der Gleichung  $T = 1 - R$ , wird hiermit die transmittierte Intensität in der Schicht ausgedrückt.  $R$  ist die Reflektivität an der Oberfläche, die ebenfalls eine wellenlängenabhängige Größe ist. Die Lösung der Differentialgleichung (2.32) ergibt eine Intensitätsverteilung innerhalb des Absorbers von

$$I(z) = (1 - R)I_0 e^{-z\alpha(\lambda)} \quad (2.33)$$

Bei niedriger Intensität ist der Absorptionskoeffizient  $\alpha(\lambda)$  nur von der Wellenlänge abhängig. Bei hohen Intensitäten ist  $\alpha$  allerdings eine Funktion von Wellenlänge und Intensität. Grund dafür ist, dass der Absorptionsquerschnitt für Ein-Photon-Absorption (lineare Absorption) deutlich größer ist, als der Absorptionsquerschnitt für Multi-Photon-Absorption (nichtlineare Absorption). Daher muss die Anzahl der Photonen durch höhere Intensität hoch genug sein, um die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit für solche Prozesse zu erhöhen [71].

## 2.4.2 Nichtlineare Absorption

Wie bereits erwähnt, findet ab einer Laserintensität von  $\geq 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$ , die Wechselwirkung zwischen Photonen und Atomen neben der Ein-Photon-Absorption durch die Multi-Photon-Absorption statt. Je nach Intensitätsgröße kann ein linearer oder nichtlinearer Prozess der dominante Anteil der Absorption sein. Zum ersten Mal im Jahr 1931, wurde dieser Effekt durch die Berechnungen von Maria Göppert-Mayer (Nobelpreis 1963) mithilfe des störungstheoretischen Modells der zweiten Ordnung für Zwei-Photon-Prozesse vorhergesagt. Darauf folgend haben Peter Franken und seine Kollegen 1961 die erste experimentelle Beobachtung von nichtlinearen Prozessen durch die Wechselwirkung zwischen intensivem Laser-Licht und Materie festgestellt. Ebenfalls wurde 1961 die experimentelle Evidenz für Zwei-Photon-Absorptionsprozesse von W. Kaiser und C. G. B. Garrett beobachtet [71].

### 2.4.2.1 Sättigbare Absorption

Bei einer starker Depopulation von Elektronen an dem Grundzustand oder Valenzband durch die Absorption kann das Absorptionsverhalten von Material beeinflusst werden. Die Übergangsrate vom Grundzustand in den angeregten Zustand kann die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Intensität beeinträchtigen. Ein sättigbarer Absorber ist ein Medium, dessen Absorptionsgrad mit der Erhöhung der Intensität verringert wird. Durch die Absorption von Licht werden die Atome angeregt. Die Anzahl der angeregten Atome steigt mit der Intensität des Lichtes, so dass die Anzahl der nicht

angeregten Atome mit steigender Intensität immer weniger wird. Hat die Intensität eine entsprechende Schwelle erreicht, dann wird das Absorbermaterial für die Laserstrahlung durchlässig. Diese Intensität wird **Sättigungsintensität** genannt [71]. Ausgehend von Gl. 2.32 gilt [71]:

$$\frac{dI(z)}{dz} = -[n_T - n(z)]\sigma(\lambda)(1 - R)I(z) \quad (2.34)$$

wobei  $n_T$  die gesamte Anzahl der Elektronen pro Volumen im Material und  $n(z)$  die Anzahl der angeregten Elektronen pro Volumen in der Tiefe  $z$  ist. Um die Größe von  $n(z)$  zu bestimmen, wird die Ratengleichung für die angeregten Elektronen betrachtet:

$$\frac{\partial n(z, t)}{\partial t} = -[n_T - n(z, t)]\frac{\sigma(\lambda)}{h\nu}(1 - R)I(z, t) - \frac{n(z, t)}{\tau} \quad (2.35)$$

Der erste Term auf der rechten Seite ist die Anregungsrate und der zweite Term ist die Rekombinationsrate der Elektronen im Medium durch spontane Emission. Hier ist  $\tau$  die Lebensdauer des angeregten Zustands. Unter Bestrahlung mit cw-Laserlicht, beschreibt die Ratengleichung einen stationären Zustand. Das heißt die Zeitabhängigkeit von  $n(z)$  kann vernachlässigt werden. Bei der Bestrahlung mit dem fs-Laserpuls wird diese Vereinfachung nicht immer gelten, da die Pulsdauer in der Größenordnung der Lebensdauer  $\tau$  liegt [47]. Zur Vereinfachung wird hier doch von einer stationären Ratengleichung ausgegangen. Das heißt:  $\frac{\partial n(z, t)}{\partial t} = 0$ . Die Lösung nach  $n(z)$  folgt daraus:

$$n(z) = n_T \frac{(1 - R)I(z)/I_{sat}}{1 + (1 - R)I(z)/I_{sat}} \quad (2.36)$$

wobei die Sättigungsintensität,  $I_{sat}$  als eine Funktion der Photonenergie  $h\nu$ , dem Absorptionsquerschnitt und der Lebensdauer des angeregten Zustands ausgedrückt werden kann [71].

$$I_{sat}(\lambda) = \frac{h\nu}{\sigma(\lambda)\tau} \quad (2.37)$$

Aus der Substitution in Gl. 2.35 folgt:

$$\frac{dI(z)}{dz} = -n_T\sigma(\lambda) \left[ \frac{1}{1 + (1 - R)I(z)/I_{sat}(\lambda)} \right] (1 - R)I(z) = - \left[ \frac{\alpha(\lambda)}{1 + (1 - R)I(z)/I_{sat}(\lambda)} \right] (1 - R)I(z) \quad (2.38)$$

Je nach Größe des Terms  $(1 - R)I(z)/I_{sat}(\lambda)$ , kann der Sättigungseffekt die Absorption im Material beeinflussen [71, 72].

### 2.4.2.2 Zwei-Photon-Absorption

Ein Vergleich zwischen der Photonenergie der fs-Laserpulse im nah-infrarot Bereich der Wellenlänge ( $\lambda=790$  nm,  $E_{ph}=1.55$  eV) und der Energiebandlücke von a-Si:H ( $E_g=1.7$  eV) in Abb. 2.2 zeigt, dass die Absorption dieser Laserpulse durch eine Ein-Photon-Absorption unwahrscheinlich ist. Daher ist für eine Absorption mindestens ein Zwei-Photon-Prozess notwendig. Bei der Zwei-Photon-Absorption wird die Abnahme der Intensität entlang der Propagationsrichtung im Material durch folgende Gleichung ausgedrückt [71, 72]:

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\sigma_{2\gamma}(\lambda)n(1-R)^2 I^2 = -\beta(\lambda)(1-R)^2 I^2 \quad (2.39)$$

wobei  $\sigma_{2\gamma}(\lambda)$  der Zwei-Photon Absorptionsquerschnitt und  $\beta(\lambda)$  der Zwei-Photon Absorptionskoeffizient ist. Die Größe von  $\sigma_{2\gamma}(\lambda)$  und somit auch  $\beta$  sind von der Wellenlänge abhängig. Außerdem können weitere Parameter wie die Größe der Energiebandlücke und Zwischenzustände in der Bandlücke den  $\beta$ -Wert beeinflussen. Wenn der Wert von der zweifachen Photonenergie,  $2h\nu$  nah an der Größe der Bandlücke ist oder wenn  $h\nu$  einen Wert wie die Energiegröße von dem Zwischenzustand in der Bandlücke hat, kann der Wert von  $\sigma_{2\gamma}$  deutlich steigen [71, 73].

#### Gemischte Beiträge:

Bei der fs - Laserbehandlung wird die Absorption der Pulsintensität sowohl von der sättigbaren als auch der Zwei-Photon-Absorption beeinflusst, dies kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\frac{dI(z)}{dz} = - \left[ \frac{\alpha(\lambda)}{1 + (1-R)I(z)/I_{sat}(\lambda)} + \beta(\lambda)(1-R)I(z) \right] (1-R)I(z) \quad (2.40)$$

Gl. 2.40 ist eine Kombination aus Gl. 2.38 und Gl. 2.39. Dabei ist  $\alpha(\lambda)$  der lineare Absorptionskoeffizient. Sowohl der erste als auch der zweite Term bestimmt die nicht-lineare Absorption. Betrachtet wird hier der Spezialfall für eine a-Si:H Schicht.

Für die Reflektion an der Schicht bei  $\lambda=790$  nm wurde die Reflektivität anhand der optischen Konstanten  $n= 3.8$  und  $k= 0.66$  aus [74] berechnet [26]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \approx 0.36$$

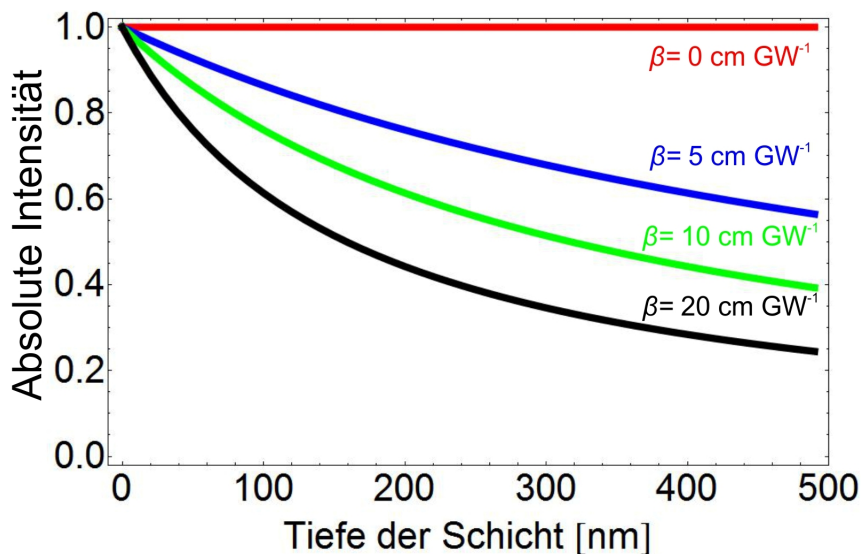
Basierend auf der Angabe von Ma et al. [75] für  $I_{sat}^{nc-Si:H}(790 \text{ nm})= 0.2 \text{ GW cm}^{-2}$  wurde in der vorliegende Arbeit der gleiche Wert auch für a-Si:H bei  $\lambda= 790$  nm angenommen.

Daraufhin wurde den Verlauf der Intensität in die Schichttiefe mit Hilfe Gl. 2.40 ausge-



rechnet. Die Lösungen dieser Differentialgleichung wurden je nach Größe von  $\beta$  für eine 490 nm dicke a-Si:H Schicht und für einen Laserpuls mit einer Dauer von 30 fs und der Spitzenfluenz von  $160 \text{ mJ cm}^{-2}$  berechnet und in Abb. 2.5 dargestellt. Die Auswahl dieser Größen ergeben sich aus den experimentellen Werten, die für diese Arbeit verwendet worden sind (siehe Abschnitt 5.6). Weiterhin ist für den linearen Absorptionskoeffizient von a-Si:H,  $\alpha_{a\text{-Si:H}}^{790} = 0.007 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  aus Ref. [74] ausgewählt. Bei dem oben genannten Puls handelt es sich um eine absorbierte Intensität von  $I_0 = (1-R)I = 3.4 \times 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$ .

Abb. 2.5 zeigt, dass die Variation der  $\beta$ -Werte einen drastischen Einfluss auf den Intensitätsverlauf in der Tiefe der a-Si:H Schicht hat. Außerdem ist  $\alpha_{a\text{-Si:H}}^{790}$  sehr klein. Das bedeutet, dass der Einfluss des ersten Terms der Absorption in Gl. 2.40 kann vernachlässigt werden. Die rote Linie zeigt die Intensitätsabnahme ohne Einfluss des Zwei-Photon-Absorption. Während die Intensitätsabnahme mit  $\beta_{a\text{-Si:H}}^{790} = 0 \text{ cm GW}^{-1}$ , 0% beträgt, zeigt die Abnahme der Intensität durch Zwei-Photon-Absorption mit  $\beta_{a\text{-Si:H}}^{790} = 10$  und  $20 \text{ cm GW}^{-1}$  jeweils 64 und 78%. Während das Material bereits bei dieser Intensität für den Laser durchlässig ist, findet die Deponierung der Pulsenergie hauptsächlich durch die Zwei-Photon-Absorption statt.



**Abbildung 2.5:** Numerische Simulation für die Intensitätsabnahme in einer a-Si:H Schicht unter Einfluss von sättigbarer Absorption und Zwei-Photon-Absorption mit  $\beta_{a\text{-Si:H}}^{790} = 0, 5, 10$  und  $20 \text{ cm GW}^{-1}$ . Diese Absorptionskurven sind für  $I_0 = (1-R)I = 3.4 \times 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$ ,  $\alpha_{a\text{-Si:H}}^{790} = 0.007 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  und  $I_{\text{sat}}^{a\text{-Si:H}}(790 \text{ nm}) = 0.2 \text{ GW cm}^{-2}$  berechnet.

Eine genaue Angabe für den Wert von  $\beta$  bei 790 nm Wellenlänge für a-Si:H wurde in bisherigen Untersuchungen nicht gegeben. Die bisherigen Studien über die Bestimmung von  $\beta$  befassen sich mit unterschiedlichen Arten von Silizium (Si, nc-Si:H). Bristow et al. [76] berichten von einem Wert für  $\beta_{\text{Si}}^{800} = 1.8 \text{ cm GW}^{-1}$ , während von Ma et al. für  $\beta_{\text{nc-Si:H}}^{790} = 1.5 \times 10^3 \text{ cm GW}^{-1}$  [75] angegeben wurde. Außerdem wurde eine sehr starke

Abhängigkeit von der Intensität und der Wellenlänge für  $\beta$  in diesen Untersuchungen beobachtet. Ein wesentliches Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher durch den Abgleich von Experiment und numerischen Berechnungen einen realistischen Wert für  $\beta_{a-Si:H}^{790}$  zu bestimmen. Darüber hinaus soll der Einfluss der Wasserstoffkonzentration der a-Si:H Schichten auf die Modifikationsprozesse untersucht werden.

## 2.5 Absorbierte Pulsenergie, kritische Energiedichte und die Wärmediffusion

Bei der fs-Laserpuls Absorption auf makroskopischer Skala, ist die absorbierte Intensität des Pulses im Medium die Ursache der Materialveränderung. Anhand der Teilreflexion an der Grenze zwischen Luft und Schicht, wird nur ein Bruchteil der Pulsintensität in der Schicht eindringen. Dieser absorbierte Anteil der Pulsintensität wird  $I_{abs}$  genannt. Ebenso wird der absorbierte Anteil der Pulsfluenz in der Schicht mit  $F_{abs}$  bezeichnet. Es gilt  $F_{abs} = \tau_p \cdot I_{abs}$ . Für die absorbierte Energie  $E_{abs}$  in Volumeneinheit  $dV$  gilt:

$$\frac{dE_{abs}}{dV} = \frac{dE_{abs}}{dx dy dz} = \varepsilon_{abs}(z) = \frac{dF_{abs}}{dz} \quad (2.41)$$

$\varepsilon_{abs}(z)$  ist die absorbierte Energiedichte in der Tiefe der Schicht  $z$ . Darüber hinaus wird die gesamte absorbierten Energie  $E_{abs}$  in der Schicht mit einer Dicke von  $d$  nach Gl. 2.42 berechnet:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{abs}(z) &= \frac{dF_{abs}}{dz} \\ &= \tau_p \frac{dI(z)}{dz} \\ &= -\tau_p \left[ \frac{\alpha(\lambda)}{1 + (1 - R)I(z)/I_{sat}(\lambda)} + \beta(\lambda)(1 - R)I(z) \right] (1 - R)I(z) \end{aligned} \quad (2.42)$$

Wie in Gl. 2.42 zu sehen, hängt  $\varepsilon_{abs}(z)$  von  $R$ ,  $\alpha(\lambda)$ ,  $I_{sat}(\lambda)$  und  $\beta(\lambda)$  ab.

Die absorbierte Pulsenergie regt die Elektronen an. Die Energie wird durch die Wechselwirkungen der Elektronen mit Phononen an das Gitter weitergeleitet. Die Temperaturerhöhung in der Tiefe  $z$  der Schicht wird durch folgende Gleichung berechnet [77]:

$$\varepsilon_{abs}(z) = \rho [c_p(T(z) - T_0)] \quad (2.43)$$

Wobei  $\rho$  und  $c_p$  jeweils die Dichte und die spezifische Wärmekapazität des Materials sind.  $T_0$  und  $T(z)$  sind jeweils die Umgebungstemperatur ( $\approx 300$  K) und End-Temperatur

des Gitters in der Tiefe  $z$ . Es gilt also:

$$\frac{\varepsilon_{abs}(z) + \rho c_p T_0}{\rho c_p} = T(z). \quad (2.44)$$

Die Temperatur ist auch eine Funktion von Zeit,  $T(z, t)$ . Mit Hilfe der **Fourier-Gleichung** (Gl. 2.45) wird die Wärmediffusion und die Ausbreitung der Temperatur in der Schicht berechnet [37, 77]. Dabei definiert man als Anfangsbedingung  $T(z, t=0) = T_{init}$ .

$$\frac{\partial T(z, t)}{\partial t} - \frac{\kappa}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T(z, t)}{\partial z^2} = 0 \quad \text{wobei:} \quad T(z, t=0) = T_{init} \quad (2.45)$$

$\kappa$  ist in Gl. 2.45 die Wärmeleitfähigkeit des Materials. In vorliegenden Arbeit ist der Durchmesser von Laserfokus ( $420 \mu\text{m}$ ) im Vergleich mit der Dicke der Schicht ( $300\text{-}500 \text{ nm}$ ) um mehr als 800 fach größer. Daher wird die laterale Temperatureausbreitung im Vergleich zu der Temperatureausbreitung in der Tiefe vernachlässigt. D. h. es wird hier nur die eindimensionale Fourier-Gleichung betrachtet. Die graphische Darstellung der Lösung von Gl. 2.45 ist im Prinzip eine Darstellung der Temperatur in Zeit und Tiefe.

Bei der Materialmodifikation existiert eine **kritische Energiedichte**,  $\varepsilon_c(z)$ , als Schwellwert, bei dem der Phasenübergang, ähnlich wie bei einem Kristallisationsprozess in a-Si:H stattfindet. In dieser Arbeit erfolgt die Bestimmung der kritischen Energiedichte durch folgende Schritte:

1. Material wurde mit unterschiedlichen Peal-Fluenzen bzw. Pulsintensitäten bestrahlt. Die Erhöhung der Fluenz wird in kleinen Schritten (etwa  $10 \text{ mJ cm}^{-2}$ ) durchgeführt.
2. Nach der Laserbehandlung werden alle Stellen mit Ex-Situ Charakterisierungsmethoden, welche in 4.2 beschrieben werden, untersucht. Wenn bei der Charakterisierung anhand der spektroskopischen, optischen, oder profilometrischen Evidenz eine Materialveränderung festgestellt worden ist, wird diese Fluenz als Schwellfluenz (eng. **Threshold Fluence**),  $F_{th}$  bestimmt. Daraufhin wird mit Hilfe von Gl. 2.42, diesbezügliche  $\varepsilon_{abs}(z)$  berechnet.
3. Temperaturerhöhung wird mit Hilfe Gl. 2.44 berechnet.
4. Diese Temperatur ist die Ausgangsbedingung für die Fourier-Gleichung in 2.45.
5. Aus dieser Temperatur lässt sich dann die kritische Energiedichte durch folgende Gleichung:  $\varepsilon_c(z) = \rho c_p T(z, t = 0)$  bestimmen.  $\varepsilon_c(z)$  unterscheidet sich von berechneten Energiedichte,  $\varepsilon_{abs}(z)$  aus Gl. 2.42 insofern, dass in der ersteren das Aufheizen des Gitter berücksichtigt ist.

Um die Tiefe des modifizierten Bereichs zu bestimmen wird folgendes Kriterium eingesetzt:

$$\begin{cases} \rho c_p T(z, t) \geq \varepsilon_c(z) : & \text{Oberhalb der Modifikationsschwelle (modifiziert)} \\ \rho c_p T(z, t) < \varepsilon_c(z) : & \text{Unterhalb der Modifikationsschwelle (nicht modifiziert)} \end{cases}$$

Damit ist die Werte der Energiedichte in der Schicht in zwei Gebiete geteilt und somit die Tiefe des modifizierten Bereichs bestimmt. In Abb. 5.13 werden diese Diagramme für die Einschätzung der kristallisierten Schichtdicke behandelt.

## 2.6 Femtosekundenlaser Modifikation von a-Si:H

### 2.6.1 Femtosekundenlaser induzierte Dehydrierung und Wasserstoff-Effusion

In bisherigen Studien wurde festgestellt, dass bei der Behandlung von a-Si:H Schichten mit einem Excimerlaser während des Kristallisationsprozesses, Wasserstoffatome in den Si-H Bindungen durch Dissoziation freigesetzt werden [78]. Diese Phänomen wurde auch bei einer thermischer Behandlung von a-Si:H Schichten über mehrere Stunden (Tempern) festgestellt [19]. Effusion von Wasserstoff als eine Folge der Dissoziation bedeutet, dass die freigesetzte Wasserstoff in der Form von H<sub>2</sub> Moleküle aus der Schicht ausgetragen werden [19]. Bei der fs-Laser Bestrahlung der a-Si:H Schicht ist die Untersuchung von Dissoziation und Effusion neben Kristallisation und Ablation ein wichtiges Ziel der vorliegende Studie. Der genaue Zusammenhang zwischen der Wasserstoffkonzentration der a-Si:H Schicht und der Art von laserinduzierter Kristallisation und Ablation ist ein aktuelles Thema, das nicht vollständig geklärt wurde. Wang et al. [79] berichteten, dass die Wasserstoffkonzentration der Schicht einen Einfluss auf die Größe der gebildeten Oberflächenstruktur durch ns-Laserkristallisation und Ablation haben kann. Dieses Phänomen wurde auch in aktuellen Studien über fs-Laserbehandlung von a-Si:H Schichten beobachtet [13, 80]. Im Kapitel 6 werden die Ergebnisse dieser Beobachtung ausführlich beschrieben.

Eine sukzessive Laserbehandlung der Schicht mit mehreren Pulsen bei niedriger Pulsenergie beeinflusst den Vorgang der Wasserstoffeffusion, der Kristallisation und der Ablation in a-Si:H Schichten [78]. In vorliegender Arbeit ist neben der fs-Laser induzierten Ablation in a-Si:H Schichten die Wasserstoffeffusion aus der Schicht durch die Mikroexplosion nah an der Schichtoberfläche als ein Parallelprozess und dessen Einfluss auf Form und Größe der Oberflächentextur ein wichtiger Aspekt.

## 2.6.2 Femtosekundenlaser induzierte Kristallisation

Es gibt drei verschiedene Kristallisationsarten von a-Si:H:

1. Festphasen Kristallisation von a-Si:H. Dieses Prozess findet bei einer Temperatur von 600°C statt. Meistens wird dieser Prozess durch Tempern in einem Ofen verursacht [19].
2. Kristallisation durch thermisches Schmelzen durch Bestrahlung mit cw-, ms-, ns-Laser [81]. Auch bei der ps- und fs-Laser Bestrahlung, wenn die Dichte der angeregte Elektronen unterhalb der kritische Dichte von  $10^{22}\text{cm}^{-3}$  liegt, kann dieser Prozess stattfinden. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit diesem Art von fs-Laserkristallisation.
3. Athermische Kristallisation durch fs-Laser Bestrahlung. Wenn die kritische Dichte der fs-laserangeregte Elektronen den geschätzten Wert von  $10^{22}\text{cm}^{-3}$  überschreitet, findet ein athermischer, ultraschneller Phasenübergang statt. Somit ändert sich die feste Phase zu der Flüssige Phase ohne thermische Effekte [6, 27].

Diese Phase hat eine Lebensdauer zwischen etwa 0.2 und  $>1$  ps [6, 82]. Aufgrund der Expansion des Elektron - Loch Plasmas und dem Energieübertrag ans Gitter durch Elektron - Phonon Stöße nimmt die Plasmadichte ab. In diesem Zustand bilden sich kovalente Bindungen nach und nach wieder zurück und ein Teil der Elektronen kehren, durch den Energietransfer, ins Valenzband zurück [62, 68]. Choi et al. [6] haben gezeigt, dass bei der Bestrahlung von a-Si mit Einzelpuls-laser mit einer Länge von 90 fs bei  $\lambda=800$  nm und der Fluenz von  $120 \text{ mJ cm}^{-2}$  die athermisch geschmolzene Phase eine Lebensdauer  $< 1$  ps hat. Diese Studie wurde durch die zeitaufgelöste Beobachtung der Entstehung kristalliner Phase zwischen 200 fs und 100 ns durchgeführt. Jedoch wurde bei vorliegender Arbeit der athermische Kristallisation bei dieser Fluenz nicht festgestellt.

Der Energietransfer zwischen den Elektronen und Gittersystemen durch Elektron-Phonon Stöße führt zu einer Gitterschwingung durch Phonon-Phonon Wechselwirkung. Zwischen etwa 10 ps und 1 ns setzt infolge der Phonon-Phonon Stöße und der Wärmediffusion das thermische Schmelzen ein, welche eine Ursache für die zweite Phase der Kristallisation in a-Si:H ist. Ab etwa 1 ns beginnt die Oberfläche sich wieder zu verfestigen und zu erstarren. In Callan et al. [63] wurde gezeigt, dass der ultraschnelle athermische Phasenübergang, wie oben beschrieben wurde, nicht zu einer thermodynamisch stabilen kristallinen Phase, sondern zu einem Ungleichgewicht und einer ungeordneten Phase führt. Dieser ungeordnet-ungeordnet Phasenübergang führt zu einer Defektbildung, welcher eine schnelle kristalline Keimbildung verursacht [6, 27]. Jedoch muss angemerkt

werden, dass während des athermischen Schmelzens an der Schichtoberfläche sich unterhalb diesen Bereichs eine thermisch geschmolzene Region bilden kann [69]. Der athermisch geschmolzene Bereich wandelt sich schnell zurück, während durch die Freisetzung latenter Wärme sich die thermisch geschmolzene Region explosionsartig ausbreitet. Als Folge dieses Prozesses bildet sich eine weitere Phase der Kristallisation. Die sogenannte **explosive Kristallisation** wurde bereits in unterschiedlichen Studien erwähnt [6, 83, 84]. Der Kristallisationsprozess ist im Wesentlichen innerhalb von 100 ns abgeschlossen und somit bildet sich die endgültige kristalline Phase in der Schicht [6].

#### **Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf den Kristallisationsprozess:**

In bisherigen Studien hat keine systematische Untersuchung des Einflusses der Wasserstoffkonzentration auf fs-Laser induzierte Kristallisationsprozesse stattgefunden. Der Kristallisationsprozess im Fall der Existenz von Wasserstoff im amorphen Silizium Netzwerk ist mit zusätzlicher Dissoziation und Effusion des Wasserstoffs aus der Schicht gebunden. Daher spielt der Anteil von Wasserstoff eine sehr wichtige Rolle bei der Struktur und Art der Bildung von kristallinen Domänen. Im et al. [85] berichten, dass die Wasserstoffkonzentration eine Ursache für die explosionsartige Kristallisation bei Einzelpulsbestrahlung mit Excimer-Laser sein kann. Mathé, et al. [86] und Wang et al. [79] haben über die Wirkung von Wasserstoff auf Oberflächenrauigkeit und Kristallisation und Absorption von a-Si:H Dünnschichten durch Einzelpulsbestrahlung mit Excimer-Laser berichtet. In Khenkin et al. [80] wurde der Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf den Kristallisationsprozess und photoelektrische Eigenschaften durch die Bestrahlung mit Pulsen von  $\tau=300$  fs bei einer Wellenlänge von  $\lambda=1030$  nm berichtet. Jedoch wurde in diesen Untersuchungen keine Vergleichsstudie für unterschiedliche Konzentrationen durchgeführt.

### **2.6.3 Femtosekundenlaser Ablation**

Die Ablation ist im Prinzip ein Abtragungsprozess von Partikeln aus der Schicht. Eine fs-Laser induzierte Ablation findet in der ersten Phase durch Emission der angeregten Elektronen aus der Oberfläche, Sublimation und den Übergang in die Plasmaphase innerhalb 1 ns statt. Anhand der Beschränkung der Laseranregung bis zur optischen Eindringtiefe in die Schicht, passiert die erste Phase der Ablation nah an der Oberfläche. In der zweiten Phase werden durch die Ausbreitung der Wärme in der Schicht anhand thermischen Schmelzens und Siedens die Partikel in der Form von Tropfen bis mehrere 10 ns aus der Schicht abgetragen [4, 87–89]. Allerdings ist zu beachten, dass nur bei fs-Laser in der Nähe der Ablationsschwelle, der Abtrag von Material durch

die erste Phase der Ablation den Großteil der Pulsenergie verbraucht [4]. Nur ein geringer Anteil der Pulsenergie kann durch Wärmediffusion in der Schicht eine thermische Ablation verursachen. Diese Eigenschaft ermöglicht, mit einer Pulsenergie nah an der Ablationsschwelle, die, kollateralen thermischen Defekte umliegend am Ablationsbereich zu minimieren [4]. Die Physik der fs-Laserablation für Isolatoren, Halbleiter und transparente Materialien ist im Grunde das Gleiche, wie für Metalle. Der wichtigste Unterschied ist, dass in Metallen die Elektronendichte anhand freien Elektronen als konstant betrachtet werden kann. Jedoch wird die Elektronendichte in transparenten Materialien, Isolatoren und Halbleitern während der Interaktion mit einem ultrakurzen Laserpuls aufgrund der Multiphoton und Avalanche - Ionisation stark verändert. Das bedeutet, dass erst durch die nichtlineare Anregung die freie Elektronen im Leitungsband erzeugt werden müssen [4].

#### **Einfluss der Wasserstoffkonzentration:**

Als Folge der partiellen Ablation verändert sich das Oberflächenprofil. Wenn eine a-Si:H Schicht, die einen Anteil von Wasserstoff beinhaltet, mit einem fs-Laserpuls bestrahlt wird, führt die Freisetzung von H-Atomen zur Mikroblasenbildung. Bei der ausreichende Fluenz, werden diese Mikroblasen aufgrund des hohen Drucks von H<sub>2</sub> platzen. Dieses Phänomen ist der additiv zu den oben beschriebenen Ablationsprozessen hinzukommt [79, 86].

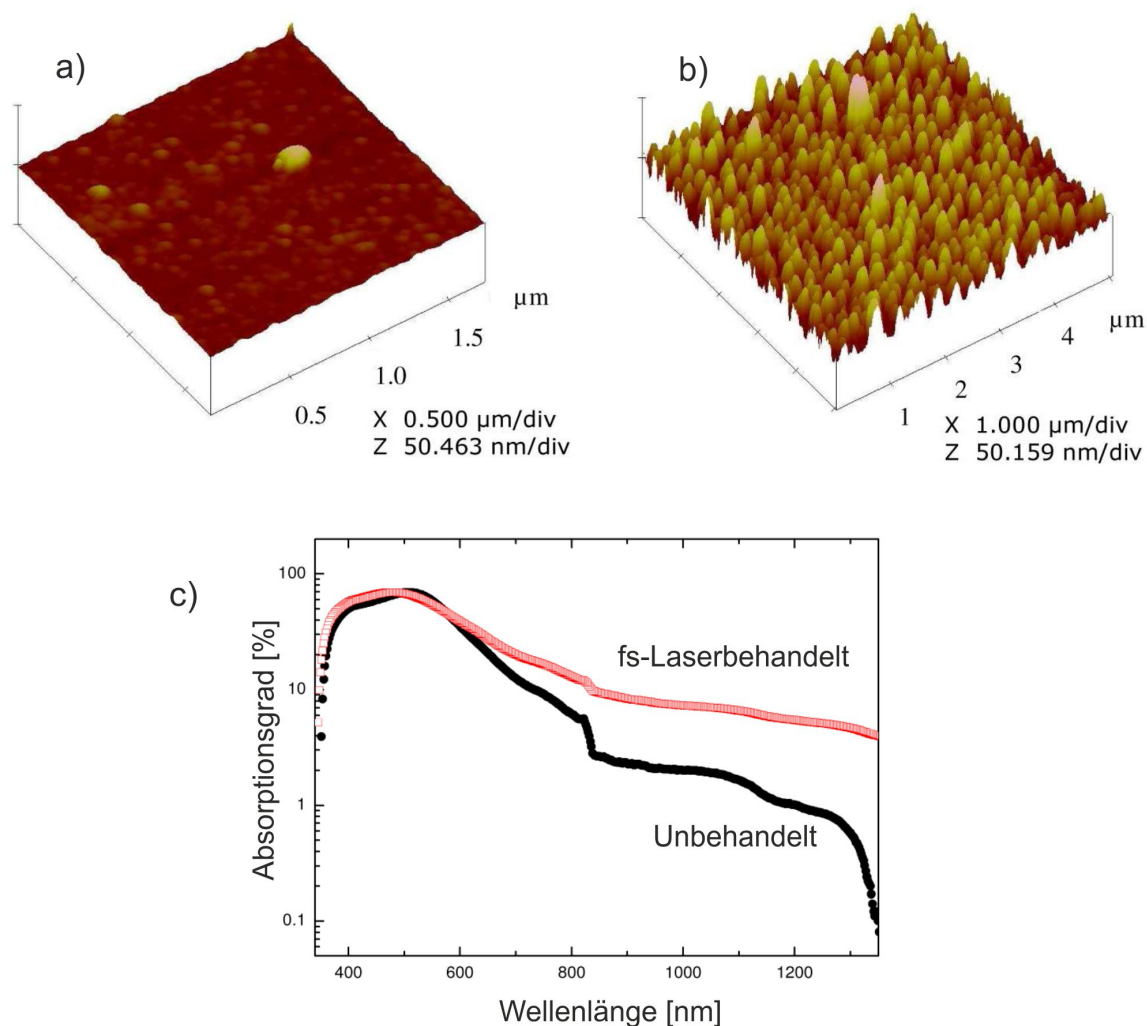
Die Wasserstoffkonzentration der Schicht kann insofern die Ablationsschwelle beeinflussen, dass mit der Erhöhung der Wasserstoffmenge die Ablationsschwelle geringer wird. Die Wasserstoffkonzentration hat ebenso einen Einfluss auf die sich bildenden Oberflächenstrukturen. Diese Wirkung wurde aber bisher nicht vollständig verstanden.

Die Studie von Mathé, et al. [86] zeigt, dass bei der Einzelpuls- Bestrahlung einer a-Si:H Schicht ([H]=10-20%) mit Excimerlaser ( $\tau=20$  ns), die Rauigkeit der Oberfläche bis zur doppelten Höhe der ähnlich behandelten a-Si:H Schicht mit [H]<1 % steigen kann. Es sind bisher viele Studien über die Entstehung der Nanostrukturen auf die Schichtoberfläche a-Si [8, 82] und  $\mu$ c-Si [90–93] durch fs-Laserpuls Bestrahlung angelegt worden. Allerdings ist die Rolle der Wasserstoffkonzentration auf die Größe der rauen Strukturen durch fs-Laserbestrahlung mit Einzelpuls und Mehrpuls bisher kaum untersucht worden.

#### **Erhöhter Absorption:**

Ein weiterer Aspekt als Folge der a-Si:H Schichtmodifikation durch fs- Laserbestrahlung ist die erhöhte Lichtabsorption. Zuerst wurde dieser Effekt von Choi et al. [6] berichtet. Nayak et al. [11], Dai et al. [7] und Wang et al. [12] haben die erhöhte Lichtabsorption anhand der aufgerauten Oberfläche durch Ablation beobachtet. Abb. 2.7 aus Wang et al. [12] zeigt die Rasterkraftmikroskopie Aufnahmen von a) einer unbehandelten und

b) einer behandelten a-Si:H Schicht.



**Abbildung 2.6:** a) und b) zeigen die Rasterkraftmikroskopie Aufnahmen einer unbehandelten und einer behandelten a-Si:H Schicht. Die entstandene Rauigkeit hat eine deutliche Wirkung auf den Absorptionsgrad der Schicht, der in c) für beide Varianten dargestellt ist [12].

Die Teilkristallisation und die erhöhte Rauigkeit in b) ermöglicht den Absorptionsgrad unterhalb der Bandlücke von a-Si:H ( $\leq 1.7 \text{ eV} \equiv \geq 730 \text{ nm}$ ) zu optimieren. Es wurde vermutet, dass die Erhöhung des Lichteinfangs und der Absorption möglicherweise durch Einfang des Lichts durch Streuung an der Oberfläche oder der Grenzfläche stattfinden. Ein weiterer möglicher Grund ist die Bildung von lokalisierten stehenden Wellen von elektromagnetischen Feldern innerhalb der a-Si:H Schicht durch effiziente Mehrfach-Streuung [94]. Ebenso haben weitere Studien über fs-Laserbehandlung von a-Si:H unter hoher Fluenz weit oberhalb der Ablationsschwelle ( $200 \text{ mJ cm}^{-2} < F < 1.8 \text{ J cm}^{-2}$ ) und deren Einfluss auf Morphologie und erhöhte Absorption durch Aufrauung von Wang et al. [9, 10] stattgefunden. Da bei sehr intensivem Laserpuls, die entstandene Oberflächenstrukturen sich von mit niedrigeren Intensität erzeugten Strukturen



unterscheiden, sind für die vorliegende Arbeit die Untersuchungen bei sehr geringen Fluenzen unterhalb und leicht über die Ablationsschwelle von Interesse.

Die Herstellung rauer Oberflächen durch fs-Laserbestrahlung von Siliziumwafern (c-Si) und die Modifikation zu **schwarzem Silizium** ist ein weiterer Aspekt, der bereits von Vorobyev et al. [95] untersucht wurde. Außerdem wurde diese Methode auch an a-Si:H von Nayak et al. [11] eingesetzt. Auch eine sukzessive Lasermodifikation ist eine Methode, die durch mehrfache Bestrahlung der Schicht mit geringen Fluenzen die Wasserstoffeffusion, Kristallisation und Ablation verursachen kann [78]. Im Vergleich zu Einzelpuls Behandlungen entstehen durch sukzessive Behandlung kleinere aber homogenere Oberflächenstrukturen, die für eine großflächige Schichtmodifikation von Interesse ist.

# Kapitel 3

## Aufbau des Experiments und Pulscharakterisierung

Dieses Kapitel beinhaltet die Beschreibung des Experimentaufbaus und die Methoden, die für die Charakterisierung der Laserpulse wie Fluenz und Dauer eingesetzt worden sind.

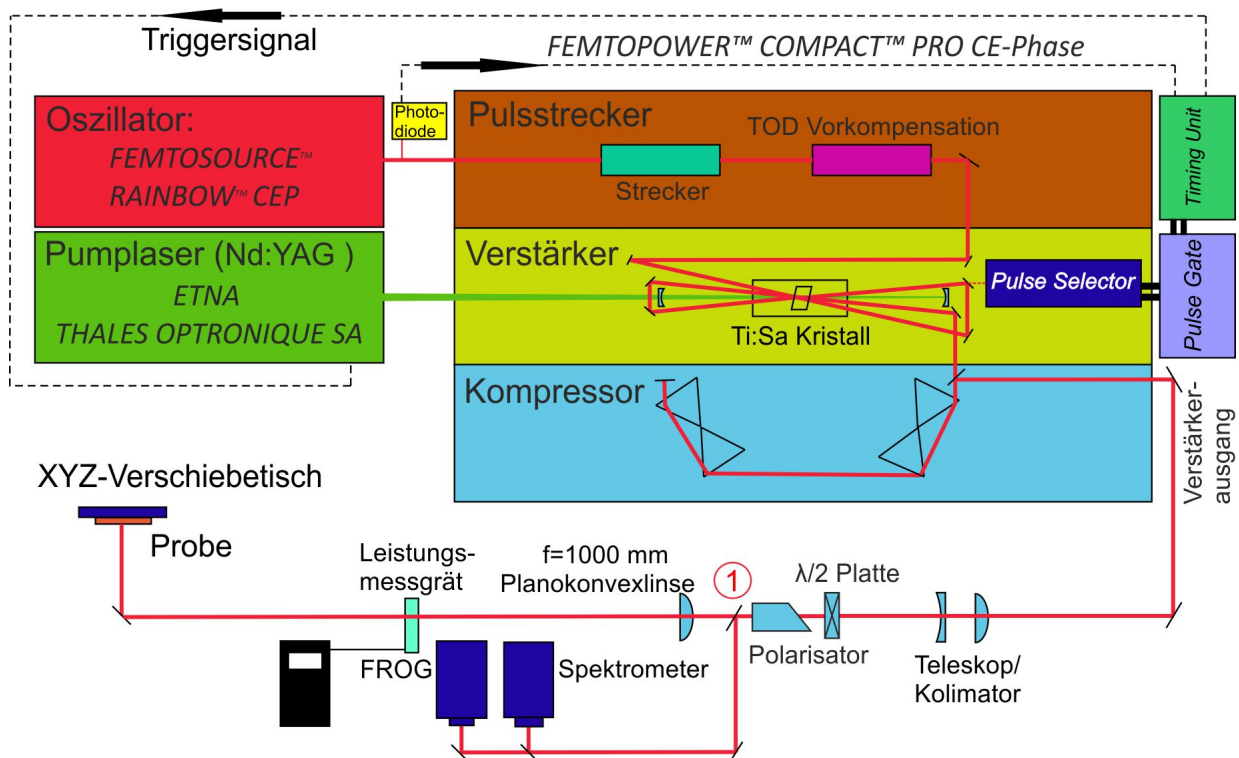
### 3.1 Lasersystem und Aufbau des Experiments

Für die Experimente wird ein kommerzielles Lasersystem der Firma FEMTOLASERS Produktions GmbH benutzt. Es besteht aus einem Oszillator und einem Verstärker. In Abb. 3.1 sind die für die Arbeit wichtigsten Komponenten dieses Systems schematisch dargestellt und werden im Folgenden kurz erläutert.

Der verwendete Oszillator **FEMTOSOURCE™ RAINBOW™ CEP** ist ein modenkoppelter Titan:Saphir Laser, welcher die Laserpulse liefert. Der Kristall wird kontinuierlich von einem diodengepumpten Festkörperlaser, dem **Verdi V5** der Firma **COHERENT**, mit einer Wellenlänge von 532 nm gepumpt. Eine schematische Skizze in Abb. 3.1 zeigt die Zusammenstellung des Oszillators mit weiteren Experimentbauteilen. Nach Verlassen des Oszillators haben die Laserpulse eine Pulslänge von  $< 7$  fs bei einer Zentralwellenlänge von 790 nm. Die Pulsenergie beträgt  $> 2$  nJ bei einer Repetitionsrate von 78 MHz [96]. Diese Pulsenergie ist für die Experimente nicht groß genug, weshalb die Pulse weiter verstärkt werden müssen. Das Problem hieran ist allerdings, dass die Zerstörschwelle des Verstärkermediums oder anderer optischer Komponenten durch die entstehenden großen Pulsintensitäten zu schnell erreicht wird [96]. Für eine weitere Verstärkung ist es daher nötig diese zu verringern.

Eine Möglichkeit zur Verringerung der Pulsintensität besteht darin, die Pulse zu ver-

längern. Dies hat den Vorteil, dass bei der Verstärkung von verlängerten Laserpulsen größere Pulsenergien erreicht werden, bevor es zu unerwünschten nichtlinearen Effekten kommt [97]. Dieses Prinzip wird bei der sogenannten chirped pulse amplification genutzt, nach welchem auch der im Experiment benutzte Verstärker **FEMTOPOWER™ COMPACT™ PRO CE-Phase** arbeitet.



**Abbildung 3.1:** Die schematische Aufbauskinne des Lasersystems in Kombination mit dem Experimentaufbau. Für die Übersichtbarkeit der Darstellung wurden beim Verstärker und Kompressor nicht alle Strahldurchgänge aufgezeichnet.

In dem Pulsstreckerelement wird der Puls mit einem 5 cm langen Stab aus Flintglas (SF57) durch Einführen von Dispersion verlängert [97]. Zusätzlich findet in diesem Teil eine TOD Vorkompensation mit dispersiven Spiegeln statt.

In dem Verstärker werden die Pulse in einen Multipass-Verstärker geleitet [97]. Dieser wird durch einen diodengepumpte Nd:YAG Laser (**ETNA, THALES OPTRONIQUE SA**) gepumpt [98]. Im Pulsbetrieb deponiert dieser bei einer Repetitionsrate von 1 kHz bei einer mittleren Leistung von 12 W Energie in den Ti:Sa Kristall. Insgesamt finden neun Durchgänge durch das Verstärkermedium statt. Nach dem vierten Durchlauf ist ein *Pulse Selector* eingebaut. Dieser Puls-Selektor ist eine Pockelszelle, d.h. ein schneller elektrooptischer Schalter, der auf dem Pockels-Effekt, d. h. der Änderung der Doppelbrechung durch ein angelegtes elektrisches Feld, basiert [99]. Der Selektor ist so eingestellt, dass er mit einer Repetitionsrate von 1 kHz einen Laserpuls vom Oszillator durchlässt, welcher nachher verstärkt wird. Eine synchronisierte Pulsselektion

findet mit dem Pulszug des Pumplasers statt, so dass die beiden Pulse sich zeitlich überlappen können. Mit Hilfe von einer Photodiode, die die Pulsrate vom Oszillator registriert, und der *Timing Unit*, die die Pockelszelle steuert, wird die Synchronisierung von Oszillator und Pumplaser ermöglicht (Abb. 3.1).

Für die Experimente in dieser Arbeit ist ein wesentlicher Bestandteil, die Wechselwirkung einzelner Laserpulse mit den a-Si:H Schichten zu beobachten. Für solche Untersuchungen war es nötig die Einzelpulse räumlich auf der Probe (z.B. mit einem Verschiebetisch) voneinander zu trennen. Dies ist bei dem vorliegenden Lasersystem bei einem zeitlichen Abstand von einer ms zwischen zwei Laserpulsen nur bei kleinen Fokussdurchmessern ( $< 100 \mu\text{m}$ ) möglich. Die Limitierung ist dabei die begrenzte Maximalgeschwindigkeit des Tisches. Die entstehenden Effekte in der bearbeiteten Schicht gehen sonst von Puls zu Puls ineinander über. Eine präzise Positionierung ist auf diese Weise nicht möglich und es können keine größeren Flächen bearbeitet werden [100].

Hierfür ist ein zusätzliches Bauteil, das *Laser Pulse Gate*, von der Elektronikwerkstatt der Universität Bielefeld gebaut worden und wird im Aufbau zwischen der *Timing Unit* und der Pockelszelle eingefügt. Dadurch wird das gezielte Schalten einzelner Laserpulse ermöglicht. Ein solcher Schalter, kann gezielt in das System kontrolliert eingreifen, einzelne Laserpulse auswählen und zuverlässig alle anderen blockieren. Der optische Weg, welchen die Laserpulse im Verstärker nehmen, ist immer noch der gleiche, jedoch nimmt die Anzahl der Pulse deutlich ab. Das bedeutet, dass durch die Unterdrückung elektronischer Signale zwischen *Timing Unit* und Pockelszelle die Repetitionsrate der ausgehenden Laserpulse beeinflusst wird, aber das kHz Trigger Signal des Pumplasers ETNA hiervon unbeeinflusst bleibt [100].

Das *Pulse Gate* wird durch ein externes LabVIEW-Steuerungsprogramm von einem PC aus gesteuert. Die genaue Beschreibung des Aufbaus und die Funktionsweise vom *Pulse Gate* sind in der Abschlussarbeit von Christof Neumann [100] angegeben.

Im Kompressor werden die verstärkten Laserpulse mit zwei Prismenkompressoren verkürzt, durch die Einführung einer negativer GDD. Der gesamte Prozess ist dahingehend optimiert, am Verstärkerausgang bandbreitebegrenzte verstärkte Pulse zu erhalten. Nach der Auskopplung aus dem Verstärker haben die Laserpulse eine Pulsenergie von  $> 800 \mu\text{J}$  bei einer variablen Repetitionsrate, gesteuert durch das *Pulse Gate*, zwischen 1 kHz und 10 Hz und einer Zentralwellenlänge von 790 nm. Die Pulslänge liegt bei  $< 30 \text{ fs}$  [97].

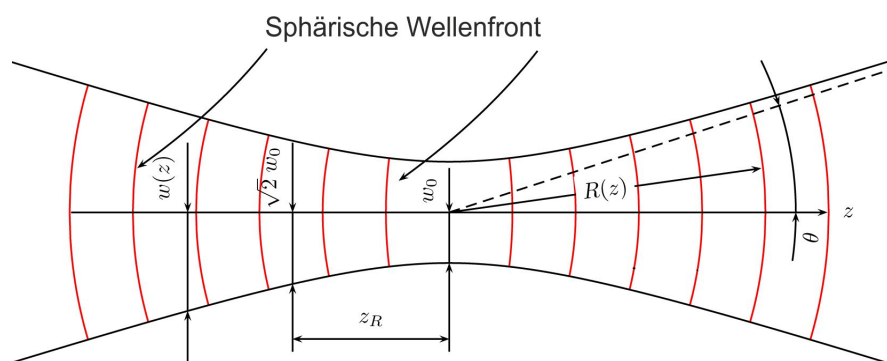
Der Laserstrahl wird nach der Auskopplung aus dem Verstärker in ein Teleskop geführt, um den Strahldurchmesser zu kollimieren. Anschließend wird mit Hilfe einer  $\lambda/2$  Platte die Polarisation gedreht und ein Polarisator reflektiert das s-polarisierte Licht und lässt das p-polarisierte Licht passieren. Die Kombination dieser beiden Elemente

ermöglicht es den Laserstrahl kontinuierlich abzuschwächen und die gewünschte Leistung einzustellen. Zum Fokussieren wird eine Plano-Konvex Linse mit einer Brennweite von 1000 mm benutzt. Der Durchmesser des Eingangsstrahls vor der Linse betrug 4,5 mm. Die zu untersuchende Probe befindet sich auf einem XYZ-Verschiebetisch, der in alle drei Raumrichtungen bewegt werden kann. Dieser wird mit dem Programm **LabVIEW (Version 8.6)** der Firma **NATIONAL INSTRUMENTS** vom Computer aus gesteuert. Im gleichen Programm wird auch die Triggerung des Laser Pulse Gates kontrolliert. Der Klappspiegel 1 aus Abb. 3.1 wird in den Strahlengang eingebracht um diesen in den FROG und Spektrometer umzulenken und die Pulse zu Charakterisieren.

### 3.1.1 Strahlfokussierung

Ausgehend von einer fundamentalen Mode eines Gaußstrahls ( $TM_{00}$ ), der mithilfe einer Linse fokussiert wird, kann der Strahl im Fokalebereich, wie in Abb. 3.2 zu sehen ist, durch charakteristische Eigenschaften beschrieben werden. In Abb. 3.2 wird  $w_0$  als **Strahltaille** (eng. **Beam Waist**) bezeichnet und stellt damit den minimalen Strahlradius dar, welcher entlang der Propagationsrichtung des Strahls,  $z$  durch Fokussierung erreicht werden kann. Weiterhin ist die **Rayleighlänge**,  $z_R$  die Distanz entlang der optischen Achse, die ein Laserstrahl braucht, bis seine Querschnittsfläche sich, ausgehend von der Strahltaille, verdoppelt hat. Der Radius ist dort um den Faktor  $\sqrt{2}$  größer [40].

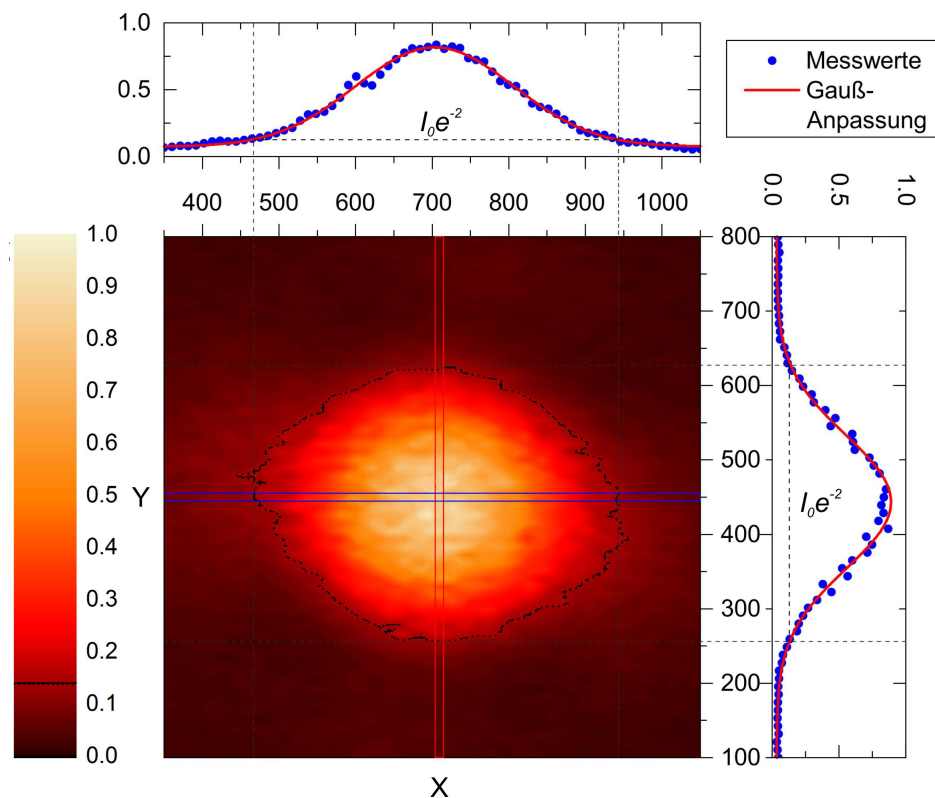
$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}, \quad w(z_R) = \sqrt{2} w_0 \quad (3.1)$$



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung des räumlichen Profils eines Gaußschen Strahls in der Nähe des Fokalebereichs. Die Rayleighlänge,  $z_R$  und der Divergenzwinkel  $\theta$  sowie Strahltaille,  $w_0$  sind die charakteristischen Größen eines Fokus. Anhand dieser Parameter ist es möglich, den Strahlradius in anderen Stellen der Strahlachse,  $w(z)$  zu bestimmen [101].

### 3.1.2 Fokuscharakterisierung

Der Fokusbereich wird mit einer CCD-Kamera (**TaperCam-UCD12 DataRay Inc.**) [102] im stark abgeschwächten Laserstrahl gemessen. Die Kamera wird hierfür auf dem XYZ- Verschiebetisch platziert und in den Punkt minimaler Fokusfläche gefahren. Mit Hilfe der Software der CCD-Kamera, **Data Ray (Version 7.1F)** [102] wurde das Strahlprofil in unterschiedlichen Positionen in 5 mm Schritten innerhalb der berechnete Rayleighlänge der Linse ( $z_R \approx 17$  cm) registriert, um die minimale Spotgröße zu bestimmen.



**Abbildung 3.3:** Die zweidimensionale Aufnahme des fokussierten Strahls. Die blaue und die rote Linie sind jeweils in X und Y -Achse die Querschnitte des Fokus. Die Farbskalierung ist auf die normierte Intensität zwischen [0,1] angepasst. Dabei ist die schwarze Strichlinie die Markierung für 13.6% oder  $e^{-2}$  der maximalen Intensität (als Strahltaile). Für beide Achse zeigen die gauß'sche Anpassungen sehr gute Übereinstimmung zur Intensitätsverteilung der Messpunkte durch diese Querschnitte. Die Bestimmung der Strahltaile entlang der X und Y Achse ergibt:  $2w_{0x} = 470 \mu\text{m}$ ,  $2w_{0y} = 380 \mu\text{m}$ . Daraus errechnet sich eine mittlere Strahltaile,  $\bar{w}_0 = 212 \pm 49 \mu\text{m}$ .

Abb. 3.3 zeigt den kleinsten zweidimensionalen Fokusspot. Der Fokusbereich wird entlang von 2 Querschnitten durch den Fokus ermittelt. Diese liegen senkrecht und waagrecht entlang der Strahlachse. An den Messwerten wird eine gauß'sche Verteilung angepasst (rote Kurve). Als Maß wird der Intensitätsabfall auf  $e^{-2}$  genommen. Hiermit werden zwei Durchmesser  $2w_{0x}$  und  $2w_{0y}$  bestimmt. Aus dem Mittelwert dieser Werte

wird  $w_0$  bestimmt.

Mit den Messpunkten zeigt der in Abb. 3.3 abgebildete Gaußfit eine gute Übereinstimmung. Trotz der leicht ovalen Form im Fokus kann von einem gauß'schen Strahlprofil ausgegangen werden. Der Wert für  $w_0$  ( $e^{-2}$  der maximalen Intensität als Strahltaille) bei der Linse konnte auf diese Weise zu  $212 \pm 49 \mu\text{m}$  bestimmt werden.

Da bei der Fokuscharakterisierung der Verschiebetisch umgebaut werden muss um die CCD-Kamera aufzubauen, muss die Fokusposition anschließend neu gesucht werden. Daher kann es zwischen gemessenem und im Experiment verwendetem Fokusdurchmesser zu kleinen Abweichungen kommen. Die Fehlpositionierung liegt maximal im Bereich von einigen zehn Mikrometern, welche verglichen mit der Rayleighlänge sehr gering ist.

### 3.1.3 Puls Charakterisierung

#### 3.1.3.1 Pulsenergie

Um die Pulsenergie experimentell zu bestimmen, wird die mittlere Leistung direkt zwischen der Linse und dem Fokus gemessen. Hierfür wird ein Leistungsmesskopf (**PD300, OPHIR OPTRONICS GmbH**) bei gleichbleibenden Stahlparametern benutzt. Zunächst wird die Leistung des Untergrunds,  $P_u$  bestimmt, indem keine Laserpulse getriggert werden. Das Untergrundsignal berücksichtigt dann die verstärkte spontane Emission der letzten Verstärkerdurchgänge, die im gewählten Versuchsaufbau nicht unterdrückt werden. Anschließend wird die Gesamtleistung,  $P$  bei einer festen Repetitionsrate,  $f_{rep}$  gemessen. Die Pulsenergie wird mit folgender Formel bestimmt

$$E_{puls} = \frac{P - P_u}{f_{rep}} \quad (3.2)$$

Diese Gleichung ist im Prinzip die Gl. 2.31 mit Einbezug der Untergrundleistung. In der Tabelle 3.1 wurden die gemessenen Werte von  $P$  und  $P_u$  bei einer Repetitionsrate,  $f_{rep} = 163 \text{ Hz}$  eingetragen. Dieser Repetitionsrate wurde anhand optimale Stabilität Puls-zu-Puls-Energie ausgewählt und für das Experiment benutzt.

Die Leistung,  $P$  wurde mit Hilfe der  $\lambda/2$  Platte und dem Polarisator in 2 mW Schritten erhöht. Aus den Werten für  $P_u$  ist zu sehen, dass  $P_u$  einen geringen Beitrag zur jeweiliger Gesamtleistung,  $P$  hat.

P [mW]	$P_u$ [mW]	$E_{puls}$ [ $\mu$ J]	P [mW]	$P_u$ [mW]	$E_{puls}$ [ $\mu$ J]
2	0.13	11	18	2.80	93
4	0.42	22	20	3.00	104
6	0.72	32	22	3.50	113
8	1.00	43	24	3.85	123
10	1.34	53	26	4.40	132
12	1.60	63	28	4.90	141
14	1.98	73	30	5.31	151
16	2.32	83	32	5.90	160

Tabelle 3.1: Die gemessene Gesamtleistung,  $P$  und deren Untergundleistung,  $P_u$  bei  $f_{rep} = 163$  Hz.

### 3.1.3.2 Pulsdauer

Weitere wichtige Eigenschaften sind die Länge und die Form der Pulse. In der Größenordnung von Femtosekunden ist eine direkte Messung nicht mehr ohne Weiteres möglich, da die elektronischen Grenzen bei Photodioden und Oszilloskope erreicht werden. Eine weit verbreitete Möglichkeit die Pulslänge zu messen, ist eine interferometrische Autokorrelation [40]. Für eine Bestimmung der Pulsform sowie der spektrale Phase reicht diese Technik allerdings nicht aus. Hierfür wird eine weitere Methode für die Pulscharakterisierung wie **Frequency-Resolved Optical Gating**, genannt **FROG** benutzt. Das Grundprinzip ist ein Optimierungsverfahren, bei dem ein FROG-Bild erzeugt wird, welches mit dem gemessenen abgeglichen wird [103, 104]. Es gibt mehrere Möglichkeiten einen FROG aufzubauen [40, 103, 104]. Die im Aufbau verwendete Art ist der **SHG-FROG**, welcher schematisch in Abb. 3.4 zu sehen ist.

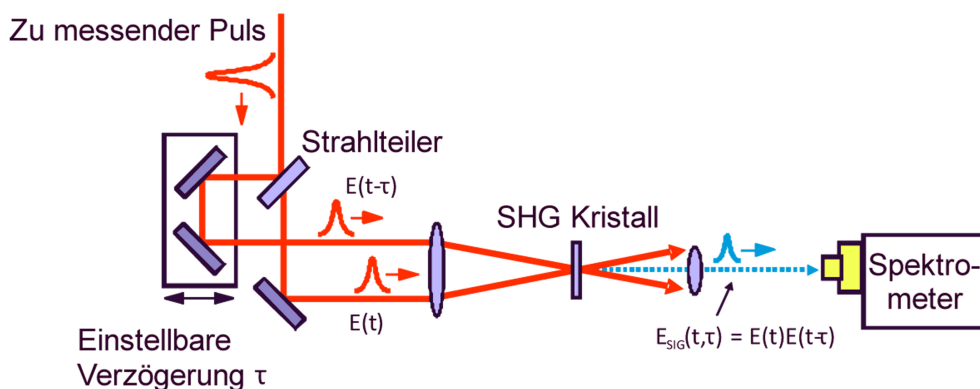


Abbildung 3.4: Schematische Funktionsweise der SHG-FROG nach [103].

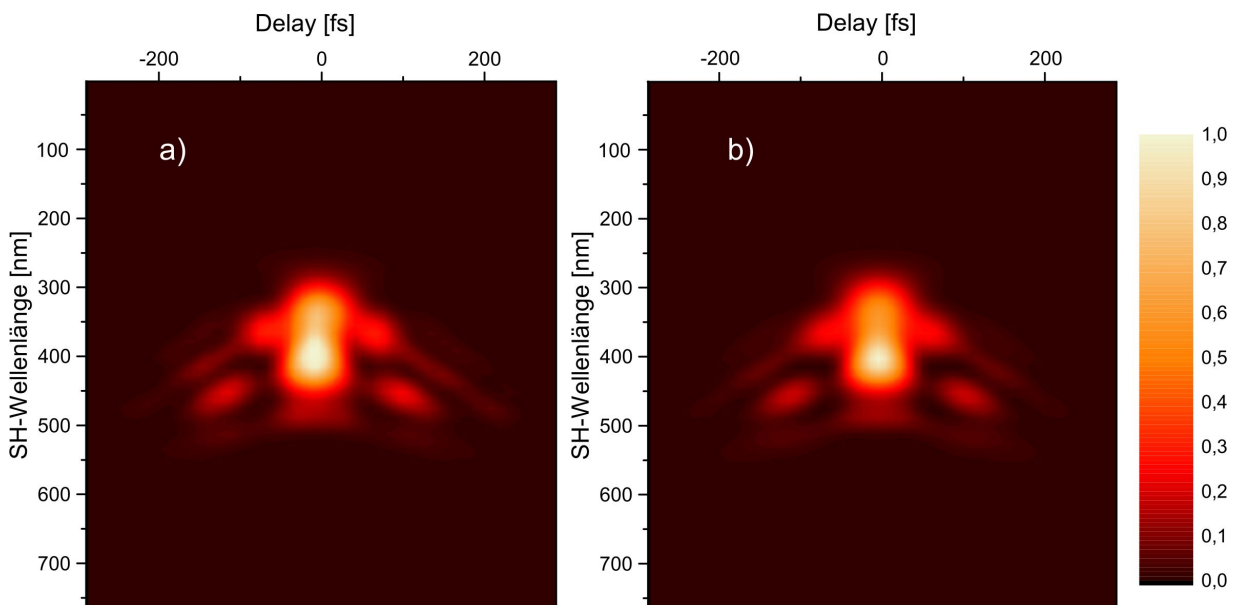
In einem nicht-kollinearen Interferometer werden die beiden Teilstrahlen in einem nicht-linearen Kristall fokussiert, in dem frequenzverdoppeltes Licht erzeugt wird (SHG



Kristall). Dieses wird von einem Spektrometer detektiert. Durch Variation der Verzögerungszeit  $\tau$  in einem Arm des Interferometers wird ein Spektrogramm des Pulses aufgenommen. Hierbei wird die Intensität des Signals in Abhängigkeit von  $\tau$  und  $\omega$  nach Gl 3.3 bestimmt [40, 103, 104].

$$I_{FROG}^{SHG}(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E(t)E(t-\tau)e^{-i\omega t} dt \right|^2 \quad (3.3)$$

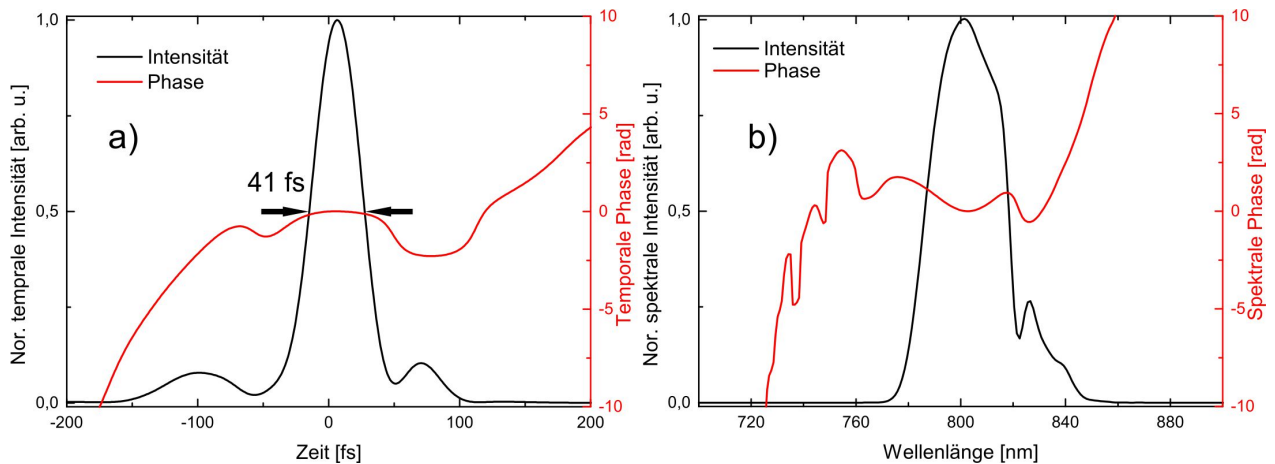
Wie Abb. 3.5.b zeigt, lassen sich mit Hilfe eines Algorithmus aus dem originalen Spektrogramm Informationen über den Puls rekonstruieren. Auf diese Weise werden die Pulsform und die Phase bestimmt. Abb. 3.5 zeigt weiterhin, dass bei dieser Messung der Unterschied zwischen originalem und rekonstruiertem Spektrogramm gering ist. Für die Messungen ist eine modifizierte Version des **SHG-FROG, Grenouille 8-9 USB, SWAMP OPTICS** benutzt worden. Die rekonstruierte temporale Intensität in Abb. 3.6.a zeigt einen gaußähnlichen Puls mit einer Halbwertsbreite von etwa 41 fs. Alle Vor- und Nachpulse sind vernachlässigbar klein. Bei Betrachtung der spektralen Intensität in Abb. 3.6.b fällt auf, dass ein für ein Ti:Sa-Laserspektrum untypisches Maximum bei etwa 830 nm vorliegt. Eine mögliche Erklärung dafür ist die nicht optimale Lichteinkopplung in das Spektrometer während der Messung.



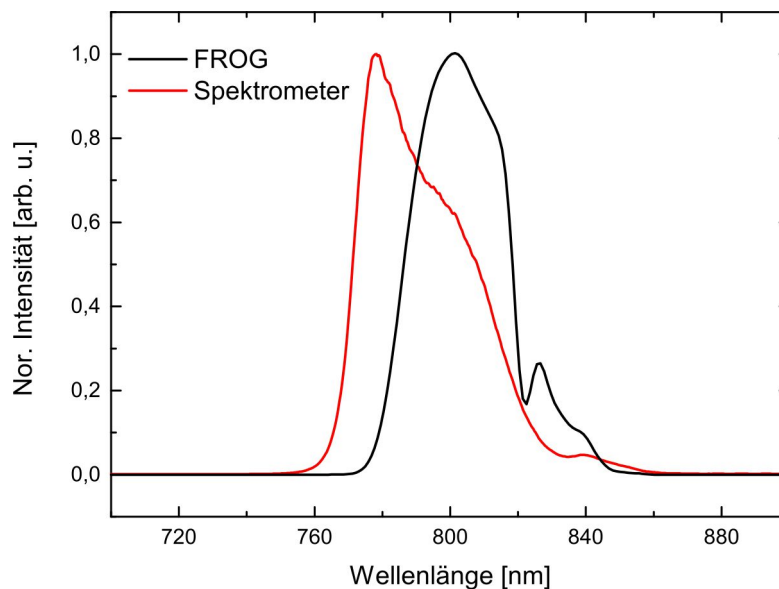
**Abbildung 3.5:** a) Das originale und b) das rekonstruierte Spektrogramm des SHG-Signals. Hier ist die Intensität des SHG-Signals als Funktion der Verzögerungszeit  $\tau$  und SH-Wellenlänge dargestellt. Die Farbskalierung zeigt die Intensitätsverteilung.

Zum Vergleich wurde ein Spektrum vor der Einkopplung in den FROG mit einem Spektrometer des Typs **Ocean Optics USB2000+ gemessen** (Abb 3.7). Es zeigt deutliche Unterschiede zum rekonstruierten Spektrum des FROGs. Ein Anstieg der spek-

tralen Intensität kann bereits bei 760 nm beobachtet werden. Das gesamte Spektrum scheint um 20 nm zu kleineren Wellenlängen verschoben zu sein. Das zweite Maximum bei 815 nm ist deutlich schwächer ausgeprägt, während das dritte Maximum bei 830 nm nicht existiert.



**Abbildung 3.6:** a) Die rekonstruierte temporale und b) spektrale Intensität sind in beiden Diagrammen durch die schwarzen Linien und die spektrale Phase durch die roten Linien dargestellt. Aus a) lässt sich die Pulsdauer mit 41 fs bestimmen.



**Abbildung 3.7:** Der Vergleich zwischen dem rekonstruierten SHG-FROG Spektrum (schwarze Linie) und dem mit dem Spektrometer ermittelten Spektrum (rote Linie).

Diese Fehler in der spektralen Intensität können bei der Rekonstruktion aus dem Spektrogramm des frequenzverdoppelten Lichtes entstanden sein. Aus Abb. 3.5 erkennt man, dass in den Bereichen rechts und links des zentralen Bereichs Interferenzerscheinungen sichtbar sind, welche die Rekonstruktion beeinflussen. Auf diese Weise werden einzelne Teile des Spektrums überhöht und andere reduziert. Dies erklärt

die weiteren entstandenen Minima und Maxima im Spektrum. Anhand der Unsicherheit der SHG-FROG Messung wird die angegebene Pulsdauer als obere Grenze betrachtet. Wenn die Pulslänge direkt nach dem Verstärker  $< 30$  fs beträgt, ist eine resultierende Pulsdauer zwischen 30 fs und 35 fs realistisch.

# Kapitel 4

## Proben und deren Charakterisierung

In diesem Kapitel werden die Proben vorgestellt, die für das Experiment benutzt worden sind. Es wird eine kurze Beschreibung über die Herstellungsprozesse, die zu einer Variation der Wasserstoffkonzentration in der a-Si:H Schicht führt gegeben. Weiterhin werden die Charakterisierungsmethoden, die für die Bestimmung der Probeneigenschaften vor und nach der Laserbehandlung eingesetzt wurden, beschrieben.

### 4.1 Herstellung der Proben

Es gibt unterschiedliche Methoden für die Abscheidung von a-Si:H Schichten. Für die Abscheidung der Schichten im Vakuum gibt es zwei Kategorien: **Physical Vapor Deposition (PVD)** und **Chemical Vapor Deposition (CVD)** [105]. Bei der Abscheidung durch PVD wird durch einen Ionen- oder Elektronenstrahl das Material verdampft und auf einem Substrat deponiert. Im Gegensatz dazu findet bei CVD die Deponierung des Materials durch den Transport der molekularen Komponenten mithilfe eines Präkursorgases auf der Schicht statt. Die chemische Zersetzung dieser Moleküle in der Nähe der Substratoberfläche führt zu einer Deponierung und Bildung einer Schicht des Materials auf dem Substrat. Parallel dazu werden die Moleküle, die als Nebenprodukt dieser Reaktion entstehen, durch den Gasstrom abtransportiert [106]. Bei der Schichtabscheidung kann durch die Änderung der Abscheidebedingungen die Defektdichte, die Wasserstoffkonzentration oder die Dotierung der abgeschiedenen Schicht variiert werden.

Für diese Arbeit wurden vier Hauptproben mit unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen durch **Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung** (eng.: **Plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD**) und eine Probe für eine zusätzliche Kontrolluntersuchung durch **Elektronenstrahlverdampfung** (eng.: **Electron**

**Beam Physical Vapor Deposition, EBPVD**) hergestellt. Im Folgenden wird eine kurze Beschreibung über beide Herstellungsprozesse gegeben.

#### **4.1.1 Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD)**

Bei der PECVD Methode werden das Präkursorgas, Silan ( $\text{SiH}_4$ ) und Wasserstoffgas,  $\text{H}_2$  in eine Vakuumkammer geführt, in der ein Kondensator mit einer unteren und einer oberen Elektrode ein Plasma in deren Zwischenraum erzeugt. Das erzeugte Plasma hat genügend Energie um die Silan Moleküle zu brechen. Dadurch wird eine Schichtdeponierung von a-Si:H auf dem Substrat verursacht. Um das Schichtwachstum kontrollieren zu können wird das Substrat zusätzlich beheizt. Dabei liegt die typische Depositionstemperatur zwischen  $200^\circ\text{C}$  und  $250^\circ\text{C}$  [107]. Diese Temperatur beeinflusst den Menge der Wasserstoff, der sich während der Schichtdeposition im amorphen Netzwerk von Silizium an den Defektstellen platziert. Wenn die Temperatur bis auf  $400^\circ\text{C}$  oder  $500^\circ\text{C}$  steigt, wird die Depositionsrate steigen und weniger Wasserstoff verbleibt in der Schicht [22]. Eine Verringerung der Temperatur bis auf Raumtemperatur ( $25^\circ\text{C}$ ), kann wiederum die Wasserstoffkonzentration deutlich erhöhen.

#### **4.1.2 Elektronenstrahlverdampfung (EBPVD)**

Beim EBPVD Verfahren wird in einer Ultrahochvakuum-Kammer Silizium durch einen hochenergetischen Elektronenstrahl verdampft und auf einem Substrat deponiert. Aus dem Herstellungsprozess wird klar, dass keine weiteren Komponenten wie Wasserstoff in der Schicht existieren und diese Schicht schließlich nur aus reinem amorphen Silizium besteht ( $[\text{H}] = 0\%$ ). In dieser Arbeit wurde eine Probe verwendet, die m.H. dieses Prozesses im Helmholtz Zentrum Berlin auf  $15 \times 15 \text{ mm}^2$  mit 0.5 mm dickem Glassubstrat hergestellt wurde.

## 4.2 Charakterisierung der Proben

### 4.2.1 Mikroskopie

#### 4.2.1.1 Optische Mikroskopie

Die Untersuchung der behandelten Proben wurde zuerst durch die Feststellung der Schichtveränderungen innerhalb des sichtbaren Bereichs des Lichtspektrums durchgeführt. Dabei wurden zwei Arten der Licht-Mikroskopie verwendet:

1. Auflicht-Mikroskopie: Bei dieser Methode handelt es sich um eine Beobachtung des reflektierten Lichtes von der Probenoberfläche. Dabei wird die Schichtoberfläche mit einfallendem Licht beleuchtet und der reflektierte Lichtanteil wird aufgenommen. Bei der Untersuchungen wurden zwei Modelle von Auflicht-Mikroskopen benutzt: **JENATECH – inspection** der Firma **ZEISS** und **BX41** der Firma **OLYMPUS**.
2. Durchlicht-Mikroskopie: Bei dieser Methode handelt es sich um die Aufnahme des transmittierten Lichtes durch die Probe, wobei die Beleuchtung von der Rückseite der Probe durchgeführt wird. Für diese Untersuchung wurde das Mikroskop **BX41** der Firma **OLYMPUS** verwendet.

#### 4.2.1.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (engl. **Scanning Electron Microscopy, SEM**) ist eine weitverbreitete Methode für die Untersuchung der Oberfläche von Dünnschicht-Strukturen und Solarzellen. Diese Technik ermöglicht, durch die hoch aufgelösten Aufnahmen der Schichtoberfläche auf einer Skala bis 1nm Information über die Oberflächen -Topographie und die Schichteigenschaften zu gewinnen [108].

Wie in Abb. 4.1 zu erkennen ist, ist das Prinzip der Rasterelektronenmikroskopie folgendes: Elektronen, die aus einer Kathode emittiert werden, werden durch eine Spannung von 10 kV beschleunigt. Dieser Elektronenstrahl wird mithilfe der elektromagnetischen Linsen kollimiert und auf die Probe gerichtet. Durch die Wechselwirkung zwischen primär beschleunigten Elektronen und den Atomen der Probe, werden unterschiedlich energetische Elektronen wie: 1. rückgestreute Elektronen, 2. sekundäre Elektronen, 3. Auger Elektronen, 4. elastisch und unelastisch gestreute Elektronen erzeugt. Außerdem sind weitere Produkte dieser Wechselwirkung die charakteristischen Röntgenstrahlungen, die für eine zusätzliche Charakterisierungsmethode, **Energy Dispersive X-Ray Analysis**, genannt **EDX** benutzt werden. Diese Methode ermöglicht die

Bestimmung der chemischen Kompetenten der der Probe zu untersuchen.

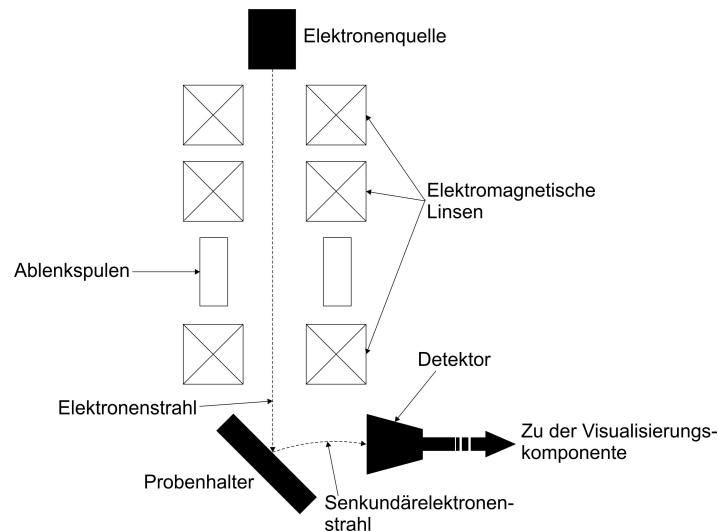


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung eines SEM nach [109]

Wie in Abb. 4.1 dargestellt ist, werden mithilfe eines Detektors durch eine positiv angelegte Spannung die Sekundärelektronen aufgenommen. Im Vergleich zu den Primärelektronen haben die Sekundärelektronen durch die inelastische Rückstreuung eine sehr niedrige kinetische Energie und kommen zum großen Anteil aus dem oberflächennahen Volumen der Schicht. Das Sekundärelektronen Signal wird mit dem Signal eines zweiten Detektors moduliert, der die elastisch rückgestreuten Elektronen von der selben Probenstelle detektiert.

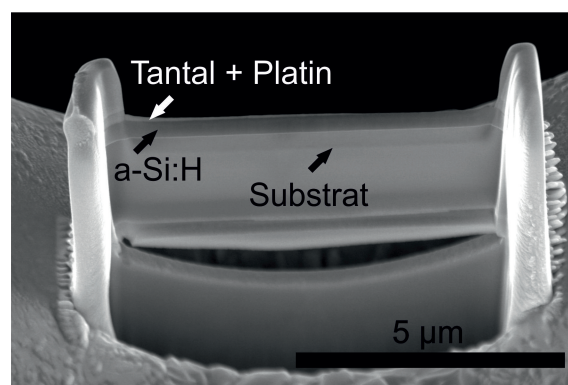
Diese Modulation findet durch ein Rasterverfahren statt und liefert dadurch eine Intensitätsverteilung der Signale über die gerasterte Stelle, die als Kontrast bzw. Topographie der Oberfläche bezeichnet wird. Die detektierte Signal der elastisch rückgestreuten Elektronen wird in Grauwertinformationen verwandelt, während das Sekundärelektronen – Signal den Kontrast dazu gibt. Die Anzahl der detektierten Sekundärelektronen sind vom Neigungswinkel des Detektors und der Materialeigenschaften der Probe abhängig. Je mehr Sekundärelektronen detektiert werden, desto größer ist das Signal und desto besser ist der Kontrast der Messung [106, 108].

Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurde das Rasterelektronenmikroskop, **Gemini 982 DSM** der Firma **ZEISS** benutzt, welches eine effektive Vergrößerung zwischen 25 und 200,000 fach ermöglicht. Die beobachteten Proben werden vor der SEM-Aufnahme durch eine leitende Graphit-Schicht mit dem Probenhalter in Verbindung gebracht, so dass während der Aufnahme die Aufladung der Oberfläche verhindert wird. Dies hilft dabei einen besseren Bildkontrast zu erzeugen.

### 4.2.1.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Wenn die ausgesendeten Elektronen aus der Kathode oder Elektronenquelle genügend kinetische Energie haben, dass sie durch eine dünne Schicht durchdringen, können sie im Prinzip auch für eine weitere Art von Mikroskopie benutzt werden. Durch die Aufnahme dieser Elektronen auf der anderen Seite der Schicht wird an unterschiedlich gestreuten Elektronen ein Muster entstehen, das über einen Querschnitt der Schichtstruktur Information liefert. Da diese Abbildungsmethode auf transmittierten Elektronen beruht, wird dieser Art von Mikroskopie auf englisch **Transmission Electron Microscopy, TEM** genannt.

Im Gegensatz zu SEM, bei der die Oberfläche der Schicht durch einen Elektronenstrahl gerastert wird, wird bei TEM der Querschnitt der Schicht flächig mit Elektronen bestrahlt. Diese Methode wird für die Untersuchung des Querschnitts der Schichtstruktur benutzt. Die Präparation eine sehr dünne Lamelle aus der Schicht (Abb. 4.2) erfolgt durch einen fokussierten Ionenstrahl (engl.: **Focused Ion Beam, FIB**). Abb. 4.2 zeigt eine Lamelle aus einer untersuchten Probe. Damit die Schicht während der Präparation ein gutes Kontrastbild liefert, wird sie zuerst mit Gold oder Tantal beschichtet, um die Leitfähigkeit zu erhöhen. Zusätzlich wird vor dem Herausschneiden der Lamelle mit einer Schutzschicht aus Platin beschichtet. Die Lamellenpräparation wurde von Martin Gottschalk mit der FIB Anlage **Helios™ NanoLab™ 600 DualBeam™ System** der Firma **FEI** durchgeführt.

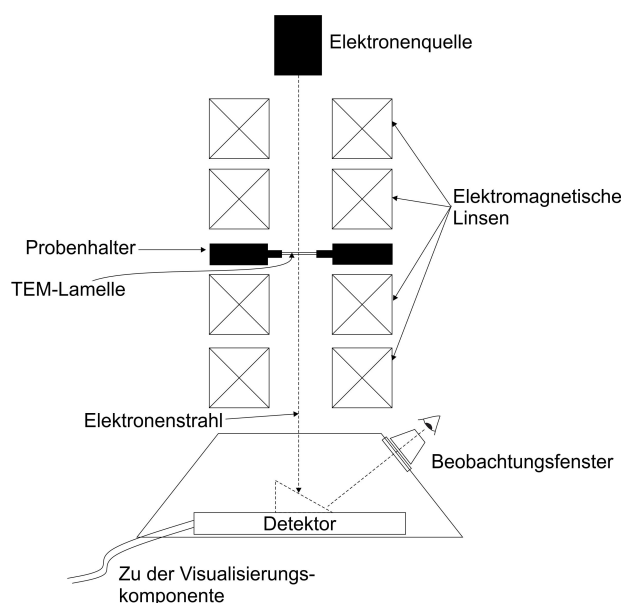


**Abbildung 4.2:** Aufnahme einer präparierten Lamelle für die TEM-Untersuchungen. Die Oberfläche der Probe wurde zuerst für eine geeignete Bildauflösung während der FIB-Präparation mit Tantal beschichtet. Eine weitere Schutzschicht aus Platin wurde vor dem Herausschneiden der Lamelle aus der Probe auf der Tantalschicht deponiert.

Abb. 4.3. zeigt die schematische Darstellung einer TEM-Anlage. Die emittierten Elektronen werden in diesem Fall durch die angelegte Spannung von 200 kV beschleunigt und durchqueren die Lamelle nach der Kollimation mit den Elektromagnetischen Linsen.



Die meisten durchquerten Elektronen werden unbeeinflusst mit dem Detektor aufgenommen. Der gestreute Anteil der Elektronen wird je nach Streuwinkel um die optische Achse auf dem Detektor landen. In diesen Fall ist der Streuwinkel hauptsächlich eine Funktion der Atommasse der Schichtkomponenten. Je schwerer die Atome, desto stärker die Streuung und dadurch dunkler die entstandene Abbildung [106, 110]. Die in dieser Arbeit verwendeten TEM Messungen wurden von Dr. Wiebke Hachmann an einem **CM200 TEM** der Firma **Philips** durchgeführt.



**Abbildung 4.3:** Schematischer Aufbau eines TEM nach [109].

#### 4.2.1.4 Rasterkraftmikroskopie

Ein Rasterkraftmikroskop (engl. **Atomic Force Microscope, AFM**) besteht aus einem Kragarm (**Cantilever**) mit einer Spitze, einem Laser, einer Vierquadranten - Photodiode und einem Rastermodul, welches normalerweise aus einem piezoelektrischen XYZ – Verschiebetisch besteht. Abb. 4.4 zeigt den schematischen Aufbau eines AFMs. Der Laserstrahl wird auf der Rückseite des freien Endes des Cantilevers fokussiert und von dort aus auf die Vierquadranten-Photodiode reflektiert. Bei der Bewegung des Cantilevers wird die Position des reflektierten Laserstrahls auf der Photodiode verändert. Die Position des Lasers auf der Photodiode wird durch ein Differenzsignal zwischen den einzelnen Quadranten bestimmt. Dadurch führt die Positionsveränderung zu einem messbaren Differenzsignal, welches als Oberflächenprofil der Probe rekonstruiert und als eine orts aufgelöste Abbildung dargestellt wird [106, 111]. Dieser Aufbau ermöglicht eine sehr präzise Aufnahme der Bewegungen des Cantilevers, während dieser eine Oberfläche rastert.

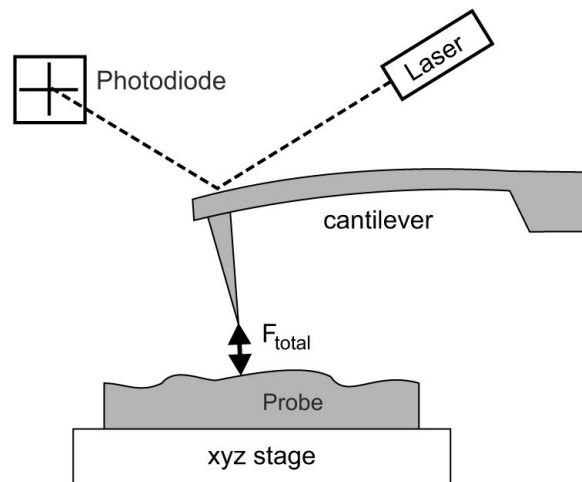


Abbildung 4.4: Prinzipielle Darstellung vom AFM nach [108].

Die Spitze am Cantilever wird mit der Oberflächenstruktur in Kontakt gebracht und kann das Oberflächenprofil aufnehmen. Diese Methode wird **Contact Mode** genannt. Eine weitere Art der Profilaufnahme ist die Messung der Resonanz – Frequenz der Cantilever Oszillationen. Hierbei wird der Cantilever in Schwingung versetzt und ohne Kontakt zur Oberfläche über diese hinweg bewegt. Die Wechselwirkung mit der Oberfläche bewirkt eine Frequenzänderung der Cantilever-Schwingung, die dann wiederum eine Information über die Oberflächentopologie liefert. Diese Methode wird **Dynamic Mode** oder **Noncontact Mode** genannt [108]. Das verwendete AFM in dieser Arbeit war **NTEGRA-AFM** der Firma **NT-MDT** und die Messungen sind von Christof Neumann durchgeführt worden.

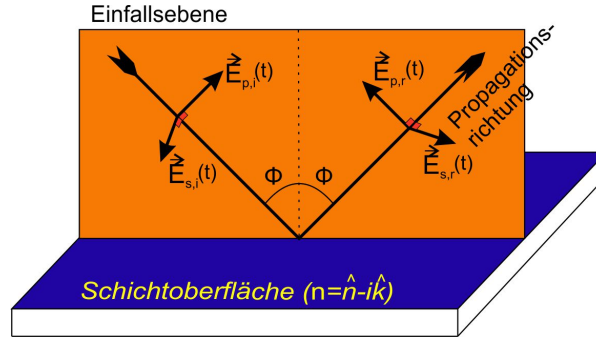
## 4.2.2 Optische Eigenschaften

### 4.2.2.1 Ellipsometrie

Diese Messmethode basiert auf der Änderung des Polarisationsverhältnisses von monochromatischem Licht, durch Reflektion an einem Schichtsystem. Wenn die Schichtdicke bekannt ist, ermöglicht die Ellipsometrie durch Messung des reflektierten Lichts die Bestimmung der optischen Konstanten (Brechungsindex  $n$  und Extinktionskoeffizient  $k$ ) der Schicht. Umgekehrt ist bei Kenntnis der optischen Konstanten eine Messung der Schichtdicke möglich.

Abb. 4.5 zeigt die schematische Darstellung der Reflektion eines monochromatischen Lichtstrahls. Die elektrische Feldkomponente einer elektromagnetischen ebenen Welle besteht aus zwei Bestandteilen: der parallel zur Einfallsebene gerichteten Feld-

komponente  $\mathbf{E}_p(t)$  und der senkrecht zur Einfallsebene gerichteten Feldkomponente  $\mathbf{E}_s(t)$ .



**Abbildung 4.5:** Reflexion eines monochromatischen Lichtstrahls an der Oberfläche einer Schicht in allgemeiner Form ( $\phi \neq 0$ ).

$$\mathbf{E}(t) = \begin{bmatrix} \mathbf{E}_p(t) \\ \mathbf{E}_s(t) \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} \hat{E}_p(t) \cos(\omega t + \delta_p) \\ \hat{E}_s(t) \cos(\omega t + \delta_s) \end{bmatrix}}_{\text{Kartesische Darstellung}} = \underbrace{\begin{bmatrix} |\hat{E}_p(t)| e^{i\delta_p} \\ |\hat{E}_s(t)| e^{i\delta_s} \end{bmatrix}}_{\text{Komplexe Darstellung}} \quad (4.1)$$

Diese Feldanteile sind in Abb. 4.5 für die einfallende Welle mit dem Index  $i$  und für die reflektierte Welle mit dem Index  $r$  bezeichnet. Die Reflexion an der Schichtoberfläche wird als eine Matrix ausgedrückt, deren Elemente aus den **Fresnel-Koeffizienten** für die Reflexion besteht. Dadurch wird die reflektierte ebene Welle wie folgt beschrieben [112, 113]:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{E}_{p,r}(t) \\ \mathbf{E}_{s,r}(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{R}_{pp} & \mathbf{R}_{ps} \\ \mathbf{R}_{sp} & \mathbf{R}_{ss} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \mathbf{E}_{p,i}(t) \\ \mathbf{E}_{s,i}(t) \end{bmatrix} \quad (4.2)$$

Die Matrixelemente  $\mathbf{R}_{pp}$  und  $\mathbf{R}_{ss}$  beschreiben jeweils die Reflexion der reinen p- und s-polarisations Komponente und die gemischten Koeffizienten wie  $\mathbf{R}_{ps}$  und  $\mathbf{R}_{sp}$  liefern eine Reflexion aus der Schichtoberfläche von einem nicht isotropen Material, welche dadurch die p- und s-polarisation des Lichts verändert werden kann. Da hier von einem isotropen Material ausgegangen wird, werden diese Elemente gleich Null gesetzt. Außerdem beschreiben  $\delta_{pp}$  und  $\delta_{ss}$  die Phasendifferenz zwischen den jeweiligen einfallenden und reflektierten p- und s-polarisation Komponenten [112, 114].

$$\mathbf{R}_{pp} = \frac{\mathbf{E}_{p,r}(t)}{\mathbf{E}_{p,i}(t)} = \frac{|\hat{E}_{p,r}(t)|}{|\hat{E}_{p,i}(t)|} e^{i\delta_{pp}} = |R_{pp}| e^{i\delta_{pp}}, \quad \mathbf{R}_{ss} = \frac{\mathbf{E}_{s,r}(t)}{\mathbf{E}_{s,i}(t)} = \frac{|\hat{E}_{s,r}(t)|}{|\hat{E}_{s,i}(t)|} e^{i\delta_{ss}} = |R_{ss}| e^{i\delta_{ss}},$$

$$\mathbf{R}_{ps} = 0, \quad \mathbf{R}_{sp} = 0,$$

$$\delta_{pp} = \delta_{p,r} - \delta_{p,i}, \quad \delta_{ss} = \delta_{s,r} - \delta_{s,i}$$

Bei der Ellipsometrie sind der Quotient der Feldstärke  $\Psi$  und die Phasendifferenz  $\Delta$  als messbare Parameter von Interesse, welche als relative Elliptizitätsparameter für das Licht durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$\frac{R_{pp}}{R_{ss}} = \frac{|R_{pp}|}{|R_{ss}|} e^{i(\delta_{pp}-\delta_{ss})} = \tan\Psi e^{i\Delta} \quad (4.3)$$

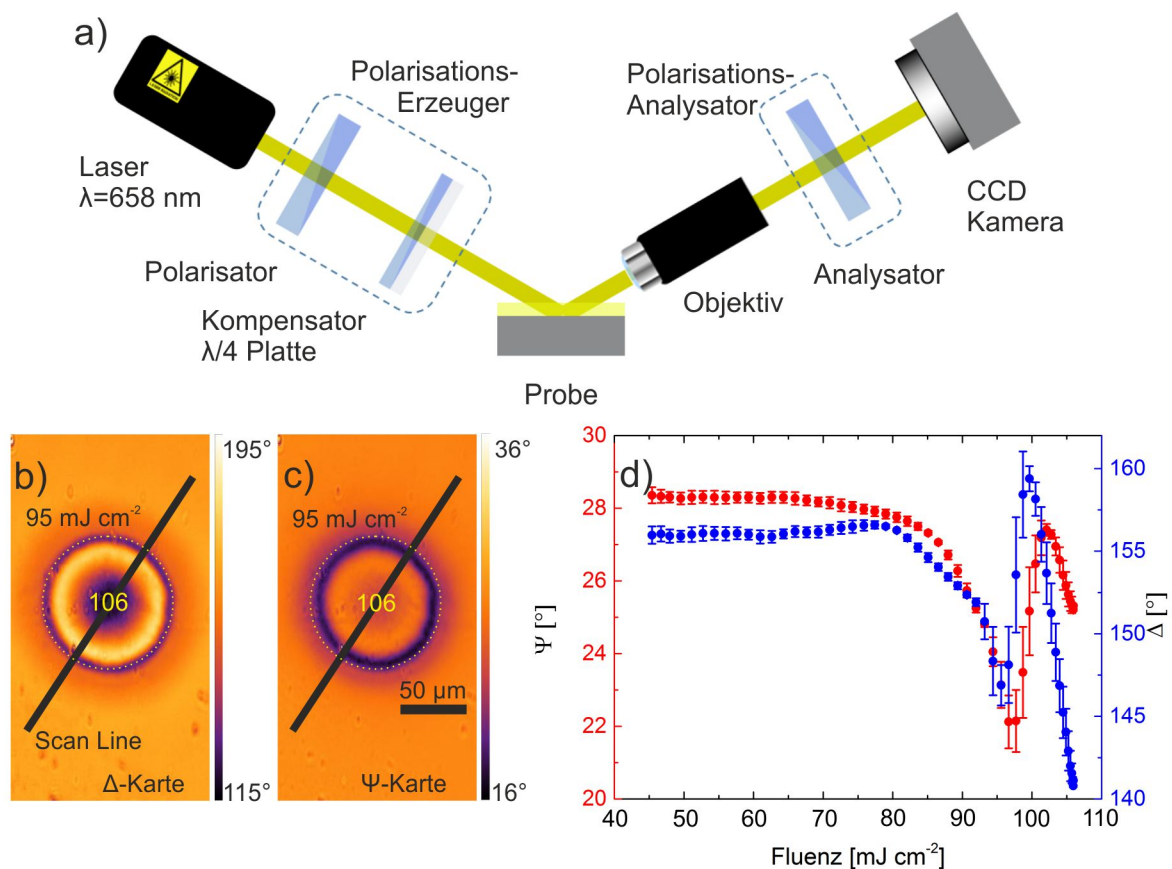
Gl. 4.3 ist als **Fundamentale Gleichung der Ellipsometrie** bekannt [113].

Da die Fresnel- Koeffizienten eine Funktion der optischen Konstanten der Schicht sind [114], werden anhand der gemessenen  $\Psi$  und  $\Delta$  und der bekannten Schichtdicke, die optischen Konstanten mit einem numerischen Modell berechnet. Das verwendete Ellipsometer für die Messungen in dieser Arbeit war ein abbildendes (**Imaging**) Ellipsometer **Nanofilm EP<sup>3</sup>** der Firma **Accurion**. Als monochromatische Lichtquelle diente ein CW-Laser mit einer Wellenlänge von 658 nm. In Abb. 4.6.a ist eine schematische Darstellung eines abbildenden Ellipsometers gezeigt. Es besteht aus einer Lichtquelle, die unpolarisiertes monochromatisches Licht mit einer kleinen Strahldivergenz aussendet. Einem Polarisator, mit dem Licht einer bestimmten Polarisationsrichtung gewählt werden kann, einer  $\lambda/4$ -Platte, auch Kompensator genannt, zur Erzeugung von elliptisch polarisiertem Licht, das an der Probe reflektiert wird, einem Analysator und einem Detektor. Die Einstellung der Winkel von Polarisator, Kompensator und Analysator werden bei einer Messung so justiert, dass kein Licht den Detektor erreicht (**Nulling Ellipsometry**). Bei der Null-Ellipsometrie sind die Werte von  $\Psi$  und  $\Delta$  als Funktion von diesen Winkeln von Interesse, welche die Informationen über die optische Konstante und die Dicke des gemessenen Bereichs beinhalten [115, 116]. Alle Messungen wurden unter einem Einfallswinkel von  $60^\circ$  durchgeführt. Als abbildende Optiken wurden Objektive mit einer Vergrößerung um die Faktoren 10 und 20 eingesetzt, was einer abzubildenden Fläche von ca.  $500 \times 380 \mu\text{m}^2$  bzw.  $250 \times 190 \mu\text{m}^2$  entspricht. Als Detektor wurde eine CCD-Kamera mit einer Auflösung von  $768 \times 572$  Pixeln verwendet [115]. Die benutzte Software für die Messaufnahmen war ebenfalls **Nanofilm EP<sup>3</sup>** der Firma Accurion.

Die Beobachtung der Änderung optischer Eigenschaften einer Schicht ist eine sensible Methode, die für die Studie des laserinduzierten Modifikationprozesses bei sehr niedrigeren Fluenzen benutzt werden kann. Abb. 4.6.b und Abb. 4.6.c zeigen ein Beispiel der Aufnahme einer Einzelpulsmodifizierten a-Si:H Probenstelle mit der Wasserstoffkonzentration von 13%. Diese Stelle wurde mit einer Peak-Fluenz  $F_{peak}$  von  $106 \text{ mJ cm}^{-2}$  bestrahlt. Die  $\Psi$ - und  $\Delta$ -Karte zeigen die Änderungen der Werte als Funktionen des Ortes. Mithilfe der Gaußverteilung für die ortsabhängige Fluenzwerte:

$$F(r) = F_{peak} e^{-2\left(\frac{r}{w_0}\right)^2} \quad (4.4)$$

ist eine Darstellung mit Hilfe von Isolinien gleiche Fluenz möglich (Abb. 4.6.b und c). Eine Aufeinanderlegung der Ellipsometrie-Karten und Isolinien der Fluenz ergibt eine neue Darstellung von  $\Psi$  und  $\Delta$  als Funktionen der Fluenz. Für diese Arbeit wurde mit Hilfe eines **MATHEMATICA**-Skripts die aufgenommenen  $\Psi$ - und  $\Delta$ -Werte eingelesen und als Funktion der Fluenz dargestellt. Dies ist am Beispiel der in Abb. 4.6.b und 4.6.c dargestellten Linescans in 4.6.d gezeigt. Hier wird angenommen, dass die Änderung von  $\Psi$ - und  $\Delta$ -Werte eine radialsymmetrische Verteilung, wie die Fluenzverteilung, zeigt.



**Abbildung 4.6:** a) Schematische Darstellung eines abblinden Ellipsometers. [116]. In b) und c) ist der örtliche Verlauf von  $\Delta$  und  $\Psi$ , am Beispiel einer Laser-bearbeiteten a-Si:H Probe, dargestellt. Die a-Si:H Schicht besitzt einen Wasserstoffgehalt von 13% und wurde mit einem fs-Einzelpuls mit einer Peakfluenz von  $106 \text{ mJ cm}^{-2}$  bearbeitet.  $\Delta$  und  $\Psi$  sind entlang der in b) und c) dargestellten Linescans in d) gegen die (nach Gl. 4.4 berechneten) lokalen Laser-Fluenz aufgetragen. Die Messwerte und Fehlerbalken in d) ergeben sich aus der Mittelung und resultierenden Standardabweichung zwei Messpunkte mit gleicher Fluenz entlang der Linescan. In dieser Fluenz-Auftragung befindet sich das Zentrum des Laser-bearbeiteten Bereichs bei den höchsten Fluenzwerten (ca.  $106 \text{ mJ cm}^{-2}$ ) während die unbearbeiteten Randbereiche bei kleinen Fluenzwerten zu finden sind.

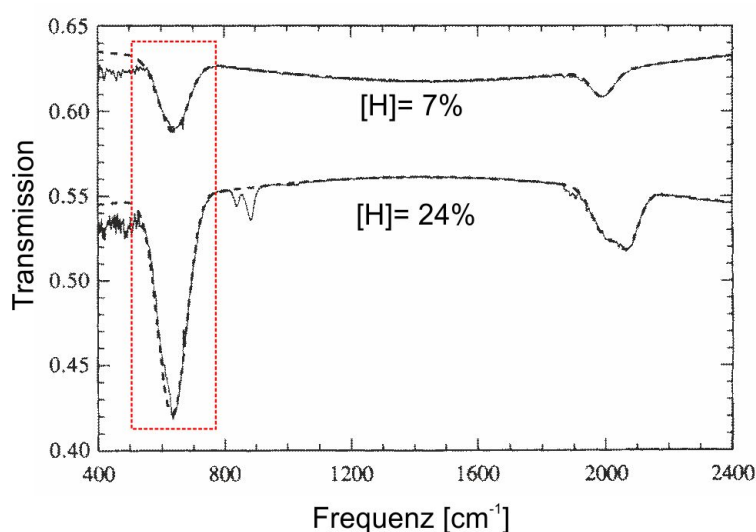
Wie in Abb. 4.6.d zu sehen ist, ergibt diese Darstellung eine qualitative Bestimmung eines Fluenzschwellwerts für die Materialmodifikation bei etwa  $80 \text{ mJ cm}^{-2}$ . In 6.3.2 wird eine ausführliche Diskussion bezüglich dieser Schwellwerte in Zusammenhang mit

weiteren Messergebnissen geführt. Da in dieser Arbeit an erster Stelle die Bestimmung der Schwellwerte für die Materialmodifikation von Interesse ist, wird die Darstellung für diesen Zweck hauptsächlich für  $\Psi$ - und  $\Delta$  benutzt, anstatt auf  $n$  und  $k$  umzurechnen.

### 4.2.3 Spektroskopie

#### 4.2.3.1 Infrarot-Spektroskopie und die Bestimmung der Wasserstoffkonzentration

Dieser Abschnitt behandelt hauptsächlich die Infrarot-Absorption von a-Si:H. Die Funktionsweise eines IR-Spektrometers wurde ausführlich in [117] beschrieben. Infrarot-Spektroskopie ist eine nicht invasive Messmethode für die Wasserstoffkonzentration in der a-Si:H Schicht. Das Infrarot Absorptionsspektrum von a-Si:H beinhaltet drei Absorptionsbereiche (Abb. 4.7) [118]:



**Abbildung 4.7:** Transmissionsspektren von zwei a-Si:H Schichten mit jeweils [H]= 7% (oberes Spektrum) und 24% (unteres Spektrum) Wasserstoffkonzentration [119]. Die Darstellung erfolgt durch Normierung auf Transmissionswerte von dem Substrat (ohne Beschichtung) und Multiplikation mit dessen Korrekturfaktor, 0.54 bei nicht-absorbierendem Bereich. Die gestrichelten Linien sind die korrigierten Werte unter Einbezug der Interferenz in der Schicht und Absorption bei der Wagging- und Streching- mode. Das obere Spektrum wurde für die Übersichtlichkeit um 0.1 nach oben verschoben. Der rot markierte Absorptionsbereich aus den Spektren (Wagging mode bei 640 cm<sup>-1</sup>) wurde in dieser Arbeit für die Bestimmung der Wasserstoffkonzentration benutzt.

1. Bei 640 cm<sup>-1</sup> für die „Wipp - Schwingungsmode“ (engl.: Wagging mode),
2. Ein Bereich zwischen 840-890 cm<sup>-1</sup> für SiH<sub>2</sub> oder „Scheren - Schwingungsmode“ (engl.: Scissors modes) und

3. Zwei „Streck - Schwingungsmoden“ (engl.: Stretching modes): bei  $2000\text{ cm}^{-1}$  für die Si-H Schwingungsmode innerhalb des amorphen Netzwerks (Low Stretching Mode, LSM) und  $2100\text{ cm}^{-1}$  für die Si-H Schwingungsmode an der externe und interne Oberflächen (Voids),  $\text{SiH}_2$  oder  $\text{SiH}_3$  (High Stretching Mode, HSM) [120].

Abb. 4.7 zeigt einen Vergleich zwischen Transmissionsspektren von zwei a-Si:H Schichten mit 7% und 24% Wasserstoffkonzentration [119]. Die gestrichelten Linien sind die berechneten Transmissionwerte mit dem Korrekturfaktor für mehrfache Interferenz des Strahls in der Schicht und die Absorption bei der Wagging- und Stretchingmode. Das obere Spektrum ist für die Übersichtlichkeit um 0.1 verschoben. Ein qualitativer Vergleich zwischen beiden Spektren zeigt, dass mit der Erhöhung der Wasserstoffkonzentration die Absorption besonders bei  $640\text{ cm}^{-1}$  (im rot markierten Bereich) steigt. Aus diesem direktem Zusammenhang folgt die Bestimmung der Wasserstoffkonzentration diese Schritte [119, 121]:

1. Referenzmessung der Transmission eines unbeschichteten Substrats (c-Si Wafer).
2. Transmissionsaufnahme eines beschichteten Substrats (c-Si wafer mit a-Si:H Schicht). Diese Aufnahme wird auf die Referenzmessung normiert, so dass am Ende das Transmissionsspektrum der a-Si:H Schicht erkennbar wird.
3. Der Untergrund des normierten Spektrums wird mit Hilfe einer Fit-Funktion angepasst und subtrahiert.
4. Unter der Annahme, dass die Dicke der Schicht,  $d$  bekannt ist, wird der Absorptionskoeffizient,  $\alpha(\omega)$  für jede Frequenz nach Gl. 4.5 berechnet. Hier ist  $T$  die Transmission.

$$\alpha(\omega) = \frac{-\ln T(\omega)}{d} \quad (4.5)$$

5. Aus dem berechneten  $\alpha(\omega)$  wird durch Integration von  $\alpha(\omega)$  über den jeweiligen Absorptionsbereich (hier für die Wagging mode) die Gesamtabsorption bei  $640\text{ cm}^{-1}$  gemittelt.

$$I = \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (4.6)$$

Die Dichte der Wasserstoffatome in der Schicht,  $N_H$  ist durch folgende Gleichung definiert:

$$N_H = \frac{\text{Anzahl der Wasserstoffatome}}{1\text{cm}^{-3}} = A_{640}I \quad (4.7)$$

hier ist  $A_{640}$  eine Konstante, die die Dichte oder die Teilchenzahl der Wasserstoffatome pro Fläche der a-Si:H Schicht beschreibt und wird durch Sekundärionen - Massenspektrometrie (SIMS) bestimmt. Diese Größe für a-Si:H bei  $640 \text{ cm}^{-1}$  ist aus der Literatur bekannt [119]:

$$A_{640} = 2.1 \pm 0.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2} \quad (4.8)$$

Daraus folgt [119]:

$$N_H \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3} \quad (4.9)$$

6. Die Wasserstoffkonzentration wird mit Hilfe folgender Gleichung berechnet:

$$[\text{H}](\%) = \frac{N_H}{N_H + N_{Si}} \times 100 \quad (4.10)$$

wobei  $N_{Si}$  der Dichte der Si Atome pro Volumen ist [119]:

$$N_{Si} = 5.0 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} \quad (4.11)$$

Die Bestimmung der Wasserstoffkonzentration der Schichten wurde von Dr. Wolfhard Beyer im Forschungszentrum Jülich durchgeführt (Tabelle 4.1).

#### 4.2.3.2 Mikro-Raman Spektroskopie

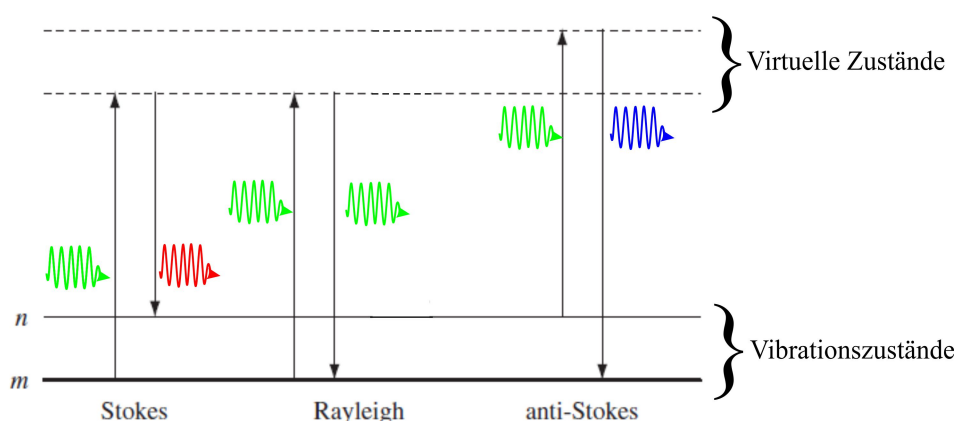
Raman Spektroskopie ist eine nicht-invasive Methode in der Materialcharakterisierung, die auf der inelastischen Streuung der Photonen mit Molekülen oder Atomen der Schichtsubstanz basiert. Die Energieübertragung vom Photon auf das Molekül verursacht eine Änderung von Vibration oder Rotation des Moleküls, welches im Fall eines gebundenen Moleküls mit weiteren Molekülen in einem Festkörper zur Erzeugung von Phononen führt. Die Schwingungsenergie bei solchen Anregungen ist eine charakteristische Eigenschaft jedes Moleküls. In der Raman Spektroskopie sind diese Schwingungsenergien als bestimmte Frequenzverschiebungen im detektierten, rückgestreuten Licht zu erkennen. Im Gegensatz zur IR-Spektroskopie, die auf dem Absorptionsverhalten der Moleküle beruht, ist bei der Raman Spektroskopie das Streuverhalten der Moleküle von Interesse [122]. Ein weiterer Unterschied zwischen beiden Spektroskopie Methoden ist, dass bei der IR-Spektroskopie die Absorption des Photons nur stattfinden wird, wenn dessen Energie der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand entspricht, bei der Raman Spektroskopie ist diese Bedingung keine Voraussetzung für die Streuung.

Abb. 4.8 zeigt die Unterschiede zwischen elastischer (Rayleigh) und inelastischer



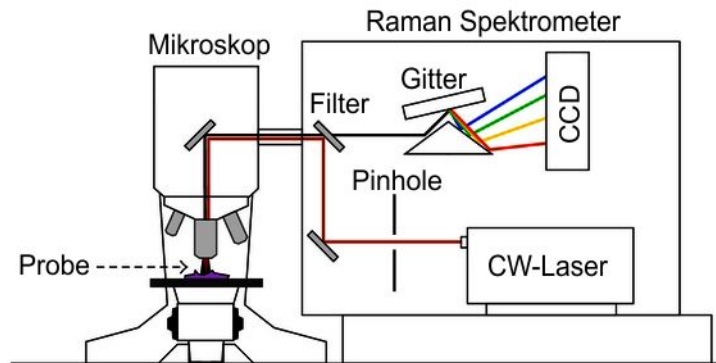
(Raman) Streuung. Ein Molekül wird durch Absorption eines Photons vom Grundzustand  $m$  in einen virtuellen Zustand angeregt. Dieser Zustand ist deshalb virtuell, weil es kein Eigenzustand des Moleküls ist, sondern nur andeutet, dass das Molekül eine dynamische Polarisation zeigt, die mit der Frequenz des Anregungslichts oszilliert. Durch Ausstrahlung eines neuen Photons geht das Molekül in einen Endzustand über. Wenn dieser Zustand der gleiche Zustand wie vor der Anregung ist, wird es als elastische oder **Rayleigh Streuung** bezeichnet. Befindet sich das Molekül in einem anderen Zustand als zu Beginn, ist die Streuung inelastisch.

Man spricht von **Stokes Verschiebung**, wenn das Molekül nach der Photonemission sich im Zustand  $n$  ( $E_n > E_m$ ) befindet und das emittierte Photon weniger Energie besitzt, also rotverschoben ist. Umgekehrt spricht man von **anti-Stokes Verschiebung**, wenn das Molekül sich in einem Zustand mit niedrigerer Energie als am Anfang befindet. Somit hat das ausgestrahlte Photon mehr Energie und ist blauverschoben.



**Abbildung 4.8:** Die schematische Darstellung von elastischer (Rayleigh) und inelastischer (Raman) Streuung. Die Raman Streuung besteht aus zwei Sorten von Frequenzverschiebungen: Stokes und Anti-Stokes Verschiebung. Nach [122]

Unabhängig von der Frequenz des Anregungslichtes ist die Frequenzverschiebung bei dem rückgestreuten Raman-Licht von den erlaubten Gitterschwingungsfrequenzen des Materials abhängig [123]. Diese Eigenschaft wird als Fingerabdruck der Probensubstanz bezeichnet. Der konventionelle Ausdruck der Frequenzverschiebung bei Ramanspektren hat die Einheit der inversen Wellenlänge  $\text{cm}^{-1}$ , weil  $\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \Delta\nu\text{c}^{-1} = (\lambda_s^{-1}(\text{nm}^{-1}) - \lambda_i^{-1}(\text{nm}^{-1})) \times (10^7\text{nm})/(\text{cm})$ . Wobei  $s$  und  $i$  jeweils für das gestreute und einfallende Licht stehen. Die Angabe der Frequenzverschiebung wird oft als **Ramanverschiebung** bezeichnet [124].



**Abbildung 4.9:** Aufbau eines Mikro-Raman Spektrometers. Die Kombination aus einem Mikroskop und einem Spektrometer ermöglicht eine punktuelle Spektrenaufnahme. Nach [125]

In Abb. 4.9 ist ein schematischer Aufbau eines Mikro-Raman Spektrometers dargestellt. Die Kombination aus einem Spektrometer und einem Konfokalmikroskop ermöglicht eine orts aufgelöste Spektrenaufnahme, welche in dieser Arbeit intensiv verwendet wurde. Die Probe befindet sich im Probenhalter des Mikroskops. Das CW-Laserlicht wird über den optischen Weg durch Pinhole, Spiegel, Mikroskop-Objektiv auf die Probe fokussiert. Das rückgestreute Licht aus der Probe wird durch das Objektiv gesammelt und mithilfe eines optischen Gitters aufgefächert. Das aufgefächerte Licht wird nun von einer CCD-Kamera aufgenommen und die Ramanverschiebungen werden gemessen. Das verwendete Mikro-Raman Spektrometer für diese Studie war **LabRam Aramis** der Firma **HORIBA Jobin Yvon**. Bei den Messungen sind zwei Arten von CW-Laser benutzt worden: He-Ne Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm und Diodenlaser mit einer Wellenlänge von 473 nm. Dabei konnte der Laserstrahl für die Aufnahmen mit drei unterschiedlichen Objektiven, mit 10, 50 und 100 facher Vergrößerung fokussiert werden [126]. Die Größe des Fokuspunkts des Spektrometer-Lasers ist im Vergleich mit dem Durchmesser von mit Einzelpulsen bestrahlten Stellen (420  $\mu\text{m}$ ) deutlich kleiner. Daher war es möglich die behandelten Bereiche der Probe punktweise zu charakterisieren.

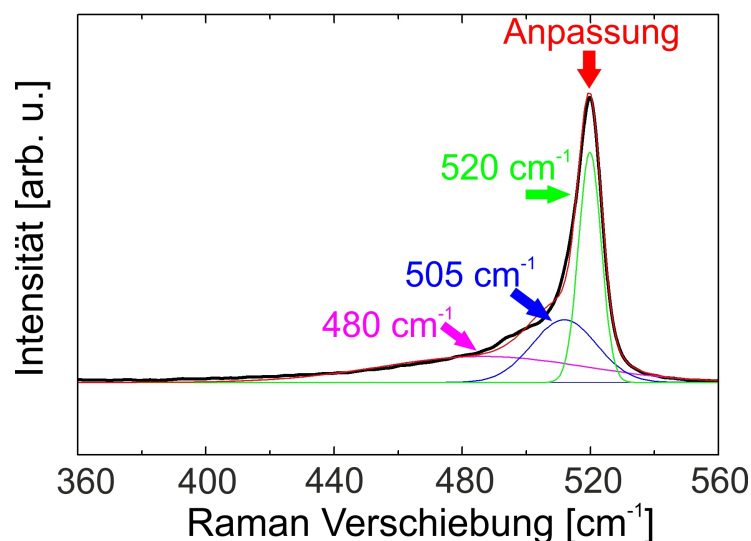
Bei einem zu stark fokussierten Laserstrahl ( $\times 100$  oder höher), konnten während der Messung zusätzliche Veränderungen (Kristallisation) in der a-Si:H Schicht beobachtet werden, welche die Messergebnisse beeinflussen würden. Um diese Beeinflussung auszuschließen, wurde die Fokussierung auf maximal  $\times 50$  begrenzt, in Kombination mit einer geeignet gewählten Strahlabschwächung (Neutraldichtefilters der Stärke 2). In diesem Fall betrug der Durchmesser des Fokuspunkts 2  $\mu\text{m}$ .

**1. Raman Kristallinität:** Die Raman Spektroskopie ist eine geeignete Methode um die Kristallisation einer a-Si:H Schicht zu untersuchen. Wie in Kapitel 5 ausführlich beschrieben, ist anhand der wellenlängenabhängigen Eindringtiefe des Anregungslichtes eine tiefenabhängige Spektroskopie möglich. In Abb. 4.10 ist zu sehen, dass das Spek-

trum einer laserkristallisierten Stelle drei charakteristische Raman Verschiebungen bei 480, 505 und 520  $\text{cm}^{-1}$  zeigt, die jeweils amorphem, defekt kristallinem und total kristallinem Silizium entsprechen. Die Raman-Kristallinität der Schicht ( $X_c$ ) ist eine Größe, die über den kristallinen Anteil der gemessenen Stelle der Schicht eine quantitative Aussage liefert. Diese Größe wird durch folgende Gleichung definiert [127]:

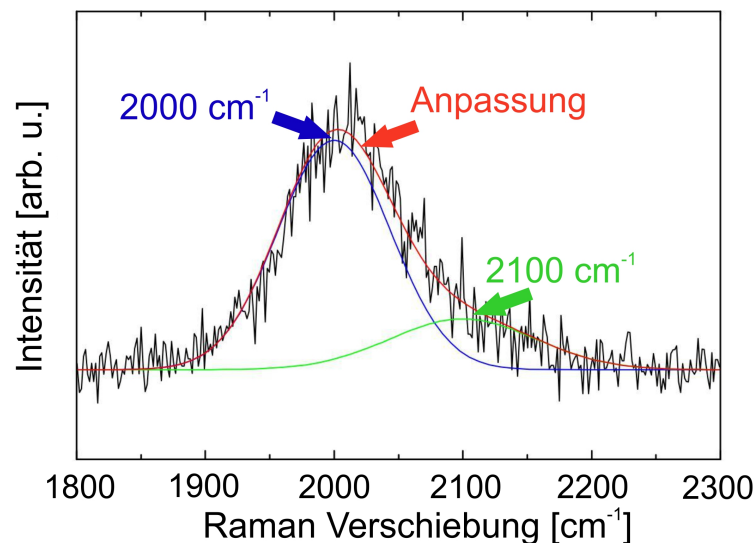
$$X_c = \frac{A_{505} + A_{520}}{A_{480} + A_{505} + A_{520}} \quad (4.12)$$

wobei  $A_{480}$ ,  $A_{505}$  und  $A_{520}$  die integrierten Flächen unter den angepassten Gauß-Peaks bei 480, 505 und 520  $\text{cm}^{-1}$  sind. Um einen vergleichbaren kristallinen Anteil über alle Messungen zu bekommen, wurden in Abb. 4.10 die Positionen der Gauß-Peaks für das Anpassungsverfahren festgehalten. Daher zeigt die angepasste Kurve zwischen 500 und 510  $\text{cm}^{-1}$  eine Abweichung von dem Raman-Spektrum. Diese Abweichung kann allerdings durch die variable Position der Gauß-Peaks bei dem Anpassungsverfahren minimiert werden.



**Abbildung 4.10:** Der ausgewählte Bereich des Raman Spektrums von einer kristallisierten Schicht zwischen 360 und 560  $\text{cm}^{-1}$ . Bei diesem Spektrum sind drei charakteristische Peaks bei 480, 505 und 520  $\text{cm}^{-1}$  jeweils für das amorphe, das teilkristallisierte (defekt kristallin) und komplett kristallisierte Silizium zu erkennen. Die rote Kurve stellt das angepasste Spektrum als Summe der drei Gauß-Peaks dar.

**2. Ramanausbeute der Si-H Schwingungsmoden:** Eine weitere interessante Signatur im Raman Spektrum von a-Si:H, sind die Schwingungsmoden der SiH und SiH<sub>2</sub> Bindungen. Aus den IR-Transmission-Spektren in Abb. 4.7 ist bekannt, dass bei 2000 und 2100  $\text{cm}^{-1}$  eine charakteristische Absorption der Streckenschwingungsmoden von SiH und SiH<sub>2</sub> stattfindet [128].



**Abbildung 4.11:** Der ausgewählte Bereich des Raman Spektrums von einer a-Si:H Schicht zwischen 1800 und 2300  $\text{cm}^{-1}$ . Die Schwingungsmode von Si-H Bindungen bei 2000 und 2100  $\text{cm}^{-1}$  und der dazugehörige Anpassung. Ein Vergleich mit Abb. 2.8 zeigt die Abnahme der Peakamplitude besonders bei 2000  $\text{cm}^{-1}$  nach der Laserbehandlung der Schicht.

Korrelierend zu den IR-Spektren sind auch bei den Raman Spektren zwei charakteristische Peaks in Abb. 4.11 zu erkennen. Diese Abbildung zeigt ein aufgenommenes Raman Spektrum der a-Si:H Probe mit  $[\text{H}] = 13\%$  im Bereich zwischen 1800 und 2300  $\text{cm}^{-1}$ . Da in dieser Studie außer der Laserkristallisation der Einfluss der absorbierten Pulsenergie auf die Si-H Bindungen und die Dissoziation der Si-H von Interesse sind, wurde dieser Bereich des Raman Spektrums intensiv untersucht. Obwohl die IR-Spektroskopie zusätzlich Information über die Wasserstoffkonzentration der Schicht liefern könnte, ist in diese Arbeit die lokale Veränderung in laserbehandelten Stellen von Interesse, die nur durch die punktuelle Spektromaufnahme mit Mikro-Raman Spektrometer möglich war. IR-Absorptionsmessungen erfordern im Gegensatz dazu Probenbereiche von einigen  $\text{mm}^2$ . Anhand des geeigneten Rausch-Signal-Verhältnisses, wurde der Spektralbereich zwischen 1800 und 2300  $\text{cm}^{-1}$  für diese Untersuchung gewählt. Analog zu der Berechnung der Raman Kristallinität wird das Maß für die Wasserstoffkonzentration durch die Ramanausbeute der Si-H Schwingungsmode,  $RA$  quantifiziert.

$$RA = \frac{A_{2000,i} + A_{2100,i}}{A_{2000,ref} + A_{2100,ref}} \quad (4.13)$$

Wobei  $A_{2000}$  und  $A_{2100}$  die integrierten Flächen unter den angepassten Gauß-Peaks bei 2000 und 2100  $\text{cm}^{-1}$  sind. Diese Summe wird für jede beliebige Position  $i$  an der laserbehandelten Stelle auf eine Referenzmessung am unbehandelten Bereich von derselben Probe normiert. Mithilfe von Gl. 4.4 kann eine lokale Fluenz ( $F(r)$ ) berechnet werden. Bei einer punktuellen Spektromaufnahme entlang des Durchmessers einer

behandelten Stelle ist sowohl eine orts aufgelöste, ( $X_c(r)$ ,  $RA(r)$ ) als auch eine fluenz- aufgelöste Darstellung ( $X_c(F(r))$ ,  $RA(F(r))$ ) möglich. In dieser Arbeit, außer in Abb. 5.2.c und Abb. 5.3 wurde eine orts aufgelöste Darstellung bevorzugt.

#### 4.2.4 Profilometrie und die Messung der Schichtdicke

Die Bestimmung der Schichtdicke und des Höhenprofils der laserbehandelten Bereiche sind mithilfe eines mechanischen (Stylus) Profilometers durchgeführt worden. Dabei handelt es sich um eine mechanische Spitze, die über die Schichtkanten oder die Oberfläche der laserbehandelten Bereiche in einer Richtung rastert. Die vertikale Bewegung der Spitze entlang der Messstrecke wurde als Höhenprofil ausgegeben. Es ist wichtig zu beachten, dass die Tastspitze der Profilometer die Faltung und die Form der Oberfläche zeichnet, wodurch die Spitze-zu-Spitze-Amplitude eine untere Grenze der tatsächlichen Profilhöhe ist. Daher sind die angegebene Profilhöhe als eine statistische (rms) Größe zu beachten.

Bei der Präparation jeder Probe wurde gleichzeitig auch ein Glassubstrat mit a-Si:H beschichtet. Für die Bestimmung der Schichtdicke wurde das beschichtete Glas benutzt. Mithilfe einer starken Base, Kaliumhydroxid (KOH) wurde ein Teil der a-Si:H Schicht geätzt. Dieser entschichtete Bereich bildet ein treppenförmiges Profil, dessen Höhe mithilfe eines Profilometers gemessen werden kann. Diese Messung wurde an sechs Stellen durchgeführt und die Mittelwerte mit deren Standardabweichungen als Schichtdicke der Proben festgestellt.

Für die Bestimmung der Schichtdicke wurde das Profilometer, **Veeco Dektak 3030 ST** und für die Messung des Höhenprofils der behandelten Stellen das Profilometer **Veeco Dektak 6M** benutzt.

### 4.3 Zusammenfassung der Schichteigenschaften verwendet im Experiment

Für die Untersuchung des Einflusses von Wasserstoff auf die Modifikationsschwellen wurden drei a-Si:H Proben mit unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen durch Variation der Abscheidetemperatur unter 25°C, 200°C und 520°C auf 8×15 mm<sup>2</sup> und 0.5 mm dickem Quarz (Herasil 102) mit Hilfe von PECVD bei der Malibu GmbH & Co. KG in Bielefeld und eine Probe ohne Wasserstoff durch EBPVD-Methode beim Helmholtz Zentrum Berlin hergestellt. Zusätzlich wurde eine weitere Probe mit der Wasserstoffkonzentration zwischen 10% und 15% ebenso durch PECVD für die Untersuchun-

gen mit Einzelpuls und Doppelpuls Bestrahlungen im Forschungszentrum Jülich auf  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  und 0.5 mm dickem Glassubstrat hergestellt. Für die IR-Absorptionsmessungen und Bestimmung der Wasserstoffkonzentration, wurden parallel zu den Proben 1, 2, 3 und FZJ die a-Si:H Schicht auf c-Si Wafer beschichtet. Tabelle 4.1 beinhaltet die Zusammenfassung der Probeneigenschaften:

<b>Probe</b>	<b>[H]%</b>	<b>Herstellungsmethode</b>	<b>Dicke [nm]</b>	<b>Abscheidetemperatur [ °C]</b>
1	30	PECVD	$286 \pm 5$	25
2	13	PECVD	$308 \pm 9$	200
3	<1	PECVD	$490 \pm 16$	520
FZJ	10-15	PECVD	$270 \pm 10$	$\approx 200$
HZB	0	EBPVD	800-1000	

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der Eigenschaften der Schichten, verwendet im Experiment.



# Kapitel 5

## Ergebnisse I: Modelle für Laserkristallisation von a-Si:H

### 5.1 Einführung

Aufgrund der nichtlinearen Absorption von fs-Laserpulsen im Nahinfrarotbereich ist es möglich, mit einer Photonenenergie unterhalb der Bandlücke a-Si:H Schichten zu modifizieren. Eine offene Frage in der Beobachtung der fs-Laser induzierte Kristallisation ist, anhand der Pulsenergie und der fs-Laser-modifizierten Materialeigenschaften den Verlauf und das Ausmaß der Kristallisation zu bestimmen. In diesem Kapitel wird eine neue Methode für die Beschreibung der Tiefe und des Grades der Kristallisation, basierend auf der Raman-Spektroskopie vorgestellt. Da die Kristallisation in diesem Fall eine Folge der Mehrphoton Absorption ist, wird ebenfalls ein numerisches Modell für die Absorption der fs-Laserpulse in a-Si:H entwickelt. Durch die Anpassung dieses Modells unter Berücksichtigung einer kristallisierten Schicht wurde der Zwei-Photon-Absorptionskoeffizient für a-Si:H bei einer Wellenlänge von  $\lambda=790$  nm bestimmt.

### 5.2 Ergebnisse der Raman-Spektroskopie

Für diese Studie wurde die in Tabelle 4.1 vorgestellte a-Si:H Probe Nr.3 (mit einem Wasserstoffgehalt  $[H]<1\%$ ) mit 30 fs Laser-Einzelpulsen behandelt. Wie in Kapitel 6 im Detail dargestellt wird, führt die Erhöhung der Wasserstoffkonzentration in a-Si:H zur Verschiebung der Ablationsschwelle nach deutlich niedrigeren Fluenzen. Aus diesem Grund wurde diese Probe mit niedriger Wasserstoffkonzentration zur Schichtprofilanalyse verwendet.

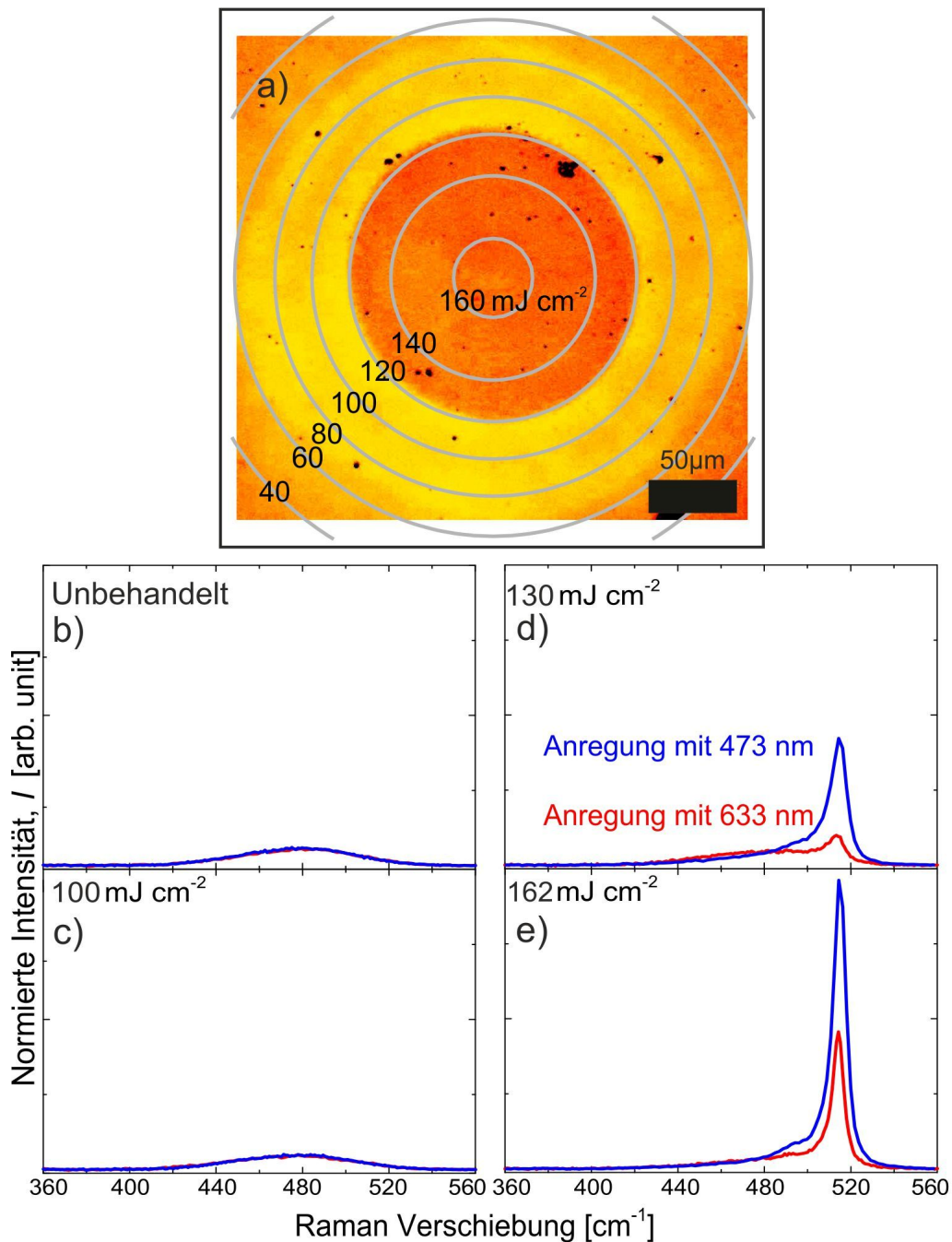


Abb. 5.1.a zeigt die Auflichtmikroskopie-Aufnahme der mit einer Peak-Fluenz von  $162 \text{ mJ cm}^{-2}$  behandelten Schicht. Eine deutliche ringförmige Farbänderung in Abb. 5.1.a deutet darauf hin, dass die Materialveränderungen auch in den optischen Eigenschaften zu sehen sind. Die grauen Ringe in dieser Abbildung beschreiben die lokale gaußsche Fluenzverteilung im Fokus wie sie mit einer Laserprofilmessung (Kap. 3, Abb. 3.3) nachgemessen wurde. Dies ermöglicht eine Korrelation der lokalen Schichtmodifikation mit der lokalen Laser-Fluenz. Bei der dargestellten Fluenzverteilung ist ein perfekt gaußförmiger Fokus angenommen, tatsächlich weicht der Fokus von dieser idealen Annahme ab.

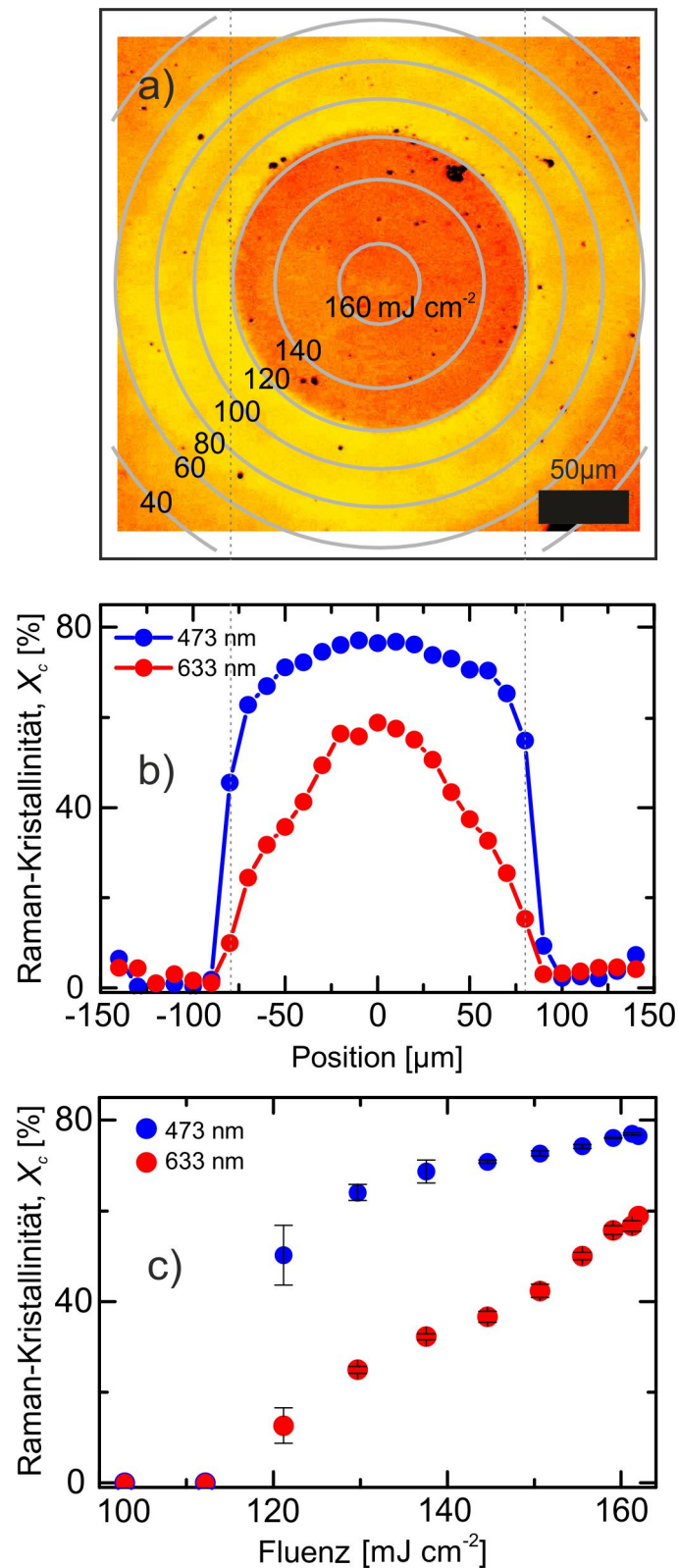
Der helle Bereich zwischen  $60$  und  $120 \text{ mJ cm}^{-2}$  deutet auf die erste Stufe der Modifikation in Form von Dissoziation der Si-H Bindungen hin, welche in Kapitel 6 diskutiert wird. Zusätzlich ist zwischen  $110$  und  $120 \text{ mJ cm}^{-2}$  der Beginn eines farblich dunkleren Rings zu erkennen, der laut Raman Aufnahmen auf einen kristallisierten Bereich hinweist.

Die Aufnahme der Raman-Spektren wurde mit beiden Wellenlängen ( $473 \text{ nm}$  und  $633 \text{ nm}$ ) unter gleichen Aufnahmeeinstellungen entlang des Durchmessers des bestrahlten Bereichs punktuell durchgeführt. Wie in Abb. 5.1.b - e zu sehen ist, wurden diese Spektren für ausgewählte Fluenzen jeweils für beide Wellenlängen dargestellt. In dieser Abbildung wird die flächig normierte Intensität,  $I$  als Funktion der Raman-Verschiebung ( $\text{cm}^{-1}$ ) gezeigt. Die Roh-Spektren wurden auf den Bereich zwischen  $360$  und  $560 \text{ cm}^{-1}$  begrenzt und deren Untergrund mit einem quadratischen Polynom angepasst und subtrahiert. Es wurde für die Normierung zuerst die Fläche unterhalb beider Kurven berechnet, daraufhin wurden alle Punkten von Raman-Signal  $473 \text{ nm}$  mit dem Faktor  $\frac{A^{633}}{A^{473}}$  multipliziert, wobei  $A$  der Fläche unterhalb der jeweiligen Spektren entspricht. Dabei handelt sich um die flächige Normierung der Kurve von  $473 \text{ nm}$  Spektren auf Kurve von  $633 \text{ nm}$ .

Abb. 5.1.b zeigt die  $473 \text{ nm}$  (blau) und  $633 \text{ nm}$  (rot) Spektren, die bei unbehandeltem Bereich aufgenommen wurden. Daher ist nur der amorphe Peak bei  $480 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. In Abb. 5.1.c ist trotz der Bestrahlung mit lokaler Fluenz von  $100 \text{ mJ cm}^{-2}$  noch kein Hinweis auf Kristallisation zu sehen. Bei den Spektren in Abb. 5.1.d (lokale Fluenz  $130 \text{ mJ cm}^{-2}$ ) sind zwei charakteristische Peaks jeweils bei  $480$  und  $517 \text{ cm}^{-1}$  erkennbar, welche amorphem und mikrokristallinem Silizium zugeordnet werden. Der mikrokristalline Peak bei  $517 \text{ cm}^{-1}$  ist ein Hinweis auf die Kristallisation der Schicht durch die Bestrahlung mit dem fs-Laser Puls, welcher bis  $162 \text{ mJ cm}^{-2}$  (Zentrum des Spots) ansteigt (Abb. 5.1.e). Die Amplitude des mikrokristallinen Peaks unterscheidet sich deutlich für die beiden verwendeten Wellenlängen der Raman-Laser. Für den  $473 \text{ nm}$  Laser zeigen sich deutlich höhere Kristallinitätswerte als für den  $633 \text{ nm}$  Laser.

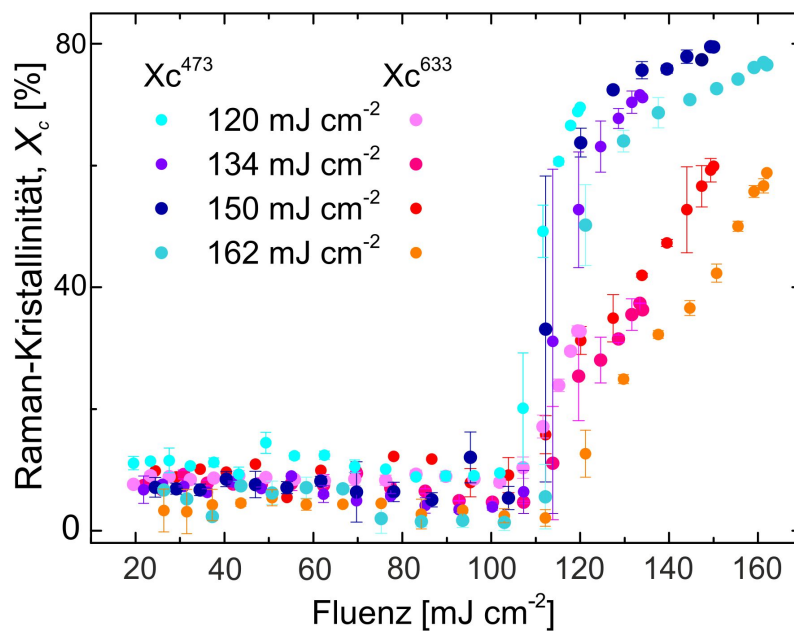


**Abbildung 5.1:** a) Auflichtmikroskop-Aufnahme der modifizierten a-Si:H Schicht mit einer Peak-Fluenz von  $162 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Durch die Gaußsche Verteilung wurde die lokale Fluenz als Funktion des Ortes bestimmt und mit grauen konzentrischen Kreisen gekennzeichnet. Der helle Ring in dieser Aufnahme deutet auf den ersten modifizierten Bereich in Form von Dissoziation von Si-H Bindungen hin, welche mit der lokale Fluenz von  $60 \text{ mJ cm}^{-2}$  korreliert. Zwischen 110 und 120 setzt die Kristallisation ein. b), c), d), e) Zeigen die Raman-Spektren aufgenommen mit 473 und 633 nm Anregungswellenlänge an unterschiedlichen Stellen des Spots mit den jeweiligen lokalen Fluenzen von 0 (Unbehandelt), 100, 130 und  $162 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Es wurde alles Punkten von Raman-Signal von 473 nm mit dem Faktor  $\frac{A^{633}}{A^{473}}$  multipliziert, wobei A der Fläche unterhalb der jeweiligen Spektren entspricht. Dabei handelt sich um die flächige Normierung der Kurve von 473 nm Spektren auf Kurve von 633 nm. Bei allen Messungen ist der Unterschied zwischen der kristallinen Peakamplitude angeregt bei 473 nm und 633 nm bei etwa  $517 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Besonders bei d) ist diese Differenz mit  $I_{517}^{473} \approx 4 I_{517}^{633}$  am größten.



**Abbildung 5.2:** a) und b) Die Korrelation zwischen (der bereits in Abb. 5.1 gezeigten) Auflichtmikroskop-Aufnahme und der Raman-Kristallinität als Funktion des Ortes. Es zeigt sich ein symmetrischer Verlauf der Kristallinitätswerte sowohl für 473 als auch für 633 nm Raman-Anregung ( $X_c^{473}$  und  $X_c^{633}$ ). Die maximalen Kristallinitätswerte befinden sich im Zentrum der bestrahlten Stelle,  $X_c^{473}=76 \%$  und  $X_c^{633}=59 \%$ . c) Die gemittelte Raman-Kristallinität von beiden Seiten als Funktion der Fluenz. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Standardabweichung der Messwerte zu beiden Seiten des Sptos. Sowohl b) als auch c) deuten auf eine oberflächennahe Kristallisation hin [129].

Aufgrund der wellenlängenabhängigen Eindringtiefe in der Schicht deutet dies darauf hin, dass die fs-Laser induzierte Kristallisation nahe der Schichtoberfläche stattfindet. Weiterhin ist aus Abb. 5.1 zu erkennen, dass sich das Verhältnis der kristallinen Peaks  $\frac{X_c^{473}}{X_c^{633}}$  Fluenz-abhängig verändert. Bei  $130 \text{ mJ cm}^{-2}$  hat dieser Quotient mit einem Wert von 4 den höchsten beobachteten Wert.



**Abbildung 5.3:** Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei anderen Peak-Fluenzen. Hier ist die Raman-Kristallinität als Funktion der Fluenz für  $120$ ,  $134$ ,  $150$  und  $162 \text{ mJ cm}^{-2}$  dargestellt. Die Farbkodierungen bezeichnen für jede Fluenz den Beitrag von  $X_c^{473}$  und  $X_c^{633}$ . Außerdem ist bei jeder Fluenz ein ähnlicher Schwellwert für den Beginn der Kristallisation bei etwa  $112 \text{ mJ cm}^{-2}$  zu erkennen. Auch die Verteilung der  $X_c^{473}$  und  $X_c^{633}$  für die jeweiligen Fluenzen zeigt einen sehr ähnlichen Trend.

Abb. 5.2.b beruht auf einer orts aufgelösten Darstellung der Raman-Kristallinitäten, die mittels beider Wellenlängen aufgenommen wurden. Eine zentrumsymmetrische Verteilung der Kristallinität für beide Wellenlängen ist ein Hinweis auf die radialsymmetrische Verteilung der Intensität in der Fokusebene. Ferner zeigt Abb. 5.2.b eine Differenz zwischen  $X_c^{473}$  und  $X_c^{633}$  (siehe Kap. 4, Gl. 4.12) ab einem Radius von  $80 \mu\text{m}$  bis zum Zentrum. Diese Position entspricht einer Schwellfluenz von  $F_{th} = 112 \pm 2.5 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Im Zentrum erreichen  $X_c^{473}$  und  $X_c^{633}$  ihre maximalen Werte von  $76 \%$  und  $59 \%$ . Allerdings gibt es bei den Kristallinitätswerten von  $473 \text{ nm}$  Wellenlänge ab  $60 \mu\text{m}$  bis zum Zentrum einen nahezu gesättigten Verlauf. Der Grund dafür ist, dass die Eindringtiefe des  $473 \text{ nm}$ -Lasers ab dieser Stelle kleiner als die Dicke der kristallisierten Schicht ist und daher die Kristallinität die obere Grenze ihres Wertes erreicht hat. Da wiederum der  $633 \text{ nm}$  Laser eine größere Eindringtiefe hat, steigen die Werte der Kristallinität weiterhin bis zum Zentrum an, weil mit zunehmender Fluenz auch die Kristallisationsdicke ansteigt. Abb. 5.2.c zeigt die gemittelte Kristallinität von beiden Seiten als Funktion

der Fluenz. Auch in dieser Darstellung ist die deutliche Differenz der Kristallinität ein Hinweis für eine Oberflächennahe Kristallisation der Schicht.

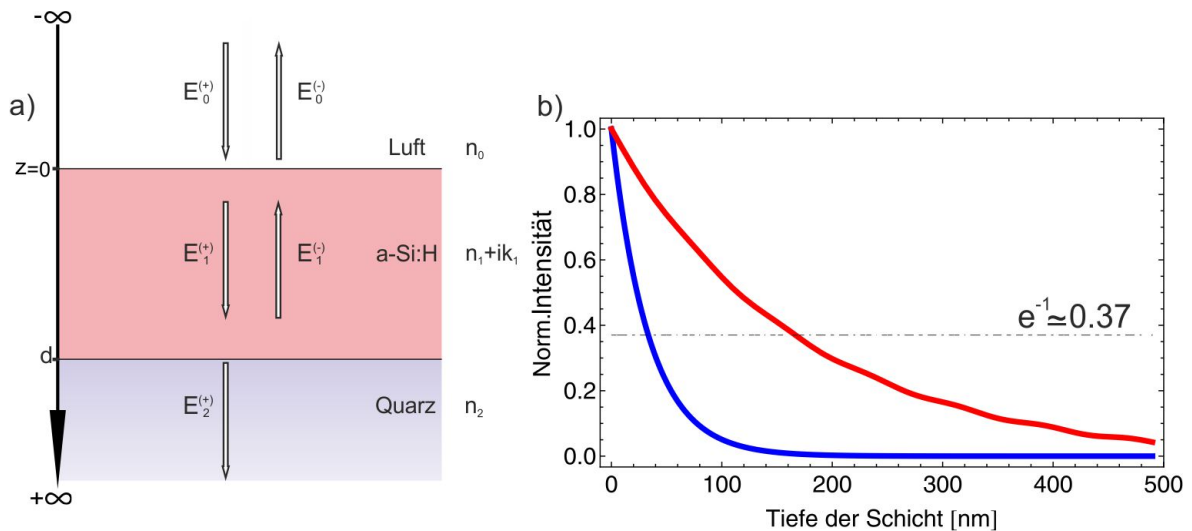
Um die Fluenzabhängigkeit der Laser-Kristallisation genauer zu verstehen, wurde dieses Experiment mit Einzelpulsen bei Peak-Fluenzen zwischen 40 und 240  $\text{mJ cm}^{-2}$  durchgeführt. Unabhängig von der Laserpulsfluenz wird an allen Spots sowohl eine nahezu vergleichbare Kristallisationsschwelle,  $F_{th}$ , als auch eine ähnliche fluenzabhängige Raman-Kristallinität der Schicht festgestellt. Abb. 5.3 zeigt den Vergleich zwischen fünf untersuchten Stellen, die jeweils mit einer Peak-Fluenz von 120, 134, 150 und 162  $\text{mJ cm}^{-2}$  bestrahlt wurden. Alle Stellen zeigen eine abrupte Zunahme der Kristallinität bei einer lokale Fluenz von ca. 110  $\text{mJ cm}^{-2}$  und deuten damit auf die Existenz einer gemeinsamen Kristallisationsschwelle  $F_{th}$  hin. Dies ist darüber hinaus ein Hinweis auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei unterschiedlichen Fluenzen. Weiterhin wurde bei dieser Probe bei Fluenzen  $\geq 180 \text{ mJ cm}^{-2}$  eine Ablation der Schicht beobachtet.

## 5.3 Tiefenprofilierung mittels Raman-Spektroskopie

### 5.3.1 Grundlagen

Die Absorptionskoeffizienten von a-Si:H für die Wellenlängen von 473 und 633 nm sind jeweils  $\alpha(473) = 3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  und  $\alpha(633) = 0.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  [18, 74]. Das wellenlängenabhängige Absorptionsverhalten des 473 und 633 nm Lasers in a-Si:H führt zu Eindringtiefen ( $\alpha^{-1}$ : Tiefe der Schicht, in der die Intensität des Strahls auf  $e^{-1}$  abgefallen ist.) von jeweils 35 und 165 nm. Diese Eigenschaft ermöglicht eine tiefensensitive Raman-Spektroskopie. Abb. 5.4.a zeigt die Orientierung der elektrische Feldkomponente  $\mathbf{E}_i$  des Raman-Lasers in einer dreilagigen Schichtstruktur bestehend aus **Luft|a-Si:H|Quarz**.  $\mathbf{E}_i^{(+)}$  und  $\mathbf{E}_i^{(-)}$  ( $i=0,1,2$ ) sind jeweils die einfallenden und reflektierten elektrische Feldkomponente in der jeweiligen Schicht. Basierend auf dem Transfer-Matrix Formalismus [130, 131] wurde die Transmission und die Reflektion der Intensität, für 473 und 633 nm Licht (Abb. 5.4.b jeweils blaue und rote Kurven) in der a-Si:H Schicht bei einem senkrechten Einfall des Strahls simuliert. Weiterhin zeigt die Abb. 5.4.b die Beträge der Intensität als tiefenabhängige Werte, welche auf deren Größe  $I(z=0)$  für die jeweilige Wellenlänge normiert wurde. Das Licht bei 473 nm Wellenlänge wird in der Schicht stark absorbiert, was die relativ niedrige Eindringtiefe begründet. Bei einer Wellenlänge von 633 nm als Folge schwacher Absorption ist die Eindringtiefe größer. Wie in Abb. 5.4.b zu sehen, ist der Betrag der Intensität in einer Tiefe von  $z=490 \text{ nm}$  (a-Si:H Schichtdicke) immer noch bei 10% seines Anfangswertes. Dies führt zu einer Interferenz zwischen dem reflektierten Anteil an der **a-Si:H|Quarz**-Grenze mit dem ein-

fallenden Intensität in der Schicht. Aus diesem Grund beinhaltet der Absorptionsverlauf in der Schicht neben dem exponentiellen Abfall auch eine schwache Oszillation (Abb. 5.4.b). Jedoch anhand des geringen Einflusses dieses Oszillation auf die lokalen Werte der Intensität in der Schicht, wird dieser Effekt vernachlässigt.



**Abbildung 5.4:** a) Die Ausrichtung der elektrische Feldkomponenten in einer dreilagigen Schichtstruktur aus **Luft|a-Si:H|Quarz**. Hier sind  $E_i^{(+)}$  und  $E_i^{(-)}$  jeweils die einfallenden und reflektierten elektrische Feldkomponenten in dem jeweiligen Bereich. b) Zeigt das Absorptionsverhalten von  $I^{473}$  und  $I^{633}$  in der a-Si:H Schicht. Im Vergleich zu 473 nm findet wegen relativ niedriger Absorption von 633 nm Licht eine Interferenz zwischen einfallende und reflektierte Intensität innerhalb der a-Si:H Schicht statt. Der Schnittpunkt der  $e^{-1}$ -Linie mit den Kurven bezeichnet die Eindringtiefe.

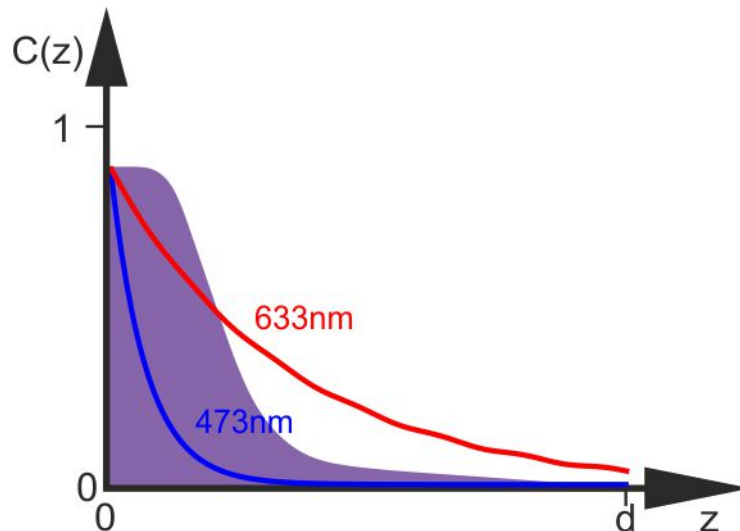
Basierend auf der lokalen Lichtintensität unter Berücksichtigung der kohärenten Wellenausbreitung kann die Intensität des Raman-rückgestreuten Lichtes berechnet werden. Für die Raman Spektroskopie kann ein Dämpfungsfaktor definiert werden, der die Abnahme der Intensität des rückgestreuten Lichtes,  $I(z)$  aus der Tiefe  $z$  der Schicht beschreibt. Dieser Faktor ist der quadrierte Absorptionsfaktor des Lambert-Beer'schen Gesetzes. Das bedeutet, dass das rückgestreute Licht aus der Tiefe  $z$  der Schicht für das Detektieren genau denselben Weg bis zur Schichtoberfläche zurücklegt. Es gilt:

$$I(z)_{\text{Rückgestreut}} \propto \underbrace{I_0 e^{-|z|\alpha(\lambda)}}_{\text{Lambert-Beer'sche-Gesetz}} e^{-|z|\alpha(\lambda)} \propto I_0 \underbrace{e^{-2|z|\alpha(\lambda)}}_{\text{Dämpfungsfaktor}} \quad (5.1)$$

hier wird  $I_0$  als einfallende Intensität bei  $z = 0$  bezeichnet. Zwischen dem Absorptionskoeffizient für das einfallende und rückgestreute Licht gibt es als Folge der Stokes-Verschiebung einen kleinen Unterschied. Da dieser Unterschied einen sehr geringen Einfluss auf die Analyse der Raman-Spektren hat, wird er für unseren Fall vernachlässigt, sodass die beiden Absorptionskoeffizienten gleichgesetzt werden können [124, 132].

### 5.3.2 Kristallisationsprofil

Wie in 4.2.3.2 erwähnt, ist es möglich, nach der Entfaltung der Raman-Spektren eine quantitative Aussage über den Kristallinitätsanteil der modifizierten Schicht zu treffen. Allerdings ist diese Methode nur erlaubt, wenn von einer homogene Verteilung des kristallinen Anteils ausgegangen wird.



**Abbildung 5.5:** Die schematische Darstellung der inhomogenen Verteilung des Kristallinitätsgrads in der Schicht als Funktion der Tiefe,  $C(z)$ . Anhand unterschiedlicher Eindringtiefe, liefert Raman-Spektroskopie mit 473 und 633 nm Wellenlänge ungleiche Kristallinitätswerte.

Wenn der kristalline Anteil sich nah an der Oberfläche befindet (Abb. 5.5), wird ein tiefenabhängiger Kristallinitätsgrad  $C(z)$  definiert. Diese Größe besagt, wie viel kristalliner Anteil sich in der Tiefe  $z$  befindet. Der kristalline Volumenanteil  $V_c$  ist durch die Integration von  $C(z)$  über die gesamte Schichtdicke,  $d$  bestimmt

$$V_c = A \int_0^d C(z') dz' \quad (5.2)$$

wobei  $A$  die Flächeneinheit ist. Je nach Anregungswellenlänge wird die Schicht bei der Raman-Spektroskopie bis zu einer bestimmten Tiefe untersucht. Für ein wellenlängenabhängiges Profil von  $C(z)$  wird daher das Kristallisationsprofil,  $R_c(\lambda)$  definiert.

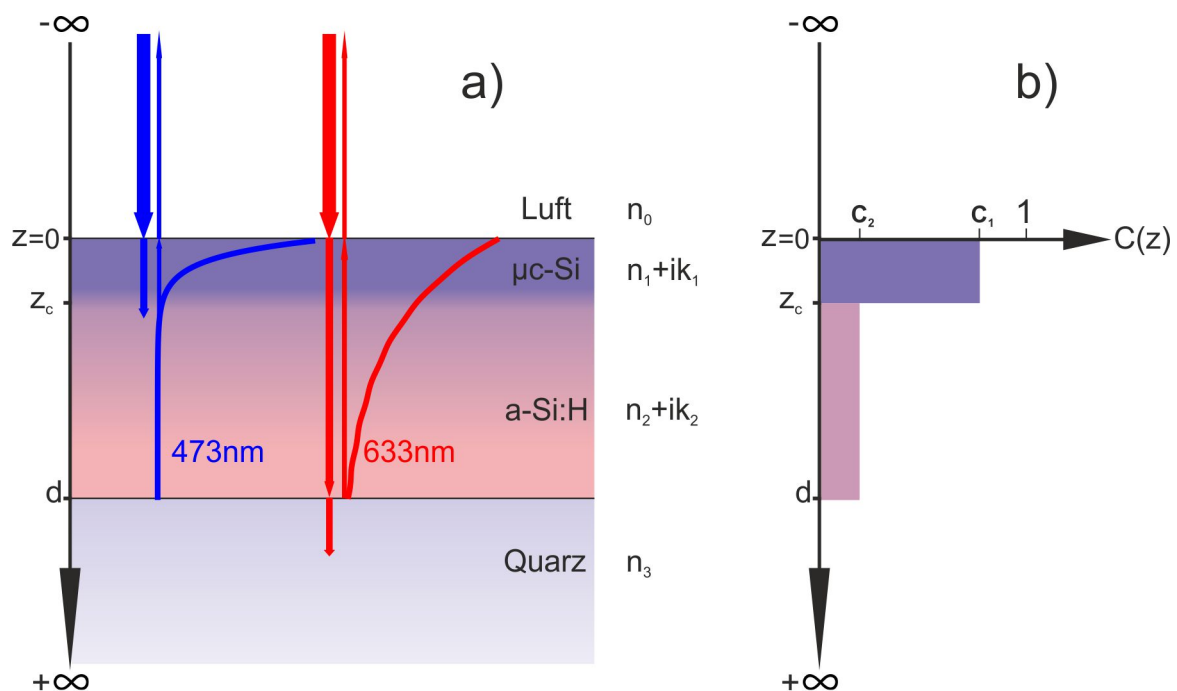
$$R_c(\lambda) = \frac{\int_0^d C(z) e^{-2|z'| \alpha(\lambda)} dz'}{\int_0^d e^{-2|z'| \alpha(\lambda)} dz'} \quad (5.3)$$

Hier wird der Dämpfungsfaktor für das Raman-Intensität einbezogen. Bei dem Kristallisationsprofil handelt sich um einen Quotient des gewichteten kristalline Anteil bezogen

auf das untersuchte Volumen,  $V_{prob} = A \int_0^d e^{-2|z'|\alpha(\lambda)} dz'$ .

## 5.4 Bestimmung der Dicke der kristallisierten Schicht

Wie in 5.2 besprochen wurde, ist aus den Raman-Spektren ersichtlich, dass die kristalline Phase sich nah an der Oberfläche der Schicht befindet. Da sich  $X_c^{473}$  für  $F > 130 \text{ mJ cm}^{-2}$  nur minimal verändert und fast dem Verhalten einer Stufenfunktion entspricht, soll das Kristallinitätsverteilung der Schicht durch ein Zwei-Schicht-System beschrieben werden. Dabei ist die Bestimmung der Dicke des kristallinen Bereiches als Funktion der Fluenz von Interesse. Weiterhin offenbart die Art des Kristallisationsprozesses eine starke Absorption des Laserpulses durch nichtlineare Absorption, welche in 5.5 besprochen wird.



**Abbildung 5.6:** **a)** Die schematische Darstellung einer oberflächennahen kristallisierten Schicht. Hier ist die Schicht in zwei Teilschichten  $\mu\text{c-Si}$  (Teil 1) und  $\text{a-Si:H}$  (Teil 2) mit den Dicken  $z_c$  und  $d - z_c$  geteilt. Dabei ist das Prinzip der tiefen-sensitiven Raman-Spektroskopie mit zwei Anregungswellenlängen  $473$  und  $633 \text{ nm}$  dargestellt. **b)** Die Teilschichten beinhalten unterschiedliche Kristallinitätsgrad,  $C_1 > C_2$ . Damit werden  $R_c(473, z_c)$  und  $R_c(633, z_c)$  als Funktionen von  $z_c$  definiert.

Abb. 5.6.a zeigt die schematische Darstellung der modifizierten Schicht, welche durch die fs-Laser Bestrahlung nah an der Oberfläche ( $z = 0$ ) kristallisiert wurde. Dadurch wurde die ursprüngliche  $\text{a-Si:H}$  Schicht mit der Dicke  $d$  in zwei Teilschichten  $\mu\text{c-Si}$  (Teil 1) und  $\text{a-Si:H}$  (Teil 2) mit den Dicken  $z_c$  und  $d - z_c$  geteilt. Ein wichtiger Punkt dabei



ist, dass jede Teilschicht sowohl amorphe als auch kristalline Anteile (gemischte Phase) enthält. Daher ist dieser Aufteilung eine relative Trennung. Ferner wurde in Abb. 5.6.a dargestellt, wie die Intensitäten von 473 und 633 nm Licht in der Schicht aufgrund ihres unterschiedlichen Absorptionsverhaltens für die Tiefenprofilierung dieses Zwei-Schicht-Systems durch Raman-Rückstreuung verwendet wurden. Unter dieser Annahme, wie in Abb. 5.6.b dargestellt, wurde für die  $\mu\text{c-Si}$  Teilschicht der lokale Kristallinitätsgrad  $C_1$  und für die  $\text{a-Si:H}$  Teilschicht der lokale Kristallinitätsgrad  $C_2$  angenommen, wobei der kristalline Anteil der  $\mu\text{c-Si}$  Teilschicht wesentlich höher ist, als der der  $\text{a-Si:H}$  Teilschicht:  $C_1 > C_2$ .

$R_c(473, z_c)$  und  $R_c(633, z_c)$  sind in Abb. 5.6.b als Funktionen von  $z_c$  entsprechend der folgenden Gleichungen dargestellt:

$$R_c(\lambda, z_c) = \frac{C_1 \int_0^{z_c} e^{-2z' \alpha(\lambda)} dz' + C_2 \int_0^d e^{-2z' \alpha(\lambda)} dz'}{\int_0^d e^{-2z' \alpha(\lambda)} dz'} \quad (5.4)$$

Der nächste Schritt ist die Bestimmung von  $z_c$ . Die allgemeine Vorgehensweise ist, wie in Abb. 5.6.b dargestellt wurde, das folgende Gleichungssystem für jede gemessene Punkt entlang des Spots, entsprechend für die lokale Fluenz, mit Hilfe der zwei Kristallinitätswerte für 473 und 633 nm zu lösen.

$$\left. \begin{aligned} R_c(473, z_c) &= X_c^{473} \\ R_c(633, z_c) &= X_c^{633} \end{aligned} \right\} \quad (5.5)$$

Dabei sind  $C_1$  und  $C_2$  die Größe, welche gemäß dem maximal und minimal in Raman-Messungen beobachteten Kristallinitätswert ausgewählt werden. Daher werden  $C_1=76\%$  (aus der Raman-Messung mit 473 nm Laser) und  $C_2=0\%$  (total amorph) gewählt. Bei dem Absorptionsverhalten von Raman-Licht sind zwei Arten von Absorptionen vorstellbar: Entweder wird das Licht durch eine homogene Schicht absorbiert oder die Absorption findet durch zwei Regionen ( $\mu\text{c-Si}$  und  $\text{a-Si:H}$ ) mit unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten statt. Daher erfolgt die Lösung von Gl. 5.10 durch zwei Ansätze:

**1. Erster Ansatz:** Es wurde für jede Anregungswellenlänge ein Absorptionskoeffizient ausgewählt, welcher einem Wert zwischen  $\alpha_{\mu\text{c-Si}}$  und  $\alpha_{\text{a-Si:H}}$  entspricht. Es gilt  $\alpha(473) = 2.12 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  und  $\alpha(633) = 0.39 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Werte basieren auf den Absorptionskoeffizienten aus [18, 74].

**2. Zweiter Ansatz:** Hier geht man davon aus, dass die Werte für  $\alpha_{\mu\text{c-Si}}$  und  $\alpha_{\text{a-Si:H}}$  sich von einander unterscheiden. Der Einfluss der Änderungen in den Absorptionsko-

effizienten der kristallinen und amorphen Phasen auf die berechnete Dicke der kristallisierten Schicht ist von Interesse. Die Absorptionskoeffizienten sind in Tabelle 5.1 für drei Wellenlängen, 473, 633 und 790 nm aufgelistet.

$\alpha(\lambda)$	$\lambda=473$ nm	$\lambda=633$ nm	$\lambda=790$ nm
$\mu\text{c-Si}$	$0.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$	$0.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$	$0.08 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
$\text{a-Si:H}$	$3.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$	$0.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$	$0.007 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle 5.1: Absorptionskoeffizient von a-Si:H und  $\mu\text{c-Si}$  für das Zwei-Schicht Modell [18, 74]

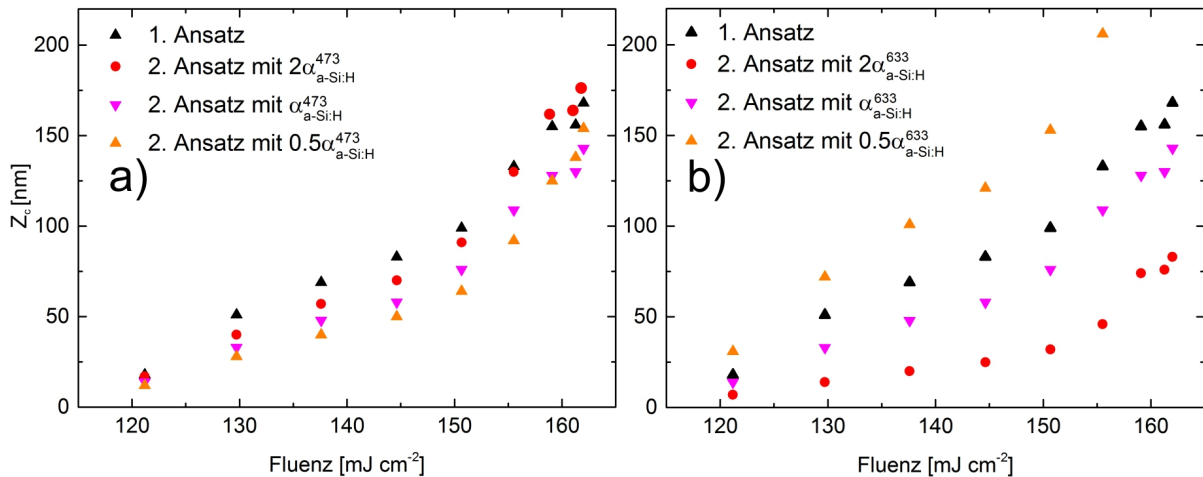
$$R_c(\lambda, z_c) = \frac{C_1 \int_0^{z_c} e^{-2z' \alpha_{\mu\text{c-Si}}(\lambda)} dz' + C_2 e^{-2z_c \alpha_{\mu\text{c-Si}}(\lambda)} \int_0^{d-z_c} e^{-2z' \alpha_{\text{a-Si:H}}(\lambda)} dz'}{\int_0^{z_c} e^{-2z' \alpha_{\mu\text{c-Si}}(\lambda)} dz' + e^{-2z_c \alpha_{\mu\text{c-Si}}(\lambda)} \int_0^{d-z_c} e^{-2z' \alpha_{\text{a-Si:H}}(\lambda)} dz'} \quad (5.6)$$

Der zweite Term im Zähler und Nenner beschreibt, wie das Raman-Signal aus dem amorphen Bereich auf dem Hin- und Rückweg durch den kristallinen Bereich gedämpft wird. Weiterhin bleiben die Werte für  $C_1$  und  $C_2$  nach wie vor unverändert.

### 5.4.1 Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 5.7.a und 5.7.b ist die berechnete Dicke der kristallisierten Schicht als Funktion der Fluenz dargestellt. Die schwarzen Dreiecke stellen die Ergebnisse aus den Berechnungen basierend auf dem ersten Ansatz dar. Bei der Berechnung basierend auf dem zweiten Ansatz wurden die Absorptionskoeffizienten für a-Si:H für 473 und 633 nm in der Tabelle 5.1 variiert und die Abhängigkeit der berechneten Dicke davon untersucht. Da  $\alpha_{\mu\text{c-Si}}$  bei der jeweiligen Wellenlänge im Vergleich zum amorphen Anteil um den Faktor 6 kleiner ist und nur eine sehr geringe Auswirkung auf die Lösung hat, wird diese Variation schließlich nur für  $\alpha_{\text{a-Si:H}}^{473}$  und  $\alpha_{\text{a-Si:H}}^{633}$  diskutiert. In Abb. 5.7.a sind die berechneten Dicken mit  $\alpha_{\text{a-Si:H}}^{473} = 6.0 \times 10^5$ ,  $3.0 \times 10^5$  und  $1.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  jeweils mit roten Kreisen, violett und orangen Dreiecken gekennzeichnet. Alle Kurven zeigen eine Zunahme der kristallisierten Schichtdicke mit der Fluenz. Aufgrund der niedrigen Eindringtiefe des 473 nm Laserlichts, hat die Änderung von  $\alpha_{\text{a-Si:H}}^{473}$  einen kleinen Einfluss auf die berechnete Dicke. Eine Verdopplung von  $\alpha_{\text{a-Si:H}}^{473}$  führt zu einer starken Absorption und kleineren Eindringtiefe in den zweite Schichtteil aus a-Si:H. Da das rückgestreute Ramanlicht aus amorphem Schichtteil stärker gedämpft wird, wird weniger Signal wieder aus diesem Schichtteil zurück kommt, was zu einer leichten Erhöhung der kristallinen Schichtdicke führt. Im Gegensatz dazu dringt durch die Halbierung von  $\alpha_{\text{a-Si:H}}^{473}$  das 473 nm Laserlicht

tiefer ein und verstärkt damit den Beitrag des amorphen Bereichs, was zu einer leichten Abnahme der bestimmten Dicke der kristallinen Schicht führt.



**Abbildung 5.7:** a) Der Vergleich zwischen der berechneten kristallinen Schichtdicke durch den ersten Ansatz (schwarze Dreiecke) und den zweiten Ansatz (violette Dreiecke) zeigt, dass beide Ansätze einen ähnlichen Anstieg der Schichtdicke liefern. Bei einer Verdopplung (rote Kreise) oder Halbierung (orange Dreiecke) der  $\alpha_{a-Si:H}^{473}$  werden die Ergebnisse beeinflusst. Dieser Einfluss ist in b) durch Variation der  $\alpha_{a-Si:H}^{633}$  bei dem zweiten Ansatz deutlich größer.

In Abb. 5.7.b sind nur die Absorptionskoeffizienten von der amorphen Schicht verdoppelt, halbiert und mit den ursprünglichen Werten verglichen. Die Ergebnisse von  $\alpha_{a-Si:H}^{633} = 1.2 \times 10^5$ ,  $0.6 \times 10^5$  und  $0.3 \times 10^5$  cm<sup>-1</sup> sind jeweils mit roten Kreisen, violett und orangen Dreiecken gekennzeichnet. Dieser Vergleich zeigt, dass die angenommene Absorption des 633 nm Lichts in der a-Si:H Schicht einen signifikanten Einfluss auf die berechnete Dicke der kristallisierten Schicht hat. Da die Eindringtiefe des 633 nm Laserlichts das Fünffache von 473 nm beträgt, kann es deutlich tiefer in den amorphen Bereich eindringen. So führt eine angenommene starke Absorption zu einer kleinen Schichtdicke, während eine schwache Absorption eine große Schichtdicke zur Folge hat. Allerdings ist in beiden Abbildungen eine gute Konsistenz zwischen beiden Ansätzen (schwarze und violette Dreiecke) erkennbar. Ein wichtiger Punkt ist, dass trotz einer gewissen Unsicherheit bei der Auswahl der Absorptionskoeffizienten der generelle Trend des Anstiegs der Dicke erhalten bleibt.

## 5.5 Kristallisationsmodell basierend auf nichtlinearer Absorption

Wenn man annehmen würde, dass der Kristallisation von a-Si:H Film eine Folge der lineare Absorption ist, würde dies zu einer vollständigen Kristallisation der Schicht führen. Jedoch ist diese Annahme nicht mit einer ungleichmäßigen Verteilung der Kristallinität in der Schicht entsprechend den Raman-Messungen vereinbar. Außerdem aufgrund der sehr niedrigen linearen Absorption des Laserpulses bei 790 nm in einer a-Si:H Schicht ( $\alpha(790) = 0.007 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  [74]) ist eine Kristallisation durch lineare Absorption nicht vorstellbar (siehe Abb. 2.5). Eine andere Erklärung für dieses Phänomen ist die Energiedeposition durch einen Zwei-Photon Absorptionsprozess. Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben (Gl. 2.40), wird die Abnahme der einfallenden Pulsintensität,  $I$  in der Schicht durch nichtlineare Absorption mit Hilfe der folgenden Gleichung ausgedrückt:

$$\frac{dI(z)}{dz} = - \left[ \frac{\alpha(\lambda)}{1 + (1 - R)I(z)/I_{sat}(\lambda)} + \beta(\lambda)(1 - R)I(z) \right] (1 - R)I(z) \quad (5.7)$$

$R$  ist die Reflektivität der Schichtoberfläche. Ausgehend von  $R \approx 36\%$  für die einfallende Intensität an der Schichtoberfläche, wird die Absorption innerhalb der Schicht berechnet (siehe 2.4.2.2). Basierend auf der Angabe von Ma et al. [75] für  $I_{sat}^{inc-Si:H}(790 \text{ nm}) = 0.2 \text{ GW cm}^{-2}$ , wurde in der vorliegende Arbeit der gleichen Wert auch für a-Si:H bei  $\lambda = 790 \text{ nm}$  angenommen. Es ist notwendig zu erwähnen, dass anhand bisheriger Studien  $\beta$  sehr stark von der Intensität und der Wellenlänge abhängt [72, 75]. Daher wurde in dieser Arbeit der Absorptions- und Kristallisationsprozess mit unterschiedlichen  $\beta$ -Werten zwischen 2 und 200  $\text{cm GW}^{-1}$  untersucht.

### 5.5.1 Kritische Energiedichte

Mit Hilfe von Gl. 2.42 wird die absorbierte Energiedichte als ein Funktion der Tiefe der Schicht  $\epsilon_{abs}(z)$  für einen Puls berechnet:

$$\begin{aligned} \epsilon_{abs}(z) &= \frac{dF_{abs}}{dz} \\ &= \tau_p \frac{dI(z)}{dz} \\ &= -\tau_p \left[ \frac{\alpha(\lambda)}{1 + (1 - R)I(z)/I_{sat}(\lambda)} + \beta(\lambda)(1 - R)I(z) \right] (1 - R)I(z) \end{aligned} \quad (5.8)$$

Die pro Puls absorbierte Fluenz  $F_{abs}$  hängt von Absorptionskoeffizienten der Schicht ab und ist ein Bruchteil der eingestrahlenen lokalen Fluenz. Da die Absorptionskoeffizi-

enten der Schicht auch von der Fluenz bzw. der Intensität des Laserpulses abhängig sind, wird sich die relative Absorption,  $F_{abs}/F$  durch die Erhöhung der Fluenz verändern. Dies wurde durch eine Simulation in Abb. 5.8 für  $\beta = 0, 5, 10$  und  $20 \text{ cm GW}^{-1}$  und für Fluenzen zwischen  $100$  und  $160 \text{ mJ cm}^{-2}$  berechnet. Dabei ist ein geringer Anstieg von  $F_{abs}/F$  zu sehen. Für  $\beta = 0 \text{ cm GW}^{-1}$  ist  $F_{abs}/F \approx 0$ . Besonders bei  $\beta = 10 \text{ cm GW}^{-1}$  steigt dieser Wert von  $58\%$  bei  $F = 100 \text{ mJ cm}^{-2}$  auf  $60\%$  bei  $F = 160 \text{ mJ cm}^{-2}$ .

Die absorbierte Pulsenergie pro Volumeneinheit  $\varepsilon_{abs}(z)$  bzw. absorbierte Energiedichte, als ein Funktion von der Tiefe der Schicht  $z$ , wird mit Hilfe von Gl. 5.8 (siehe auch Gl. 2.42) berechnet. Abb. 5.9 zeigt einen deutlichen Einfluss von  $\beta$  auf die Steigung von  $\varepsilon_{abs}(z)$  entlang der Tiefe der a-Si:H Schicht, unter Bestrahlung mit einem Laserpuls mit einer Dauer von  $30 \text{ fs}$ , einer Wellenlänge von  $\lambda = 790 \text{ nm}$  und einer Fluenz von  $F = 162 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Wenn  $\beta = 0 \text{ cm GW}^{-1}$  wird kein Anstieg stattfinden (blaue Linie in Abb. 5.9) und die absorbierte Energiedichte bleibt fast unverändert auf etwa  $3 \text{ J cm}^{-3}$  entlang der Tiefe der Schicht. Für die  $\beta$ -Werte von  $10$  und  $20 \text{ cm GW}^{-1}$  steigt dieser Wert jeweils bis  $3.5$  und  $7 \text{ kJ cm}^{-3}$  an der Oberfläche der Schicht (die rote und grüne Linie) an.

Die absorbierte Energiedichte verursacht eine Temperaturerhöhung  $\Delta T$  im Material. In Gl. 2.43 wurde davon ausgegangen, dass die spezifische Wärmekapazität im Allgemeinen ein temperaturunabhängiger Parameter ist. Jedoch ist dieser Parameter für den Spezialfall von a-Si:H, laut Angabe von de Unamuno et al. [133], temperaturabhängig.

$$\varepsilon_{abs}(z) = \rho_{a-Si:H} [c_{p_{a-Si:H}}(T(z))T(z) - c_{p_{a-Si:H}}(T_0)T_0] \quad (5.9)$$

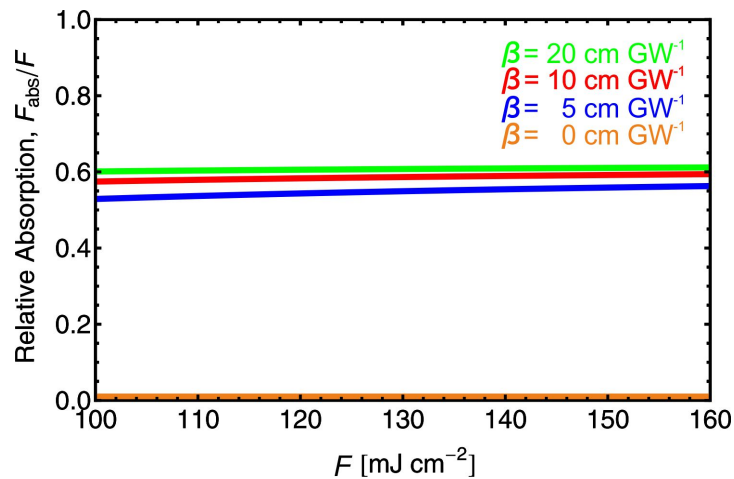
wobei

$$c_{p_{a-Si:H}}(T) = 0.166 e^{2.375 \times 10^{-4} T} - 0.00191 + \frac{0.0409 T}{1685} \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

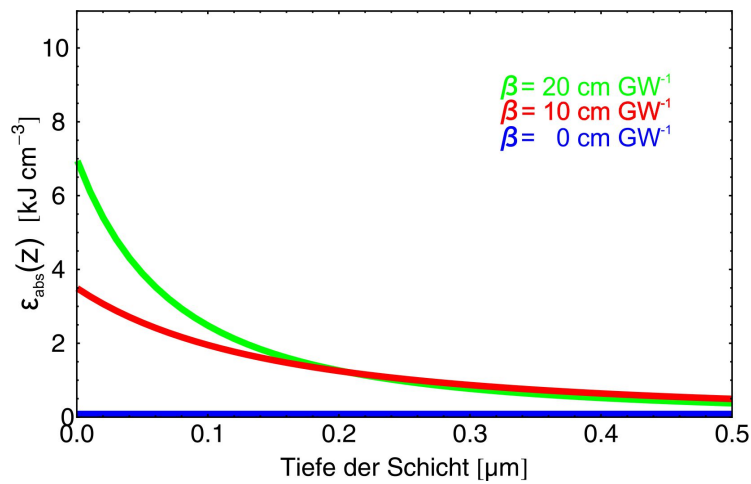
$$\rho_{a-Si:H} = 2.2 \text{ g cm}^{-3}$$

$\rho_{a-Si:H}$  ist die Dichte von a-Si:H [133].  $T_0$  und  $T$  sind jeweils die Umgebungstemperatur ( $\approx 300 \text{ K}$ ) und Endtemperatur von a-Si:H nach der Bestrahlung. Basierend auf dem temperaturabhängigen Verhalten von  $c_{p_{a-Si:H}}(T)$ , wurde durch die Simulation das Verhalten von  $c_{p_{a-Si:H}}(T)$  in Abhängigkeit von  $T$  in Abb. 5.10 demonstriert. Die Berechnung der Endtemperatur von a-Si:H nach der Bestrahlung erfolgt nun durch die numerische Lösung folgender Gleichung

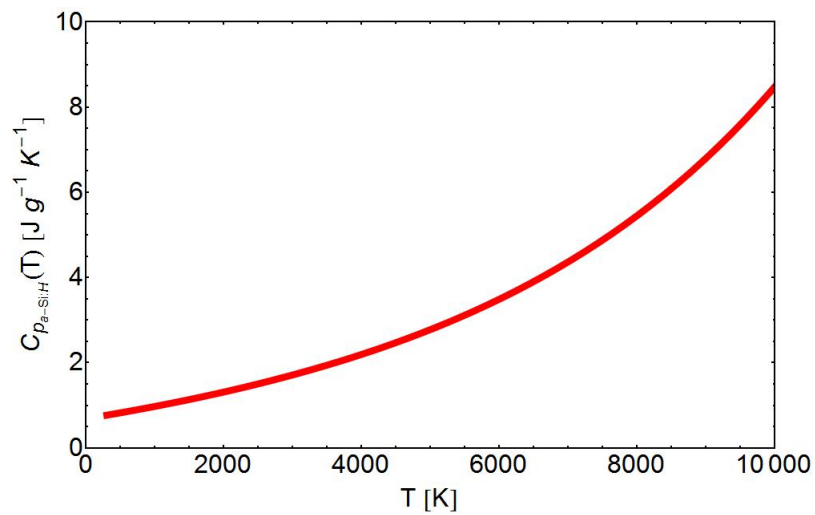
$$\frac{\varepsilon_{abs}(z) + \rho_{a-Si:H} c_{p_{a-Si:H}}(T_0) T_0}{\rho_{a-Si:H} c_{p_{a-Si:H}}(T(z))} = T(z) \quad (5.10)$$



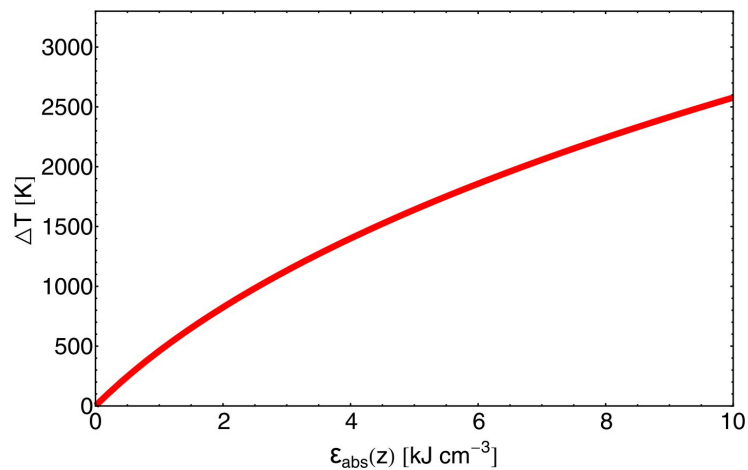
**Abbildung 5.8:** Die relative Absorption der Fluenz,  $F_{abs}/F$  zwischen  $F= 100 \text{ mJ cm}^{-2}$  und  $F= 160 \text{ mJ cm}^{-2}$  für verschiedene Werte von  $\beta$ . Diese Absorptionskurven sind für  $\alpha_{a-Si:H}^{790} = 0.007 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  und  $I_{sat}^{a-Si:H}(790 \text{ nm}) = 0.2 \text{ GW cm}^{-2}$  berechnet.



**Abbildung 5.9:** Einfluss von  $\beta$  auf  $\epsilon_{abs}(z)$ .



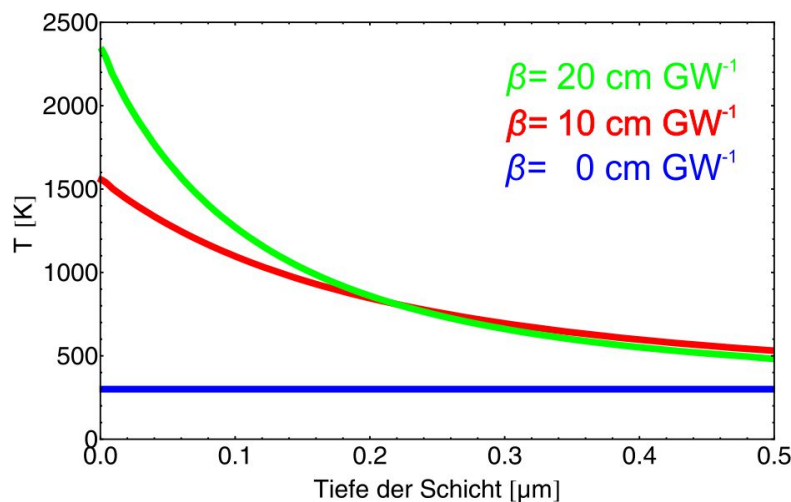
**Abbildung 5.10:** Numerische Simulation für das temperaturabhängige Verhalten von  $c_{p_{a-SiH}}(T)$



**Abbildung 5.11:** Darstellung der Erhöhung der Temperatur,  $\Delta T = T(z) - T_0$  von der absorbierten Energiedichte. Hier ist  $T_0 = 300 \text{ K}$ .

Der Temperaturanstieg wurde mit Hilfe von Gl. 5.10 als Funktion der absorbierten Energiedichte simuliert und dessen Abhängigkeit in Abb. 5.11 dargestellt. Aus Abb. 5.11 ist zu erkennen, dass die steigende Energiedichte insbesondere bei  $T < 1000$  K einen nicht linearen Temperaturanstieg ( $\Delta T$ ) verursacht. Aus diesem Zusammenhang wird die angestiegene Temperatur als Funktionen der Tiefe der a-Si:H Schicht berechnet.

Abb 5.12 zeigt den Vergleich zwischen dem Temperaturanstieg bei der Absorption durch  $\beta = 0, 10$  und  $20 \text{ cm GW}^{-1}$  von der Oberfläche bis zur a-Si:H|Quarz Grenze. Diese Darstellung korreliert mit der absorbierten Energiedichte aus Abb. 5.9. Während bei  $\beta = 0 \text{ cm GW}^{-1}$  kein signifikante Temperaturanstieg in der Schicht stattfindet, geschieht diese Erhöhung für  $\beta = 10$  und  $20 \text{ cm GW}^{-1}$  bis jeweils  $1560$  und  $2400$  K an der Oberfläche der Schicht.



**Abbildung 5.12:** Einfluss von  $\beta$  auf  $T(z)$ .

Die angestiegene Temperatur nach der Absorption der Pulsenergie wird als Anfangswert für die Randbedingung für die eindimensionale Fourier-Gleichung, wie aus Abschnitt 2.5 bekannt ist, festgelegt. Da der  $e^{-2}$  Durchmesser von Laserfokus ( $420 \mu\text{m}$ ) im Vergleich mit der Dicke der Schicht ( $300\text{-}500 \text{ nm}$ ) um mehr als 800 fach größer ist, wird die laterale Temperaturentausbreitung im Vergleich zu der Temperaturentausbreitung in der Tiefe vernachlässigt.

$$\frac{\partial T(z, t)}{\partial t} - \frac{\kappa_{a\text{-Si:H}}}{\rho_{a\text{-Si:H}} c_{p_{a\text{-Si:H}}}(T)} \frac{\partial^2 T(z, t)}{\partial z^2} = 0 \quad \text{wobei: } T(z, t = 0) = T_{init} \quad (5.11)$$

wobei die Wärmeleitfähigkeit von a-Si:H  $\kappa_{a\text{-Si:H}} = 0.0043 \text{ cal s}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ist [133]. Mit Hilfe von Gl. 5.11 wird nun die Ausbreitung der Temperatur in der Schicht als Funktion der Zeit und Position (Tiefe der Schicht) berechnet. Wie in Abschnitt 2.5 besprochen, ist ebenso eine räumlich-zeitliche Darstellung der Energiedichte,  $\varepsilon(z, t)$  möglich. Diese Darstellung basiert sich auf den berechneten Werten für die Temperatur durch Gl. 5.11.



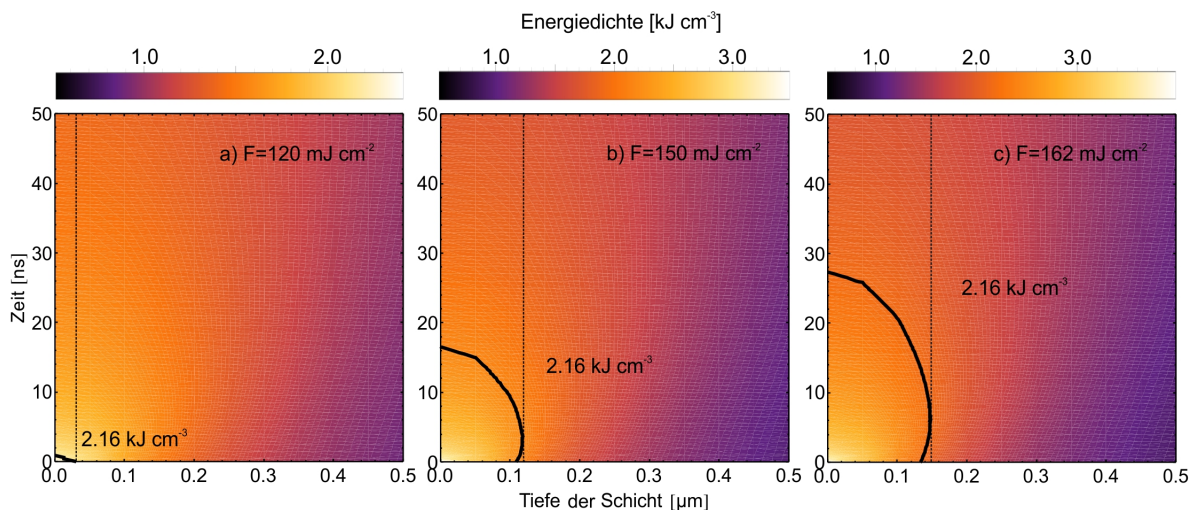
Es gilt:

$$\varepsilon(z, t) = \rho_{a-Si:H} \cdot c_{p_{a-Si:H}}(T(z, t)) \cdot T(z, t) \quad (5.12)$$

Bei der Raman-Spektroskopie wurde die Fluenz von  $112 \text{ mJ cm}^{-2}$  als Schwellwert für die Kristallisation bestimmt (siehe Abschnitt 5.2). Mit Hilfe dieser Schwellfluenz,  $F_{th}$  wird die Erhöhung der Temperatur in der Schicht durch Gl. 5.10 berechnet. Daraufhin wird mittels Gl. 5.12 die diesbezügliche kritische Energiedichte,  $\varepsilon_c(z, t = 0)$  für den Beginn der Kristallisation berechnet.  $T(z, t)$  und  $\varepsilon_c(z, t)$  sind stark von dem Wert von  $\beta$  abhängig. Daher spielt eine geeignete Abschätzung für den  $\beta$ -Wert eine entscheidende Rolle. Tabelle 5.2 zeigt  $\varepsilon_c(z, t)$  und  $T_c(z, t)$  in Abhängigkeit von  $\beta$ , berechnet für  $F_{th} = 112 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Hinsichtlich dieser Fluenz und bei einer Pulsdauer von 30 fs für  $\beta = 10 \text{ cm GW}^{-1}$  beträgt die Schwelltemperatur  $T_c(z, t) = 1008 \text{ K}$  und die diesbezügliche kritische Energiedichte,  $\varepsilon_c(z, t) = 2.16 \text{ kJ cm}^{-3}$ .

$\beta$ [ $\text{cm GW}^{-1}$ ]	2	9	10	11	12	20	100	200
$\varepsilon_c(\beta)$ [ $\text{kJ cm}^{-3}$ ]	0.83	2.00	2.16	2.33	2.49	3.82	17.10	33.69
$T_c(\beta)$ [K]	467	948	1008	1065	1121	1521	3757	5230

Tabelle 5.2:  $\beta$ -Werte und daraus berechnete  $\varepsilon_c$  und  $T_c$



**Abbildung 5.13:** Die Ausbreitung der Energiedichte wurde für  $F_{peak} = 120, 150$  und  $162 \text{ mJ cm}^{-2}$  jeweils in **a)** bis **c)** bis 50 ns nach Puls-Material Wechselwirkung mithilfe von Gl. 5.11 berechnet ( $\beta = 10 \text{ cm GW}^{-1}$ ). Der Bereich, mit einer Energiedichte  $\geq 2.16 \text{ kJ cm}^{-3}$  wurde kristallisiert. Die gestrichelte Linie zeigt die maximale Kristallisationstiefe bezüglich Wärmediffusion. Die Oberflächentemperatur bei  $t = 0 \text{ ns}$  ist jeweils in **a)** 1092 K **b)** 1425 K **c)** 1562 K.

Die räumliche und zeitliche Entwicklung von  $\varepsilon_c(z, t)$  wurde als Konturliniendarstellung in Abb. 5.13.a, b und c. dargestellt wurde. In Abb. 5.13 wurde die Ausbreitung der En-

ergiedichte in der Schicht für  $F= 120, 150$  und  $162 \text{ mJ cm}^{-2}$  berechnet. Die schwarzen Linien in der Abb. 5.13 zeigen die Grenze zwischen Bereichen, deren Energiedichte unterhalb und oberhalb von  $\varepsilon_c(z, t)$  sind. Für diese Darstellung wurde der  $\varepsilon_c(z, t)$ -Wert für  $\beta=10 \text{ cm GW}^{-1}$ ,  $2.16 \text{ kJ cm}^{-3}$  aus der Tabelle 5.2 benutzt.

Abb. 5.13.a zeigt bei einer Fluenz leicht oberhalb  $F_{th}$  in wie weit der Kristallisationsfront in der Tiefe der Schicht ausbreitet. Die temporale Verlauf des Kristallisationsfronts zeigt den Fortschritt bis etwa 1 ns. Die gestrichelte Linie zeigt die maximale Kristallisationstiefe im Bezug zur Wärmediffusion.

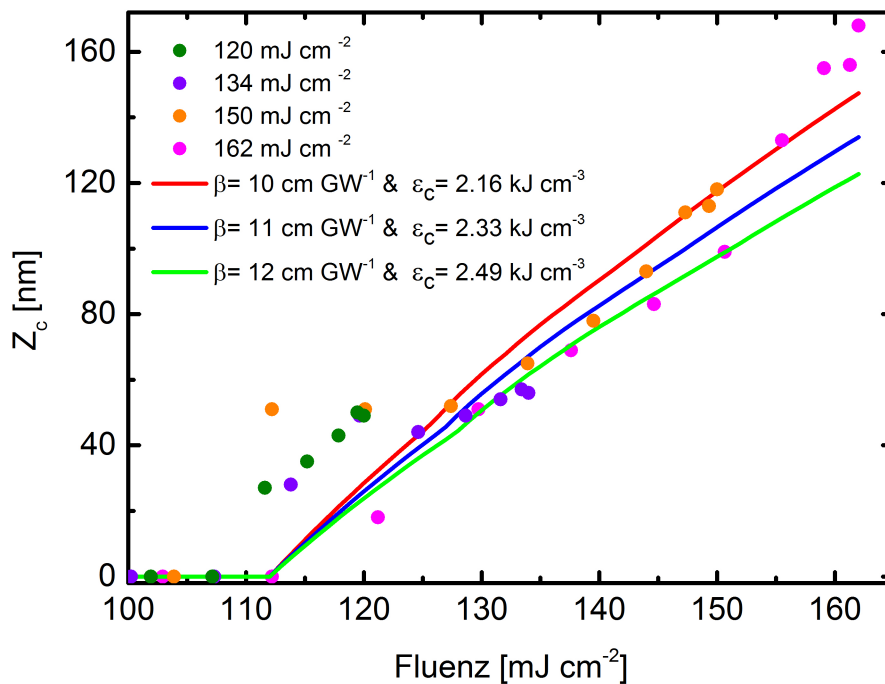
Abb. 5.13.b zeigt diese Ausbreitung für  $F= 150 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Hier ist eine signifikante Kristallisationstiefe um 110 nm zu erkennen, welche sich bis 4 ns um etwa 8% erweitert. Diese Entwicklung beträgt für  $F= 162 \text{ mJ cm}^{-2}$  in Abb. 5.13.c um etwa 10%. Es ist erkennbar, dass die Wärmediffusion in diesem Energiebereich keinen signifikanten Einfluss auf die Erweiterung des Kristallisationsfronts hat.

## 5.5.2 Berechnung der Tiefe der Kristallisation und Bestimmung von $\beta$

Durch die Simulation der Verteilung der Energiedichte ist es möglich, die Tiefe der kristallisierten Schicht zu berechnen. Die Zunahme des kristallinen Bereiches ist als Funktion der Fluenz für verschiedene  $\beta$ -Werte in Abb 5.14 dargestellt. In dieser Darstellung wurde die Zunahme der kristallinen Schicht nach der Puls-Material Wechselwirkung berechnet.

Abb. 5.14 beinhaltet die berechnete kristallisierte Schichtdicke basierend auf  $X_c^{473}$ - und  $X_c^{633}$ -Werten von bestrahlten Stellen mit  $F_{peak}= 120, 134, 150$  und  $162 \text{ mJ cm}^{-2}$ , welche aus Abb. 5.3 bekannt sind. Aus Gründen der Ungenauigkeit der  $X_c^{473}$ - und  $X_c^{633}$ -Werte, besonders für die bestrahlten Stellen mit  $F_{peak}= 120, 134$  und  $150 \text{ mJ cm}^{-2}$  bei einer Schwellfluenz von  $112 \text{ mJ cm}^{-2}$ , ist die Bestimmung der Schichtdicke ebenso mit Unsicherheiten behaftet. Daher weicht die berechnete Schichtdicke (grüne, violette und orange Punkte) im Bereich der Schwellfluenz zum Teil vom generellen Trend ab. Jedoch zeigt die Zunahme der kristallisierten Schicht mit der Fluenerhöhung bei allen Messungen einen einheitlichen Trend.

Es wurden durch die Anpassung des Kristallisationsmodells, basierend auf der nichtlinearen Absorption und dem Anstieg der Dicke der kristallinen Schicht die Werte für  $\beta$  bestimmt. In Abb. 5.14 sind drei  $\beta$ -Werte mit dem jeweiligen Anstieg für die kristalline Schicht dargestellt.



**Abbildung 5.14:** Die berechnete Dicke des kristallisierten Bereichs berechnet durch das Zwei-Schicht-Modell (erster Ansatz, die Datenpunkte) mit dem Vergleich zum Kristallisationsmodell Gl. 5.11 und Gl. 5.12 basierend auf der nichtlinearen Absorption (die Linien). Die Werte für die kristalline Schichtdicke sind für  $F_{peak} = 120, 134, 150$  und  $162 \text{ mJ cm}^{-2}$  berechnet. Das Modell mit drei  $\beta$ -Werten von  $10, 11$  und  $12 \text{ cm GW}^{-1}$ , zeigt vergleichbare Zunahme der kristallinen Schichtdicke als Funktion der Fluenz.

Der Vergleich mit der ausgewerteten Dicke der kristallisierten Schicht durch das Zwei-Schicht-Modell zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Simulation des Kristallisationsprozesses durch Zwei-Photon-Absorption, berechnet mit  $\beta$  zwischen  $10$  und  $12 \text{ cm GW}^{-1}$ . In diesem Fall liegt der Wert von  $\epsilon_c$  jeweils zwischen  $2.16$  und  $2.49 \text{ kJ cm}^{-3}$ . Die Oberflächentemperatur bei  $t = 0 \text{ ns}$  für  $F = 162 \text{ mJ cm}^{-2}$  befindet sich zwischen  $1562$  und  $1742 \text{ K}$ .

In der Literatur wurden bisher keine experimentellen Angaben für den  $\beta$ -Wert bei  $790 \text{ nm}$  für a-Si:H gemacht. Der hier ermittelte  $\beta$ -Wert liegt allerdings nah an den theoretischen Berechnungen von Korfiatis et al. [134]. Laut deren Angabe liegt  $\beta$  bei  $9 \text{ cm GW}^{-1}$ . Die Einschätzung von Sjodin et al. [135] liegt bei  $10 \text{ cm GW}^{-1}$ , welche durch Interpolation aus experimentellen Werten oberhalb und unterhalb von  $800 \text{ nm}$  berechnet wurde. Weiterhin wurde  $\beta$  laut Sabbah & Riffe [136] gleich  $6.8 \text{ cm GW}^{-1}$  abgeschätzt.

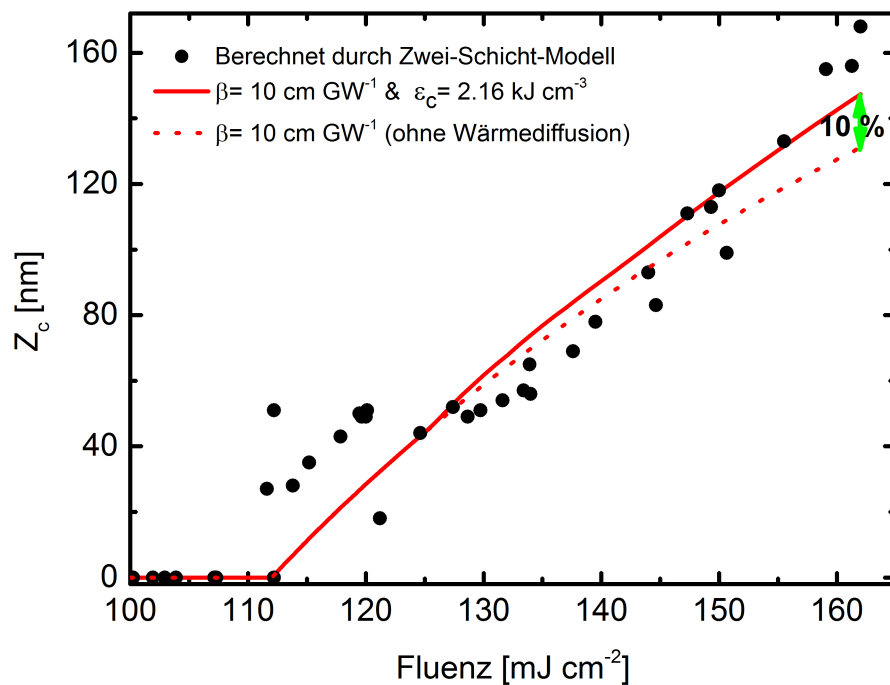
Ein Vergleich zu thermischem Annealing (Tempern), als alternativer Kristallisationsmethode, zeigt, dass ähnliche a-Si:H Proben bei einer Ofentemperatur von ca.  $600 \text{ }^\circ\text{C} \approx 873 \text{ K}$  kristallisieren [137]. Dies entspricht einer äquivalenten kritischen Energiedich-

te,  $\epsilon_c$  von ca.  $0.8 \text{ kJ cm}^{-3}$ , und liegt damit in der Größenordnung der berechneten Werte für  $\beta$  zwischen  $2$  und  $12 \text{ cm GW}^{-1}$ . Thermisches Annealing durch Tempern führt zu einer vollständigen Schichtkristallisation, weil die gesamte Schicht erhitzt wird. Im Gegensatz dazu ermöglicht die nichtlineare Absorption eine wohldefinierte Energiedeponierung in einer bestimmten Tiefe der Schicht. Ein vergleichbarer Wert für  $\epsilon_c$  aus Annealing und den hier gezeigten Experimenten und Simulationen legt die Vermutung nah, dass fs-Laserkristallisation in diesem Fall zum großen Teil eine Folge von thermischen Prozessen ist. Jedoch liegt  $\epsilon_c$  für fs-Laserkristallisation um etwa dreifache Wert von Tempern. Dieser Unterschied liegt daran, dass die Kristallisation durch Tempern nach mehreren Stunden durch feste Phasenumwandlung entsteht, während bei fs-Laserkristallisation a-Si:H thermisch innerhalb  $1 \text{ ps}$  geschmolzen wird und die kristalline Schicht nach  $1 \text{ ns}$  durch Erstarrung entsteht.

### 5.5.3 Einfluss der Wärmediffusion

Dieser Effekt ist in Abb. 5.15 im Zusammenhang mit der Erhöhung der Dicke der kristallinen Schicht dargestellt. Ähnlich zu Abb. 5.14 zeigt die durchgezogene rote Linie in Abb. 5.15 die berechnete kristalline Schichtdicke mit  $\beta=10 \text{ cm GW}^{-1}$  und den Einbezug der Wärmediffusion. Diese Werte sind noch mal ohne Wärmediffusion berechnet (die gestrichelte rote Linie).

Aus dem Vergleich zwischen beiden Linien ist zu sehen, dass die Kristallisation durch die Bestrahlung unter  $F=162 \text{ mJ cm}^{-2}$  durch die Wärmediffusion sich nur um  $10 \%$  erhöht. Diese Erweiterung ist bei  $F=150 \text{ mJ cm}^{-2}$  sogar geringer. Abb. 5.15 zeigt weiterhin, dass bei den Fluenzen  $\leq 125 \text{ mJ cm}^{-2}$  keine signifikante Differenz zwischen der berechneten Schichtdicke mit und ohne Einbezug der Wärmediffusion gibt. Die mögliche Erklärung dafür ist, dass die Kristallisation bis etwa  $125 \text{ mJ cm}^{-2}$  schneller als die Diffusion der Wärme in der Schicht stattfindet. Für die Fluenzen  $>125 \text{ mJ cm}^{-2}$  ist die Diffusionslänge der Wärme größer als die Kristallisationsdicke, welche auch aus Abb. 5.13 bekannt ist. Somit kann auch der leichte Knick bei der Linie von Schichtdicke berechnet mit Wärmediffusion begründet werden.



**Abbildung 5.15:** Die Erweiterung der Kristallisation durch die zeitliche Entwicklung kann nur bei größeren Fluenzen von Bedeutung sein. Bei  $F_{peak} = 162 \text{ mJ cm}^{-2}$  beträgt diese Erweiterung etwa 10%. Die Ausbreitung der kristallisierten Domäne in der Schicht ist bei der Fluenz von  $150 \text{ mJ cm}^{-2}$  kleiner als 10%. Bei der Fluenz  $120 \text{ mJ cm}^{-2}$  ist sogar keine Ausbreitung der kristallinen Schicht durch Wärmediffusion zu erkennen.

## 5.6 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Die Ergebnisse dieses Kapitels können in vier Punkten zusammengefasst werden:

1. Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie mit zwei Wellenlängen, 473 und 633 nm und deren Kristallisationsprofil wurde ein **Zwei-Schicht-Modell** entwickelt, welches die Bestimmung der Dicke des kristallisierten Bereichs ermöglicht.
2. Durch die Simulation mit dem **Zwei-Photon-Absorptionsmodell** wurde die Absorption des 30 fs Laserpulses bei  $\lambda=790$  nm studiert, welche zu einer Teilkristallisation der a-Si:H Schicht führen kann.
3. Der Vergleich zwischen der Dicke der kristallisierten Schicht und dem Absorptionsmodell führt zu einer Abschätzung des Zwei-Photon-Absorptionskoeffizienten,  $\beta$ , um ca.  $10 \text{ cm GW}^{-1}$  für a-Si:H für  $\lambda=790$  nm.
4. Des Weiteren wurde der Effekt der Ausbreitung der Wärme durch Diffusion und dessen Einfluss auf die Erweiterung der Kristallisation von a-Si:H studiert. Dieses Phänomen kann die Kristallisationstiefe, nach der Absorption eines fs-Laserpulses mit einer Peak-Fluenz von  $162 \text{ mJ cm}^{-2}$  mit  $\beta=10 \text{ cm GW}^{-1}$ , etwa 10 % erhöhen und kann als ein Effekt zweiter Ordnung zugeordnet werden.

Die Bestimmung des Zwei-Photon-Absorptionskoeffizienten durch die Simulation des Absorptionsprozesses und dadurch entstandene Kristallisation korreliert mit bisherigen Literaturangaben, die ebenso aus numerischen Modellen resultieren. Allerdings sind für die experimentelle Feststellung des Zwei-Photon-Absorptionskoeffizienten weitere Untersuchungen wie Z-Scan Messung [75, 138] notwendig.

Die aus den Experimenten in Kombination mit den Simulationen ermittelte kritische Energiedichte für die Kristallisation liegt bei etwa dreifache Literaturangaben zu thermischen Annealing Versuchen. Dies deutet darauf hin, dass der fs-Laser Kristallisationsprozess durch thermische Prozesse dominiert wird aber durch der Erstarrung der geschmolzene Phase entsteht. Die fs-Laser Behandlung bietet gegenüber anderen Methoden den großen Vorteil einer kontrollierbaren, oberflächennahen Schichtmodifikation.



# Kapitel 6

## Ergebnisse II: Rolle des Wasserstoffs, erhöhter Lichteinfall und Doppelpuls-Bestrahlung

### 6.1 Einführung

Durch eine systematische Untersuchung der fs Laser Modifikation von a-Si:H Schichten mit unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen und Pulsenergien wurden mehrere Etappen der Materialveränderung beobachtet. **Unterhalb der Ablationsschwelle** sind die Materialänderungen in Form von **Modifikation der optischen Eigenschaften**, **Si-H Dissoziation** und **Kristallisation** die verschiedenen Aspekte dieser Studie. **Oberhalb der Ablationsschwelle** führen sowohl der **partielle Materialabtrag** als auch die unterschiedliche **Rauigkeit** der Schichtoberfläche zu interessanten Phänomenen. Insbesondere die **Erhöhung der Lichteinkopplung** durch die mehrfach Streuung des Lichtes in rauen Strukturen an der Schichtoberfläche ist ein interessanter Aspekt.

Die spektrale Interferometrie an fs-lasertexturierten Stellen, durchgeführt von Dominik Differt, zeigt eine kohärente, langlebige Lokalisierung der photonischen Moden innerhalb der fs-lasertexturierten Schicht. Die Rekonstruktion der zeitaufgelösten Feldstärke des Streulichtes in Korrelation mit dem Referenzlicht zeigt, dass in der fs - lasertexturierten Absorberschicht die mehrfache Reflektion und Streuung eine erhöhte optische Weglänge verursachen. Diese Phänomene spielen die zentrale Rolle in der Erhöhung der Absorption des Lichtes in einer fs-lasertexturierter Absorberschicht.

Ferner wird im diesen Kapitel eine Vergleichsstudie über die a-Si:H Schicht Behandlung mit einer zweifach fs-Laserpulsbestrahlung leicht unterhalb der Ablationsschwelle und Einzelpulsbehandlung durchgeführt.



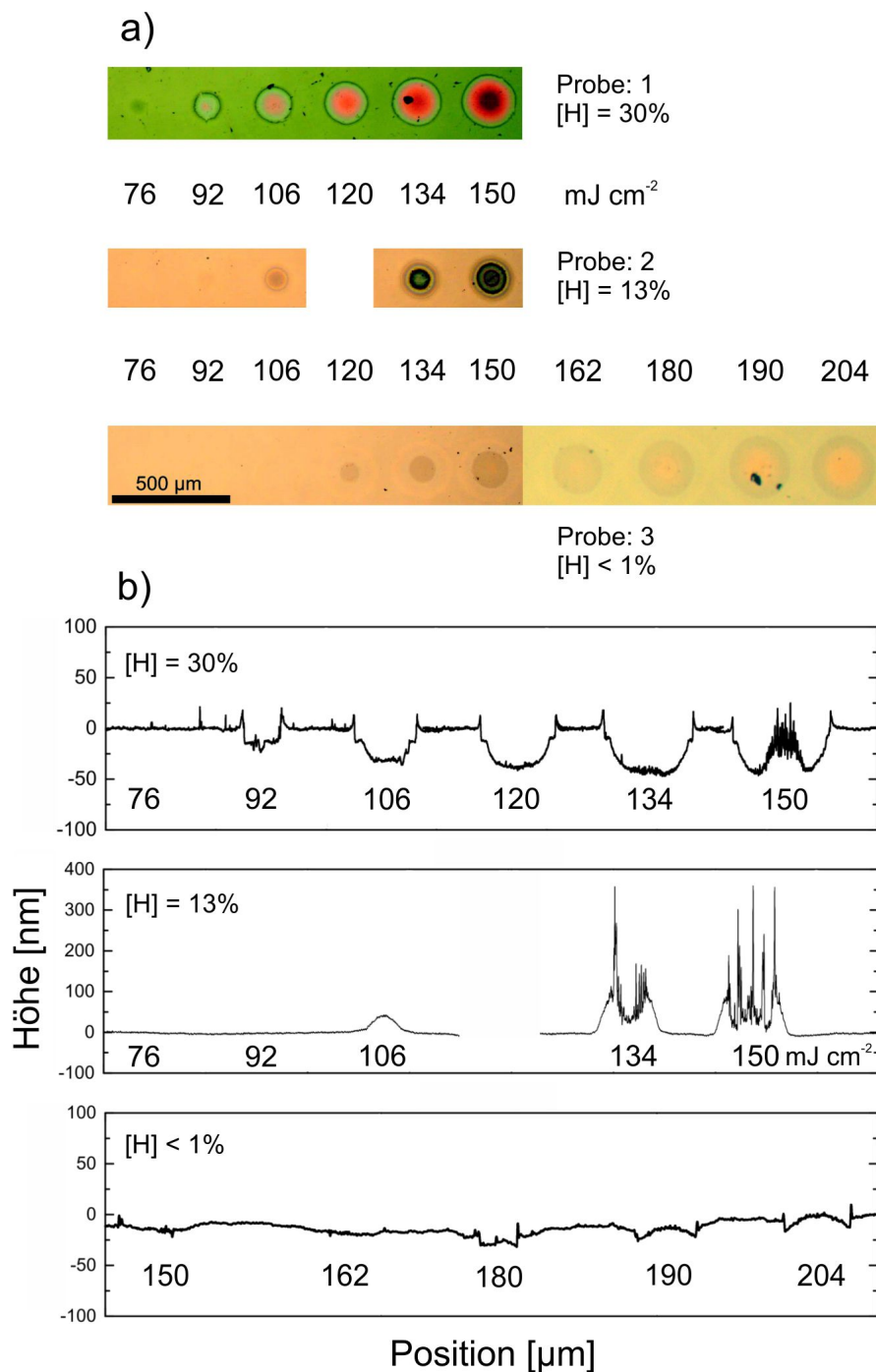
## 6.2 Einfluss des Wasserstoffs auf den Modifikationsprozess

Alle Proben wurden mit 30 fs Einzelpulsen mit Pulsenergien zwischen 11 und 160  $\mu\text{J}$  bestrahlt. Da die  $e^{-2}$ -Länge des Fokaldurchmessers in diesem Experiment wie im Kapitel 3 auch 420  $\mu\text{m}$  betrug, korrelierten die jeweiligen Pulsenergien mit Peak-Fluenzen zwischen 16 und 230  $\text{mJ cm}^{-2}$ .

Abb. 6.1.a beinhaltet die Auflichtmikroskop-Aufnahmen der Proben 1, 2 und 3 (siehe Tabelle 4.1) während Abb. 6.1.b dazugehörige Profilometrie-Aufnahmen von den bestrahlten Stellen zeigt. Probe 1 mit 30% Wasserstoffkonzentration, zeigt bei 76  $\text{mJ cm}^{-2}$  einen leicht dunklen Bereich. Bei dieser Fluenz hat aber noch kein Materialabtrag stattgefunden. Bei der bestrahlten Stelle mit 92  $\text{mJ cm}^{-2}$  hat bereits die Ablation begonnen, wobei der Materialabtrag nur zum Teil stattfindet. Abb. 6.1.b zeigt, dass die Tiefe des Kraters bei dieser Fluenz weniger als 20 nm beträgt. Mit Zunahme der Fluenz bis 134  $\text{mJ cm}^{-2}$ , steigt die Tiefe des Kraters bis etwa 50 nm. Es ist zu erwähnen, dass bei der Mikroskopaufnahme von dieser Stelle ein dunkler Punkt innerhalb des Kraters zu sehen ist, welche sich nicht um eine Oberflächenstruktur entstanden durch Ablation handelt sondern um ein Staubkorn. Bei der bestrahlten Stelle mit 150  $\text{mJ cm}^{-2}$  findet nicht nur der Materialabtrag statt, sondern zusätzlich bildet das Material eine sehr raue Struktur im Zentrum des Kraters. Auflichtmikroskop-Aufnahmen von dieser Stelle zeigen einen dunklen Bereich, der mit dieser rauhen Stelle korreliert.

Bei der Probe 2, welche eine Wasserstoffkonzentration von 13% beinhaltet, ist die Modifikation ab 92  $\text{mJ cm}^{-2}$  in Form einer Farbveränderung sichtbar, das Oberflächenprofil bleibt hier allerdings unverändert. Mit der Erhöhung der Fluenz auf 106  $\text{mJ cm}^{-2}$  ist eine Aufwölbung der Schicht um 50 nm zu erkennen. Obwohl diese Aufwölbung auf eine Profiländerung hinweist, hat aber noch keine Ablation stattgefunden. Wie in der Auflichtmikroskop- und Profilometrie- Aufnahmen zu sehen ist, setzt ab 134  $\text{mJ cm}^{-2}$  die Ablation ein. Es bildet sich eine sehr raue Struktur mit Strukturhöhen von bis zu 350 nm aus. Diese Stelle korreliert mit einem deutlich dunkleren Bereich im Mikroskopbild. Ein ähnliches Bild zeigt sich bei der bestrahlten Stelle mit 150  $\text{mJ cm}^{-2}$ .

Bei der Probe 3 ( $[\text{H}] < 1\%$ ), welche im Kapitel 5 bereits diskutiert wurde, erscheinen die sichtbaren Veränderungen erst bei 120  $\text{mJ cm}^{-2}$ , wobei zusätzlich ein heller Ring um den dunklen, inneren Kreis zu erkennen ist. Dies ist ein Hinweis auf Materialveränderung bereits unterhalb von 120  $\text{mJ cm}^{-2}$ . Auf Grund eines niedrigen Kontrastes bei der Auflichtmikroskopie, sind weitere Charakterisierungsmethoden wie Ellipsometrie, Raman-Spektroskopie und SEM erforderlich, um diese Effekte zu untersuchen.



**Abbildung 6.1:** a) Die Auflichtmikroskop-Aufnahmen von den a-Si:H Proben mit einer Wasserstoffkonzentration von [H]= 30% , 13% und <1%, jeweils bestrahlt mit Einzelpulsen mit einer Fluenz zwischen 76 und 204  $\text{mJ cm}^{-2}$ . Dabei sind sichtbare Materialveränderungen sowohl unterhalb, als auch oberhalb der Ablationsschwelle zu beobachten. Die Profilometrie-Aufnahmen der bestrahlten Proben sind in b) dargestellt. Die Form des Materialabtrags und die Schwellfluenz der Ablation werden von der Wasserstoffkonzentration der Probe stark beeinflusst. Dabei sind die Ablationsschwellen für die Proben 1, 2 und 3 jeweils 80, 120 und 166  $\text{mJ cm}^{-2}$ . Auch unterhalb der Ablationsschwelle für die Probe 2 bei 106  $\text{mJ cm}^{-2}$  ist eine Aufwölbung der Oberfläche zu beobachten. Die Proben 1 und 3 zeigen dieses Verhalten jedoch nicht.

Die Profilaufnahme der behandelte Schicht mit  $180 \text{ mJ cm}^{-2}$  zeigt in diesem Fall erste Anzeichen von Materialabtrag mit einer Tiefe von etwa 10 nm. Mit der Erhöhung der Fluenz bleibt die Tiefe dieses ablatierten Kraters nahezu konstant. Der Durchmesser des Kraters nimmt allerdings bis zu Fluenzen von  $204 \text{ mJ cm}^{-2}$  kontinuierlich zu, in Kombination mit einer Aufwölbung in der Tiefe des Kraters.

Abb. 6.1 zeigt, dass die Wasserstoffkonzentration in der Schicht einen signifikanten Einfluss auf die Ablationsschwelle hat. Je höher die Wasserstoffkonzentration, desto geringer die Ablationsschwelle. So liegt die ermittelte Ablationsschwelle für Probe 1, 2 und 3 bei einer Fluenz von 80, 120 und  $166 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Weiterhin sind in Abb. 6.1.a und Abb. 6.1.b die unterschiedlichen Schichtprofile bei den ablatierten Stellen ein Hinweis auf den Einfluss der Wasserstoffkonzentration der Schicht auf den Ablationsprozess. Die entstandenen Modifikationen werden in diesem Abschnitt in zwei Kategorien, jeweils unterhalb und oberhalb der Ablationsschwelle dargestellt.

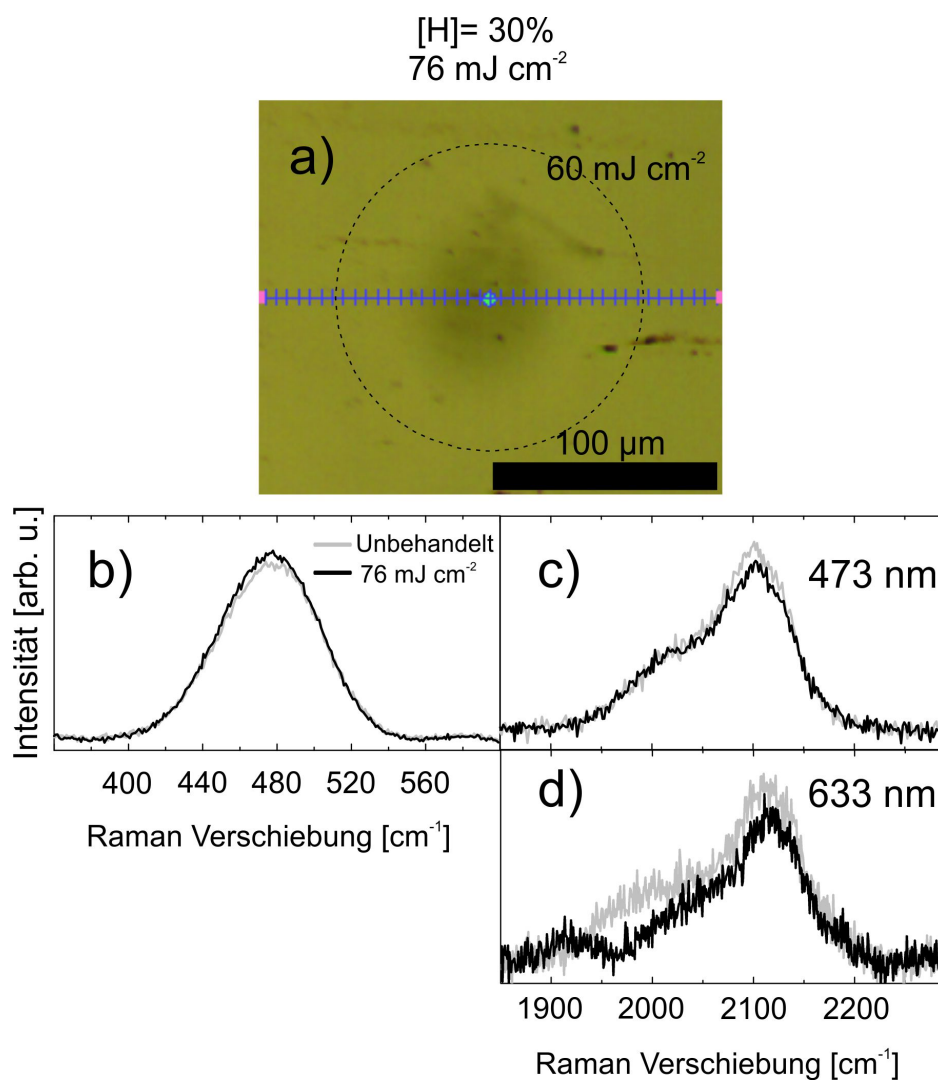
## 6.2.1 Schichtmodifikation unterhalb der Ablationsschwelle

### 6.2.1.1 Wasserstoffkonzentration: 30%

Eine Untersuchung der Modifikationsprozesse unterhalb der Ablationsschwelle ist für Probe 1 ([H]=30%) aufgrund der niedrigen Ablationsschwelle verursacht durch die hohe Wasserstoffkonzentration lediglich an einer bestrahlten Stelle mit  $F_{peak} = 76 \text{ mJ cm}^{-2}$  möglich. SEM Messungen sind bei dieser Probe leider nicht mit ausreichendem Kontrast möglich, da die geringe Leitfähigkeit dieser Probe (aufgrund der hohen Wasserstoffkonzentration) eine starke Aufladung der Probe zur Folge hat. Daher war die mikroskopische Betrachtung nur mit einer Auflichtmikroskop-Aufnahme möglich. Abb. 6.2.a zeigt die vergrößerte Auflichtmikroskop-Aufnahme dieser Stelle. Zusätzlich ist in dieser Abbildung durch eine gestrichelte Linie der Bereich gekennzeichnet, der mit einer lokalen Fluenz von  $60 \text{ mJ cm}^{-2}$  bestrahlt wurde. Im Zentrum des Spots befindet sich ein dunkles Gebiet, das einer Fluenz zwischen  $70$  und  $76 \text{ mJ cm}^{-2}$  ausgesetzt war. Abb 6.2.b und Abb. 6.2.c zeigen den Vergleich zwischen Raman-Spektren (mit  $473 \text{ nm}$  Anregungslicht) aufgenommen an einem unbehandelten Bereich (graue Linie) und behandelt mit  $76 \text{ mJ cm}^{-2}$  im Zentrum des Spots (schwarze Linie). In Abb.6.2.b zeigen beide Spektren keinen kristallinen Peak bei  $520 \text{ cm}^{-1}$  daher ist eine Kristallisation bis  $76 \text{ mJ cm}^{-2}$  für diese Wasserstoffkonzentration ausgeschlossen.

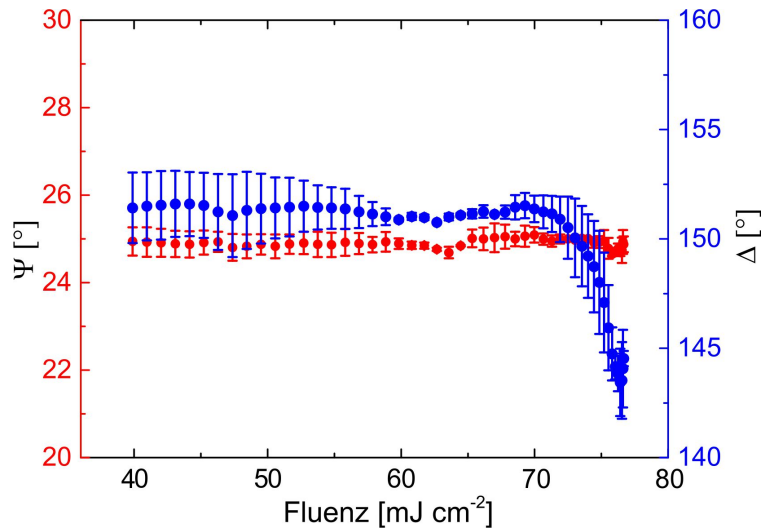
In Abb. 6.2.c sind zwei Peaks jeweils bei  $2000$  und  $2100 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Der größerer Peak bei  $2100 \text{ cm}^{-1}$  ist ein Hinweis auf eine Schwingungsmode für  $\text{SiH}_2$  Moleküle, oder eine Ansammlung der  $\text{SiH}$  Moleküle in Hohlräumen (Voids), während der Peak bei  $2000 \text{ cm}^{-1}$  ein Indiz für die Si-H Schwingungsmode in der amorphen Struktur

ist. Auch hier zeigen die Raman-Spektren keine signifikanten Änderung bei den Peak-Amplituden sowohl bei 2000 als auch bei 2100  $\text{cm}^{-1}$ . In der Abb. 6.2.d ist eine leichte Intensitätsabnahme bei 2000 und 2100  $\text{cm}^{-1}$  bei der Anregungswellenlänge von 633 nm zu sehen. Besonders bei dem Bereich zwischen 1950 und 2150  $\text{cm}^{-1}$  ist die Abnahme stärker, obwohl keine Dissoziation stattgefunden hat. Der Grund dafür liegt bei stark schwankender Intensität bei diesem Bereich, welche die Subtraktion des charakteristischen Peaks vom Untergrundsignals erschwert.



**Abbildung 6.2:** a) Die Auflichtmikroskop-Aufnahme der bestrahlten Stelle von Probe 1 mit  $F_{peak}=76 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Zusätzlich für die Orientierung, ist die Fluenz-Isolinie mit  $60 \text{ mJ cm}^{-2}$  in der Abbildung dargestellt. In der Mitte des Spots weist der dunkle Bereich auf eine leichte Änderung hin. b) und c) Raman-Spektren, aufgenommen mit dem Anregungslicht  $\lambda=473 \text{ nm}$  im unbehandelten Bereich (graue Linie) und im bestrahlten Bereich im Zentrum des Spots mit  $76 \text{ mJ cm}^{-2}$  (schwarze Linie). Analog zu c) sind die Raman-Spektren, aufgenommen mit dem Anregungslicht  $\lambda=633 \text{ nm}$  in d) dargestellt.

In Abb. 6.3 sind die Ellipsometrie-Aufnahmen der gleichen Stellen dargestellt, mit den Werten von  $\Delta$  und  $\Psi$  als Funktion der Fluenz. Da die Werte von  $\Delta$  und  $\Psi$  durch einen Linescan entlang der bestrahlten Stelle (wie in Abb. 6.2.a) aufgenommen sind, sind hier die Mittelwerte von beiden Hälften des Linescans mit der Standardabweichung (Fehlerbalken) dargestellt. Von etwa 70 bis 76  $\text{mJ cm}^{-2}$  zeigt  $\Delta$  eine Abnahme um  $10^\circ$  während die Werte von  $\Psi$  bei einem fast konstanten Wert von  $25^\circ$  bleibt.



**Abbildung 6.3:** Ellipsometrie-Aufnahme von der bestrahlten Stelle mit  $F_{peak}=76 \text{ mJ cm}^{-2}$ .  $\Delta$  und  $\Psi$ -Werte wurden entlang des Spots aufgenommen und deren Durchschnittswert mit der Standardabweichung (die Fehlerbalken) als Funktionen von der lokalen Fluenz dargestellt (für die Darstellungsmethode siehe Abschnitt: 4.2.2.1).

Die Änderung von  $\Delta$  zeigt eine Korrelation mit der Farbveränderung in der Auflichtmikroskop - Aufnahme im gleichen Fluenzintervall.

Da bereits bei  $80 \text{ mJ cm}^{-2}$  das Material abgetragen wird, wurde bei dieser Probe keine Kristallisation vor der Ablation beobachtet. Man kann im diesem Fall von explosiver Ablation durch die starke Freisetzung von  $\text{H}_2$  Molekülen aus der Schicht sprechen. Basierend auf diesen Ergebnissen bietet a-Si:H mit einer solch hohen Wasserstoffkonzentration nur ein sehr enges Fenster für die Material-Modifikation unterhalb der Ablationsschwelle.

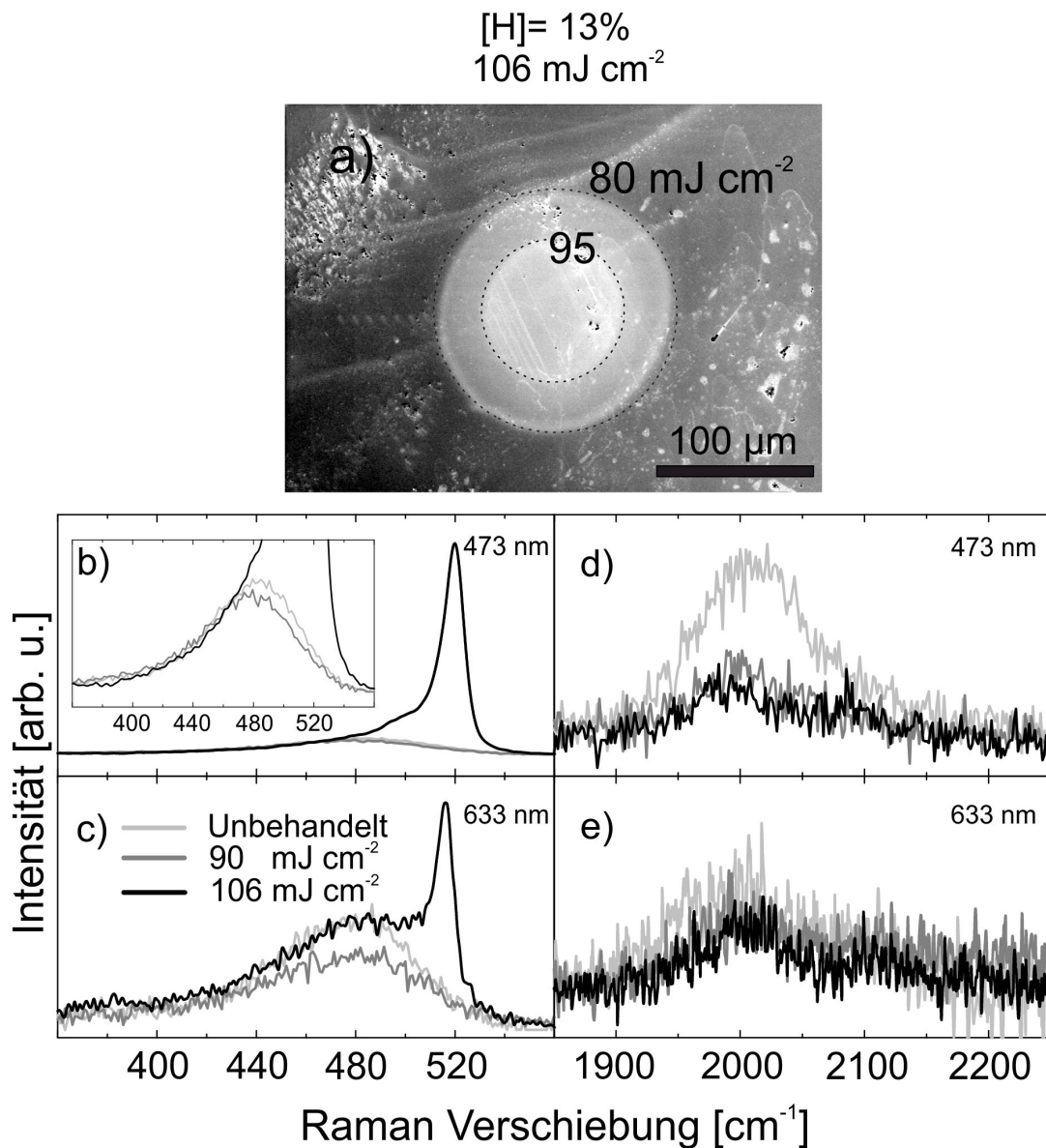
### 6.2.1.2 Wasserstoffkonzentration: 13%

Bei der Probe 2 mit  $[H]= 13\%$  wurde die Modifikation unterhalb der Ablationsschwelle,  $\leq 120 \text{ mJ cm}^{-2}$  beobachtet (wie in Abb 6.1 dargestellt ist). In diesem Fall wurde die bestrahlte Stelle mit der Peak-Fluenz von  $106 \text{ mJ cm}^{-2}$  für die Untersuchungen ausgewählt, weil diese Stelle direkt unterhalb des ablativen Regimes liegt und sich für eine vollständige Untersuchungen mit sämtlichen Charakterisierungsmethoden eignet.

Abb. 6.4.a zeigt die SEM-Aufnahme dieser Stelle mit zusätzlichen Fluenz-Isolinien. Eine klare Helligkeitsveränderung ist ab etwa  $80 \text{ mJ cm}^{-2}$  zu erkennen. Auch bei  $95 \text{ mJ cm}^{-2}$  ist ein zweiter Kreis als nächste Phase der Modifikation ersichtlich. Allerdings zeigt diese Helligkeitsveränderung einen homogenen Verlauf bis  $106 \text{ mJ cm}^{-2}$  in der Mitte des Spots. Abb. 6.4.b bis 6.4.e zeigen jeweils die Raman-Spektren dieser unterschiedlichen Bereiche, aufgenommen mit  $473 \text{ nm}$  und  $633 \text{ nm}$  Anregungswellenlänge von  $360$  bis  $560 \text{ cm}^{-1}$  und von  $1800$  bis  $2300 \text{ cm}^{-1}$ . Dabei sind die Spektren des unbehandelten Bereichs als hellgraue Kurven dargestellt, während die Spektren der behandelten Probenstellen als dunkelgraue ( $90 \text{ mJ cm}^{-2}$ ) und schwarze Linien ( $106 \text{ mJ cm}^{-2}$ ) dargestellt sind. Alle diese Spektren sind nach Abzug des Untergrunds durch eine polynomiale Anpassung zweiter Ordnung dargestellt.

In Abb. 6.4.b (Raman Messung bei  $473 \text{ nm}$ ) ist zu erkennen, dass sich die Spektren der unbehandelten und behandelten Probenstellen hauptsächlich am kristallinen Peak bei  $520 \text{ cm}^{-1}$  unterscheiden. Je höher die Fluenz, desto stärker ausgeprägt ist dieser Peak und desto höher ist damit die Kristallinität. Darüberhinaus zeigt das Inset-Diagramm als Vergrößerung eine leichte Abnahme des amorphen Peaks bei  $480 \text{ cm}^{-1}$  für die Probenstelle mit  $90 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Dieser Effekt ist auch in Abb. 6.4.c (Raman Messung bei  $633 \text{ nm}$ ) zu sehen. Abb. 6.4.d stellt für die oben genannten Fluenzen die Amplitude der Si-H Streckschwingungsmode dar (bei  $473 \text{ nm}$ ). Ein Vergleich zwischen den Spektren der unbehandelten und und behandelten Stellen zeigt, dass die Peaks der Si-H Schwingungsmoden eine signifikante Abnahme besonders bei  $2000 \text{ cm}^{-1}$  zeigen. Dieser Effekt ist auch bei Abb. 6.4.e trotz geringeren Signal-Rausch-Verhältnisses erkennbar.

Diese qualitative Beobachtung sind ein Hinweis darauf, dass Si-H Bindungen durch die Bestrahlung mit  $F= 90 \text{ mJ cm}^{-2}$  noch dissoziieren und Wasserstoffatome durch die Brechung der Si-H Bindungen in der Schicht mobilisiert werden. Dieser Effekt entsteht vor der Kristallisation der Schicht. Ab Fluenzen oberhalb von  $95 \text{ mJ cm}^{-2}$  ist der kristalline Peak sichtbar (siehe Abb. 6.5.e). Die Raman-Signale mit  $473 \text{ nm}$  Anregungswellenlänge zeigen sowohl bei der Abnahme der Peaks der Streckschwingungsmode der Si-H Bindungen als auch bei der Zunahme des kristallinen Peaks bei  $520 \text{ cm}^{-1}$  eine größere Differenz als bei der Anregung mit  $633 \text{ nm}$ .



**Abbildung 6.4:** a) Probe 2: Die SEM-Aufnahme der behandelten Stelle mit  $F_{peak}=106 \text{ mJ cm}^{-2}$  mit der Aufzeichnung der lokalen Fluenzwerte. Ab etwa  $80 \text{ mJ cm}^{-2}$  beginnt die erste Farbveränderung und bei  $95 \text{ mJ cm}^{-2}$  die zweite Phase der Modifikation. Wellenlängenabhängige Raman-Spektren, mit  $473 \text{ nm}$  in **b)** und **d)** und mit  $633 \text{ nm}$  **c)** und **e)** sind jeweils für die unbehandelten und lokalen Fluenzen von  $90$  und  $106 \text{ mJ cm}^{-2}$  dargestellt. **b)** und **c)** zeigen die Zunahme des kristallinen Peaks (bei  $520 \text{ cm}^{-1}$ ) mit der Erhöhung der Fluenz. **d)** und **e)** zeigen die Fluenzabhängigkeit der Si-H Schwingungsmoden bei  $2000$  und  $2100 \text{ cm}^{-1}$ .

Dies ist eine Evidenz für eine oberflächennahe Modifikation. Abb. 6.5 stellt eine Zusammenstellung verschiedener Charakterisierungsmethoden dar. In dieser Darstellung sind die Aufnahmen von SEM, Auflichtmikroskopie, Profilometrie und die ausgewerteten Raman-Spektren in Form von normierter Raman-Ausbeute, RA der Schwingungsmode der Si-H Bindung zwischen  $1900$  und  $2200\text{ cm}^{-1}$  (siehe Gl. 4.13) und die ortsaufgelöste Raman-Kristallinität,  $X_c$  (siehe Gl. 4.12) entlang des Spots zu sehen. Die senkrechten Linien sollen die Korrelation zwischen den Ergebnissen der unterschiedlichen Messungen (SEM, Auflicht-Mikroskop, Profilometrie und Raman) hervorheben. In Abb. 6.5.a (SEM) korreliert der helle Kreis zwischen  $80$  und  $95\text{ mJ cm}^{-2}$  (Position:  $50\text{ }\mu\text{m} \leq x \leq 75\text{ }\mu\text{m}$ ) mit einer sehr ähnlichen Struktur in Abb. 6.5.b (Auflicht Mikroskop). Abb. 6.5.c zeigt für diesen Bereich eine Aufwölbung um etwa  $10\text{-}15\text{ nm}$ .

In Abb. 6.5.d ab  $80\text{ mJ cm}^{-2}$  ( $\leq 75\text{ }\mu\text{m}$ ) ist eine Abnahme für  $RA^{473}$  und  $RA^{633}$  ersichtlich.  $RA^\lambda$  ist der Raman Signal (bei der Anregungswellenlänge  $\lambda$ ) einer behandelten Probenstelle normiert auf das Raman Signal einer unbehandelten Referenzstelle.  $RA^{473}$  nimmt in der Mitte des Spots um etwa  $80\%$  ab, während diese Abnahme für  $RA^{633}$  etwa  $50\%$  beträgt [139]. Diese Abnahme resultiert von der Dissoziation der Si-H Bindungen.

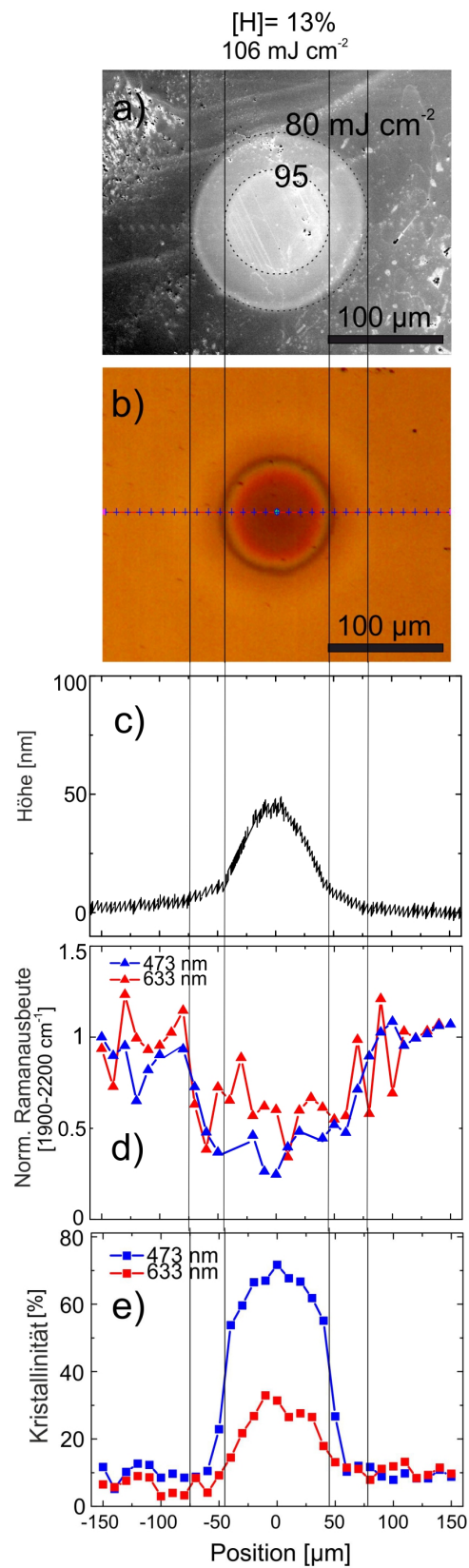
Wenn man den Beginn des Anstiegs von  $X_c^{473}$  und  $X_c^{633}$  ab  $95\text{ mJ cm}^{-2}$  ( $\leq 50\text{ }\mu\text{m}$ ) betrachtet, wird klar, dass ein Fluenzintervall von  $15\text{ mJ cm}^{-2}$  zwischen dem Abnahmebeginn von RA und dem Zunahmebeginn von  $X_c$  liegt.

Die Kristallinität steigt bis zum Zentrum des Spots ( $x=0\text{ }\mu\text{m}$ ,  $F=106\text{ mJ cm}^{-2}$ ) weiter an und  $X_c^{473}$  und  $X_c^{633}$  erreichen jeweils die Wert von  $75\%$  und  $30\%$ . Diese deutliche Differenz von  $X_c^{473}$  und  $X_c^{633}$  deutet auf eine Oberflächen nahe Kristallisation hin. [139].

Ab  $x=50\text{ }\mu\text{m}$  bis zum Zentrum zeigt die Profilometrie-Messung eine Schichtaufwölbung. Diese Aufwölbung korreliert mit der Farbveränderung und dem Anstieg der Kristallinität. Dies ist ein Indiz für die Änderung der optischen Konstanten der Schicht durch die Kristallisation an der Oberfläche der Schicht. Diese Aufwölbung steigt bis einer Höhe von  $50\text{ nm}$ .

Die oberflächennahe Modifikation wird durch TEM Aufnahmen des modifizierten Bereichs bestätigt. Wie in Abb. 6.6 zu sehen ist, wurde aus drei verschiedenen Bereichen der Probe Lamellen präpariert. Die Lamellen sind aus dem unbehandelten, dem behandelten Bereich zwischen  $80$  bis  $94\text{ mJ cm}^{-2}$  und dem Zentrum des Spots, mit  $F=106\text{ mJ cm}^{-2}$  hergestellt. Der schwarze Bereich der Aufnahme ist die Tantal-Beschichtung der Oberfläche, damit für die SEM Beobachtung während der Lamellenpräparation ein geeigneter Kontrast erreicht wird. Zusätzlich wurde die Stelle, die Lamellen herausgeschnitten werden, als Schutz mit Platin beschichtet (nicht in dieser Abbildung sichtbar), damit während der Abtragung der Lamelle die a-Si:H Schicht nicht verändert wird.



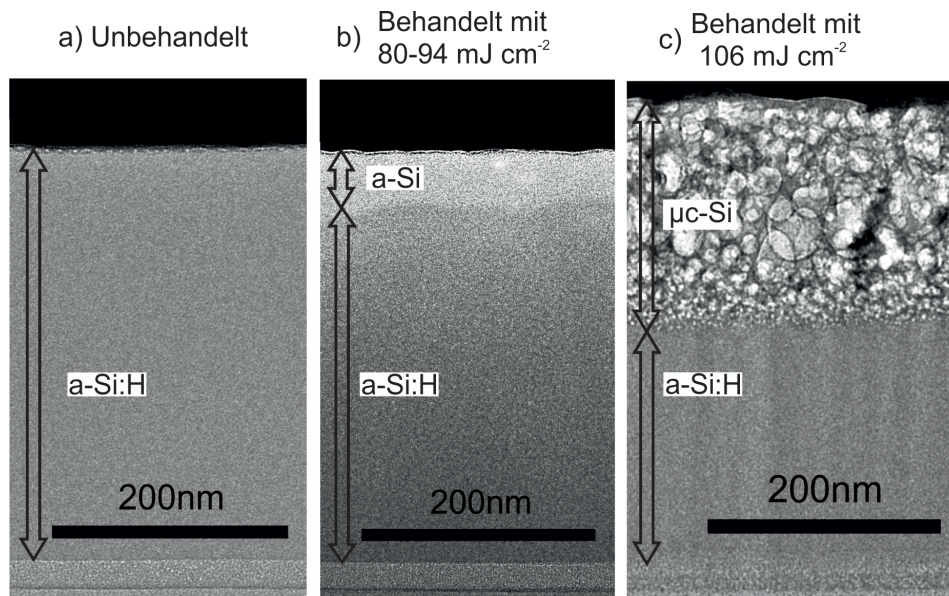


**Abbildung 6.5:** Die Zusammenstellung von **a)** SEM-Aufnahme, **b)** Auflichtmikroskop-Aufnahme, **c)** Profilometrie, **d)** normierte  $\text{RA}^{473}$  und  $\text{RA}^{633}$  und **e)**  $X_c^{473}$  und  $X_c^{633}$  jeweils als Funktionen von der Position. Die senkrechten Linien verbinden die lokalen Fluenz-Werte mit den optischen Veränderungen und den Werten von der Raman-Spektroskopie.

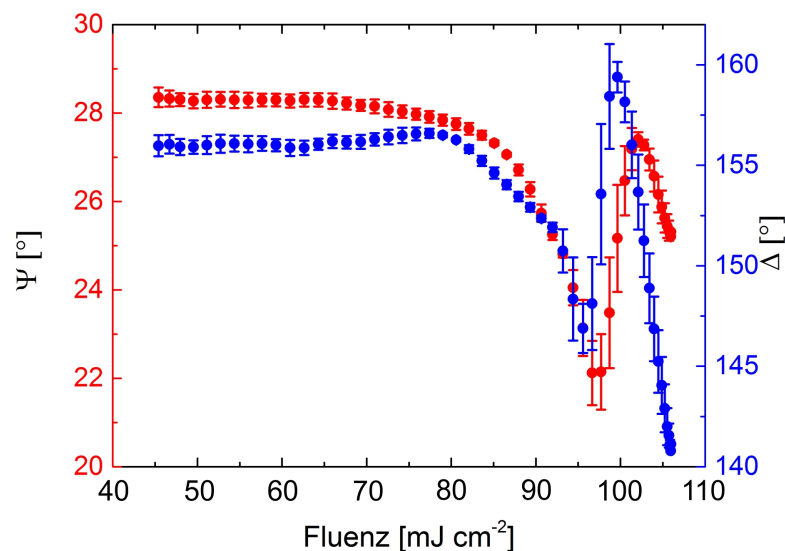
In dieser Abbildung beträgt die Dicke der unbehandelten a-Si:H Schicht 350 nm. Die unbehandelte a-Si:H Schicht zeigt einen homogenen und strukturlosen Bereich. Weiterhin ist in dieser Abbildung die Grenzfläche zum Quarz-Substrat zu erkennen. Durch die Bestrahlung mit einer Fluenz zwischen 80 bis 94  $\text{mJ cm}^{-2}$  wird eine Inhomogenität in der Schicht sichtbar. Die obere Hälfte zeigt einen veränderten Kontrast. Die Schicht wird mit Annäherung an die Oberfläche heller und zeigt einen lateral homogenen hellen Bereich mit einer Tiefe von etwa 50 nm unter der Grenzfläche zwischen Tantal und a-Si:H. Eine mögliche Erklärung für diese Aufhellung könnte die Dissoziation der Si-H Bindungen sein. In diesem Fluenzbereich hat sich noch keine Kristallisation ereignet.

In Abb. 6.6.c, bei der Bestrahlung der Schicht mit 106  $\text{mJ cm}^{-2}$  bleibt die untere Hälfte (etwa 200 nm) der Schicht unverändert. Der obere Bereich weist eine veränderte Struktur auf. Es sind große, runde Blasen zu erkennen, die sich mit dunklen (kristallinen) Bereichen abwechseln. In diesen großen Blasen mit einem Durchmesser bis zu ca. 50 nm kann sich der abgespaltene Wasserstoff als  $\text{H}_2$  ansammeln, da die Löslichkeit von H in kristallinem Silizium sehr gering ist und das Einsetzen der Kristallisation deutlich schneller als Diffusion und Effusion von Wasserstoff erfolgt, dehnt sich die Probe durch die Ausbildung der Blasen mit  $\text{H}_2$  aus. Somit liegt nahe, dass die Abnahme des Si-H Signals in Abb. 6.5.d nicht durch eine Reduzierung der Wasserstoffkonzentration im Festkörper sondern durch eine Abspaltung von H und Sammlung in den Blasen erklärt werden kann [140]. Besonders das Höhenprofil des kristallisierten Bereichs steigt um 50 nm an. In diesem Bereich ist die gesamte Schichtdicke ca. 400 nm.

Um die Änderung der optischen Eigenschaften an dieser Stelle zu untersuchen wurde eine Ellipsometrie-Aufnahme durchgeführt. In Abb. 6.7 sind die fluenzabhängigen Änderungen der Werte von  $\Delta$  und  $\Psi$  dargestellt. Zwischen 70 und 80  $\text{mJ cm}^{-2}$  beginnen die Variation der  $\Delta$  und  $\Psi$ -Werte. Bei den  $\Psi$ -Werten kommt es zu einer Abnahme bis etwa 96  $\text{mJ cm}^{-2}$  um  $7^\circ$ . Dieser Bereich liegt sehr nah an dem Fluenzintervall für Si-H Dissoziation und Austrag des Wasserstoffes. Ab 96 bis etwa 102  $\text{mJ cm}^{-2}$  zeigt der Verlauf eine Zunahme um  $6^\circ$  und danach bis 106  $\text{mJ cm}^{-2}$  noch eine Abnahme um  $2^\circ$ . Im Vergleich zu Abb.6.5.a kann man von einem homogenen Verlauf der  $\Psi$ -Werte ausgehen, aber die Dynamik des Verlaufs stimmt mehr mit der Auflichtmikroskop-Aufnahme in Abb. 6.5.b überein, welche eine ringförmige Struktur bei 95  $\text{mJ cm}^{-2}$  und danach einen Farbgradient bis zum Zentrum des Spots erklärt. Bei der Änderung der  $\Delta$ -Werte kann ein ähnlicher Verlauf erkannt werden, mit dem Unterschied, dass die Werte stärker variieren. Die Ergebnisse von Ellipsometrie bestätigen in diesem Fall die Änderung der optischen Eigenschaften in einer Korrelation mit der Si-H Dissoziation und der Kristallisation in der Schicht.



**Abbildung 6.6:** TEM-Aufnahmen von **a)** unbehandeltem Bereich der Probe 2. Die schwarze Oberschicht ist durch die Tantal-Beschichtung entstanden. Die ursprüngliche a-Si:H Schicht wurde daher mit Pfeilen markiert (Dicke  $\approx 350$  nm). Unter der a-Si:H Schicht befindet sich das Quarz-Substrat. **b)** Bestrahlt mit lokaler Fluenz  $80 \text{ mJ cm}^{-2} < F < 95 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Der helle Bereich deutet auf erste Anzeichen der Modifikation in Form von Dissoziation der Si-H Bindungen hin (Dicke  $\approx 50$  nm). **c)** Teil-Kristallisation und Aufwölbung der Schicht. Diese Lamelle stammt aus der Mitte des Spots, wo der  $F_{peak} = 106 \text{ mJ cm}^{-2}$  beträgt. Etwa die Hälfte der Schicht ist kristallisiert. Zusätzliche Schichtaufwölbung um 50 nm zeigt, dass die Ansammlung der  $\text{H}_2$  Moleküle in der Nähe der Oberfläche stattgefunden hat (Gesamtdicke der Schicht  $\approx 400$  nm).



**Abbildung 6.7:** Ellipsometrie-Aufnahme von der bestrahlten Stelle mit  $F_{peak} = 106 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Die Abnahme der  $\Delta$  und  $\Psi$ -Werte zeigen ab etwa  $80 \text{ mJ cm}^{-2}$  bis etwa  $95 \text{ mJ cm}^{-2}$  eine signifikante Änderung der optischen Konstanten der a-Si:H. Mit Einsetzen der Kristallisation von  $95$  bis  $100 \text{ mJ cm}^{-2}$  steigen beide Werte wieder. Ab etwa  $100$  bis  $106 \text{ mJ cm}^{-2}$  zeigen beide eine Abnahme, welche auch mit der OM-Aufnahme in Abb. 6.5.b korreliert.

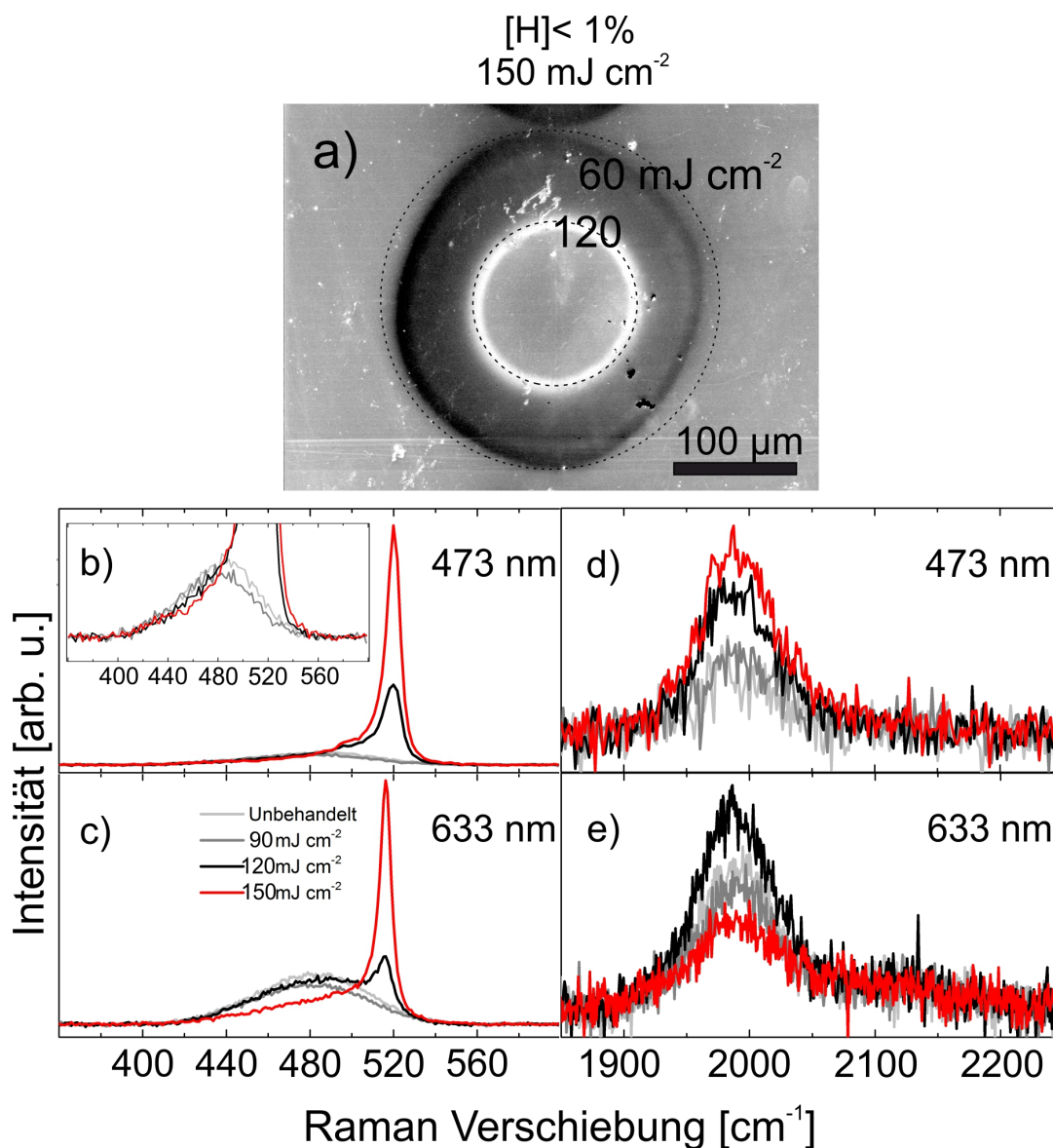
### 6.2.1.3 Wasserstoffkonzentration: <1%

Der Modifikationsprozess in Probe 3 ( $[H]<1\%$ ) unterscheidet sich zum Teil von den Proben 1 und 2. In Abb. 6.8.a ist eine bestrahlte Stelle dieser Probe mit  $150 \text{ mJ cm}^{-2}$  dargestellt. Diese SEM-Aufnahme beinhaltet auch die lokalen Fluenz-Isolinien, welche mit der Grenze der modifizierten Bereiche korrelieren. Im Gegensatz zu der Probe 2 beginnt ab etwa  $60 \text{ mJ cm}^{-2}$  ein dunkler Bereich in der Aufnahme und bleibt bis etwa  $120 \text{ mJ cm}^{-2}$  nahe zu homogen.

Wie aus Abb. 6.8.b (auch das Inset-Diagramm als Vergrößerung) und Abb. 6.8.c ersichtlich ist, zeigt dieser Bereich keinen kristallinen Peak (siehe die Spektren von  $90 \text{ mJ cm}^{-2}$ ) sondern nur eine leichte Abnahme des Peaks des amorphen Siliziums. Dagegen ist bei den Peaks der Si-H Schwingungsmoden eine leichte Abnahme, besonders bei  $633 \text{ nm}$  Anregung, zu erkennen. Ein weiterer Punkt ist, dass bei diesen Spektren sowohl bei  $473 \text{ nm}$ , als auch bei  $633 \text{ nm}$  Anregung der Beitrag von den Si-H Schwingungsmoden bei  $2100 \text{ cm}^{-1}$  sehr klein ist. Ein Grund dafür kann der sehr niedrige Wasserstoffgehalt und eine geringe Void-Anzahl (bzw. interne Oberfläche) in der Schicht sein. Dies führt dazu, dass die Mehrheit der Wasserstoffatome in Form von SiH in der amorphen Struktur platziert sind und weniger in Form von  $\text{SiH}_2$  oder versammelt in Voids. Bei  $120 \text{ mJ cm}^{-2}$  zeigt die SEM-Aufnahme einen hellen Ring, welcher laut der Raman-Messungen in Abb. 6.8.b und Abb. 6.8.c kristallines Silizium aufweist (schwarze Kurve für von  $120 \text{ mJ cm}^{-2}$ ). Parallel zu der Kristallisation zeigen die Peaks bei  $2000 \text{ cm}^{-1}$  von  $120 \text{ mJ cm}^{-2}$  in Abb. 6.8.d und Abb. 6.8.e eine deutliche Zunahme.

Die SEM-Aufnahme zeigt einen homogenen Bereich zwischen  $120$  und  $150 \text{ mJ cm}^{-2}$  (Zentrum des Spots). Die Spektren in Abb. 6.8.b und Abb. 6.8.c zeigen einen weiteren Anstieg des kristallinen Peaks im Zentrum des Spots (rote Kurve für  $150 \text{ mJ cm}^{-2}$ ). Die Intensität der Si-H Schwingungsmoden bei  $2000 \text{ cm}^{-1}$  durch  $473 \text{ nm}$  Anregung steigt weiter während sie bei  $633 \text{ nm}$  Anregung abnimmt (rote Kurve in Abb. 6.8.d und Abb. 6.8.e).

Diese Beobachtung wird in einer Zusammenschau aus SEM, Auflichtmikroskopie, Profilometrie und Raman-Spektroskopie in Abb. 6.9 dargestellt. Hier zeigen Teil a) und b) die Korrelation der SEM- und Auflichtmikroskop-Aufnahmen durch die markierten Fluenz-Isolinien. Die Änderung der optischen Konstanten zwischen  $60$  und  $120 \text{ mJ cm}^{-2}$  verursachen die Helligkeits- bzw. Farbveränderung der Ringstruktur in a) und b). Das Höhenprofil in c) bleibt im gesamten Spot unverändert. Im Teil d) zeigt die symmetrische Verteilung der RAs, dass nach der leichten Abnahme zwischen  $60$  und  $120 \text{ mJ cm}^{-2}$  bei  $120 \text{ mJ cm}^{-2}$  ein Anstieg sowohl für  $\text{RA}^{473}$ , als auch für  $\text{RA}^{633}$  erkennbar ist. Danach nimmt  $\text{RA}^{633}$  bis zum Zentrum ab, während  $\text{RA}^{473}$  weiter bis mehr als das Dreifache des unbehandelten Werts steigt.

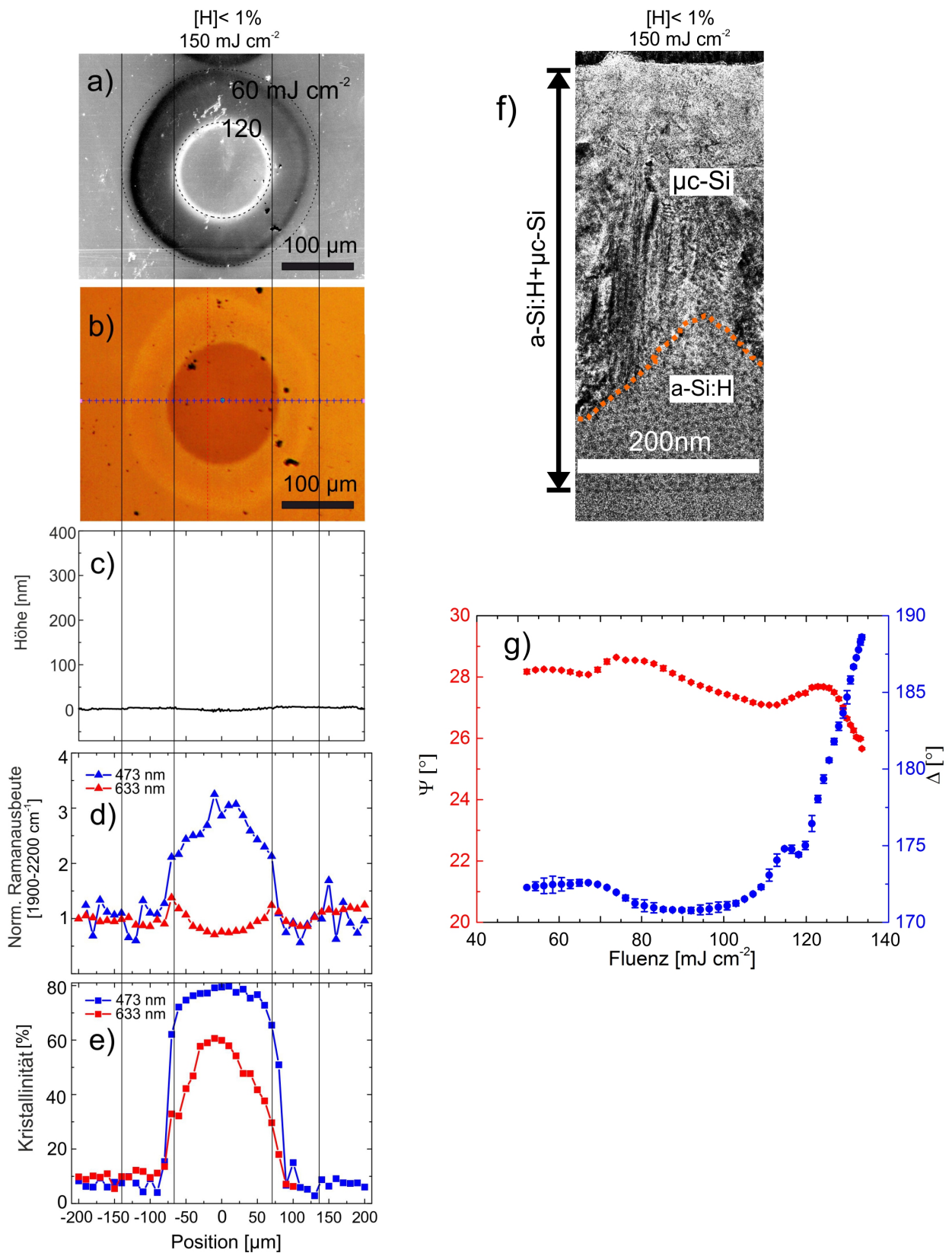


**Abbildung 6.8:** a) Probe 3: Die SEM-Aufnahme der behandelten Stelle mit  $F_{peak} = 150 \text{ mJ cm}^{-2}$  mit Aufzeichnung der lokalen Fluenzwerte. Ab etwa  $60 \text{ mJ cm}^{-2}$  beginnt die erste Farbveränderung und bei  $120 \text{ mJ cm}^{-2}$  die zweite Phase der Modifikation. Ab  $120$  bis  $150 \text{ mJ cm}^{-2}$  (Mitte des Spots) ist eine homogene Fläche zu erkennen. Wellenlängenabhängige Raman-Spektren, mit  $473 \text{ nm}$  in **b)** und **d)** und mit  $633 \text{ nm}$  in **c)** und **e)** sind jeweils für den unbehandelten Bereich und lokale Fluenzen von  $90$ ,  $120$  und  $150 \text{ mJ cm}^{-2}$  dargestellt. **b)** und **c)** demonstrieren die Zunahme des kristallinen Peaks (bei etwa  $520 \text{ cm}^{-1}$ ) mit Erhöhung der Fluenz. **d)** und **e)** zeigen die Fluenzabhängigkeit der Intensität der Si-H Schwingungsmode bei  $2000$  und  $2100 \text{ cm}^{-1}$ .

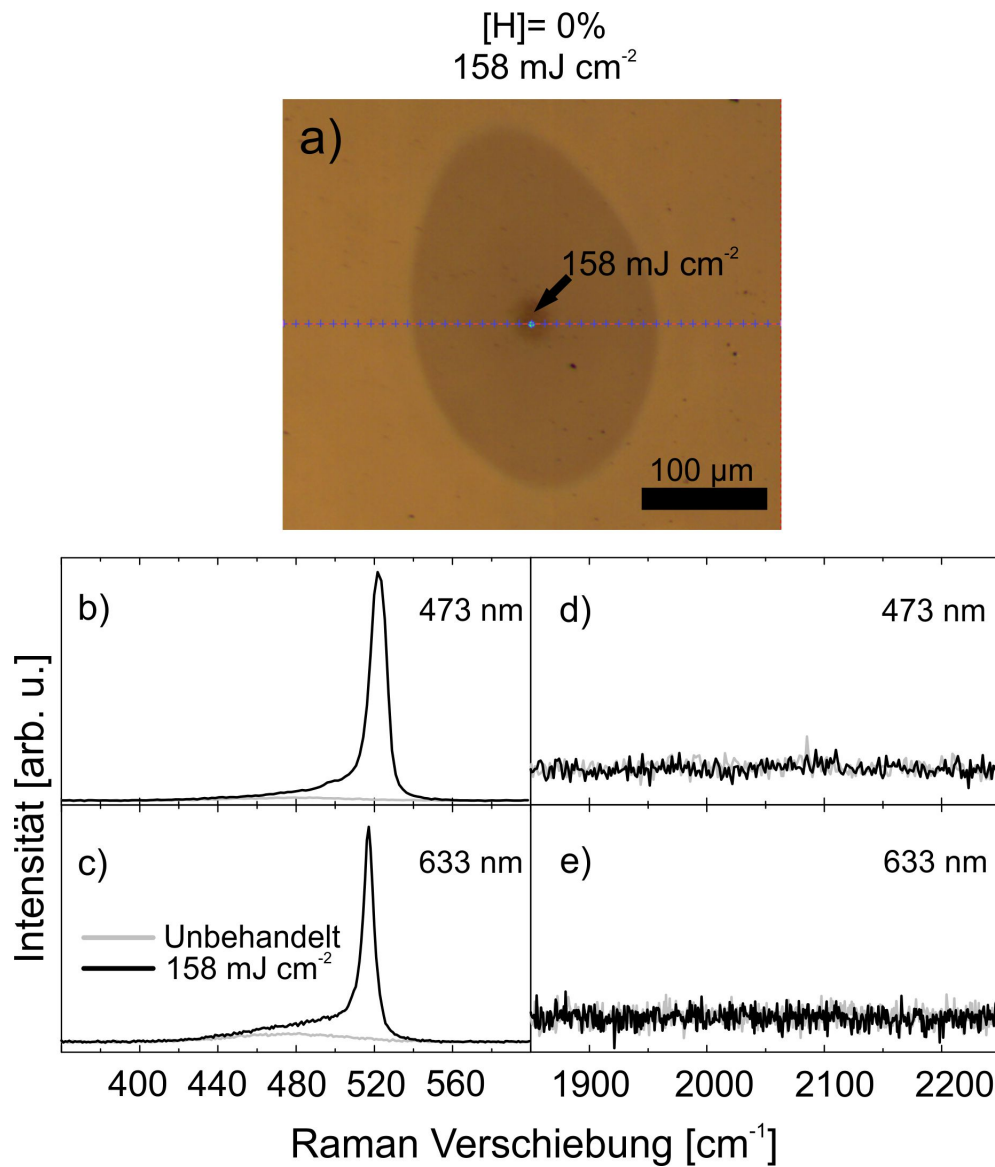
Die Steigung von  $RA^{473}$  an der Oberfläche kann durch folgende mögliche Prozesse erklärt werden:

1. Eine mögliche Ursache für das Verhalten ist, dass sich bei  $120 \text{ mJ cm}^{-2}$  die Dissoziation der Si-H Bindungen stattfindet und die H-Atome aus der Kristallverband freigesetzt werden. Die mobile H-Atome werden durch Diffusion in der Schicht beweglich. Anhand der Erhöhung von  $RA^{473}$ , ist eine Akkumulation der H-Atome an die Oberfläche vorstellbar. Allerdings ist diese Fluenz nicht ausreichend um die Wasserstoff Atome in Form von  $\text{H}_2$  Molekülen aus der Schicht frei zusetzen. Bei steigender Fluenz bis  $150 \text{ mJ cm}^{-2}$ , erhöht sich die Ansammlung von Wasserstoffatomen in der Oberfläche der Schicht. Diese Wasserstoffatome sind noch in der Bindung mit Siliziumatomen gefangen, daher die Intensitätszunahme des Peaks bei  $2000 \text{ cm}^{-1}$  [139].
2. Die weitere mögliche Erklärung kann die Erhöhung der Ramanausbeute durch den Einfluss von Oberflächenrauigkeit auf die Raman-Streuung sein. Da die Oberfläche der bestrahlten Stelle ein unverändertes Profil zeigt, kann dieser Effekt ausgeschlossen werden. Außerdem kann eine Änderung des Profils die Ramanausbeute von beiden Anregungswellenlängen beeinflussen, welche hier nicht beobachtet wird [139].
3. Das dritte Argument für dieses Verhalten kann in-Diffusion der Wassermoleküle aus der Umgebung der Schicht oder eine Invasion der Wasserstoffatome von außen anhand einer chemischen Reaktion an der Schichtoberfläche während der Puls-Material Wechselwirkung sein [139].

Um die Richtigkeit letzter Vermutung zu überprüfen, wurde die HZB-Probe, präpariert durch Elektronenstrahl Verdampfung und ohne Wasserstoffbeimengung mit Einzelpuls und einer Fluenz von  $158 \text{ mJ cm}^{-2}$  bestrahlt. Das Ergebnis ist in Abb. 6.10.a dargestellt. Zusätzlich wurden Raman-Spektren aus der unbestrahlten und der bestrahlten Stelle im Zentrum des Spots aufgenommen. Wie in Abb. 6.10.b und Abb. 6.10.c zu sehen ist, zeigt die behandelte Stelle kristalline Peaks für beide Anregungswellenlängen. Hingegen zeigen Abb. 6.10.d und Abb. 6.10.e keine Erhöhung der Schwingungsmoden bei  $2000$  und  $2100 \text{ cm}^{-1}$ . Hiermit kann der Eintritt der Wassermoleküle von außen in die Schicht ausgeschlossen werden. Somit kann behauptet werden, dass die Akkumulation der Wasserstoffatomen an der Schichtoberfläche der Probe 3 aus der Schicht selbst stammt [139].



**Abbildung 6.9:** Probe 3: Zusammenstellung der **a)** SEM-Aufnahme mit Fluenz-Isolinien, **b)** OM-Aufnahme, **c)** Höhenprofil **d)** normierte  $\text{RA}^{473}$  und  $\text{RA}^{633}$  **e)**  $X_c^{473}$  und  $X_c^{633}$ , **f)** TEM-Aufnahme vom Zentrum des Spots und **g)**  $\Delta$  und  $\Psi$ -Werte aus den Ellipsometrie-Messungen.



**Abbildung 6.10:** **a)** Die OM-Aufnahme der bestrahlten Probe ohne Wasserstoff (HZB) mit  $F_{peak} = 158 \text{ mJ cm}^{-2}$ . **b)** und **c)** zeigen die Raman-Spektren zwischen  $360$  und  $600 \text{ cm}^{-1}$  für den unbehandelten (graue Linie) und den mit  $158 \text{ mJ cm}^{-2}$  behandelten (schwarze Linie) Bereich für beide Anregungswellenlänge  $473$  und  $633 \text{ nm}$ . **d)** und **e)** zeigen ebenso die Raman-Spektren zwischen  $1800$  und  $2300 \text{ cm}^{-1}$ . Dabei ist keine Differenz zwischen behandelten und nicht behandelten Stelle sichtbar.



Abb. 6.9.f zeigt die TEM-Aufnahme der behandelten Probe mit  $[H] < 1\%$ , bestrahlt mit  $150 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Diese Lamelle wurde in der Mitte des Spots, wo die Peak-Fluenz  $150 \text{ mJ cm}^{-2}$  entspricht präpariert. Obwohl auch in diesem Fall in der Schicht eine Teilkristallisation ersichtlich ist, zeigt diese Aufnahme, hingegen zu der TEM-Aufnahmen in Abb. 6.6.c, einen inhomogenen Verlauf der Grenze zwischen kristallisiertem und amorphem Bereich der Schicht. Durch die Kontrastunterschiede zwischen dem amorphen und kristallinen Bereich kann diese Grenze gekennzeichnet werden (orange Strichlinie).

In Abb. 6.6.c ist die Akkumulation der Wasserstoffatome durch die Bildung von Mikroblassen und Aufwölbung der Schicht erkennbar, welche in Abb. 6.9.f nicht zu sehen sind. Eine Erklärung dafür kann die geringe Anzahl der Wasserstoffatome in der Schicht sein, da sich trotz der Ansammlung nah an der Oberfläche kaum  $\text{H}_2$  Moleküle, und dadurch Mikroblassen gebildet haben und sie sich meist gebunden zu Siliziumatome an der Oberfläche befinden. Die Tiefe der kristallisierten Schicht variiert zwischen 280 und 400 nm. Diese Schwankung korreliert mit der Größe der kristallinen Domäne, die teilweise eine größere Struktur bildet als bei der Probe 2 (siehe Abb. 6.6.c). Dieser Vergleich zeigt eine Differenz zwischen der geschätzten kristallinen Schichtdicke aus 5.4.1, welche bei  $150 \text{ mJ cm}^{-2}$  etwa 100 nm betrug. Diese Abweichung kann durch folgende mögliche Ursachen begründet werden:

1. Diese Differenz kann an der Bestimmungsmethode der Raman-Kristallinität nach Gl. 4.12 liegen. Eine mögliche Alternative ist durch die Berechnung der Ramanausbeute der kristallinen Peaks bei  $505$  und  $520 \text{ cm}^{-1}$  und die Normierung auf das unbehandelte (amorphe) Signal vorstellbar. Jedoch wurde dieser Ansatz im Rahmen dieser Dissertation nicht weitergeführt, sondern zur Zeit der Anfertigung dieser Dissertation als Parallelstudie fortgesetzt [140].
2. Die Annahme der Absorptionskoeffizienten für die Berechnung der kristallinen Schichtdicke unterscheidet sich von den realistischen Werten und muss erweitert werden [140].
3. In der Berechnung der kristallinen Schichtdicke durch das Schichtmodell, wurde davon ausgegangen, dass die Grenze zwischen kristallinem und amorphem Bereich eine homogene und konstante Form hat, was allerdings laut Abb. 6.9.f nicht der Fall ist.
4. Die hervorgerufene Pyramidenstruktur in Abb. 6.9.f kann aus der Tatsache resultieren, dass sich Kristallisationsfronten weiter ausbreiten, deren Energie u.a. aus der Phasenumwandlung von amorph nach kristallin resultiert [140].
5. Hier wurde der Einfluss der Freisetzung der latenten Wärme und die darauf folgende explosive Kristallisation nicht einbezogen.

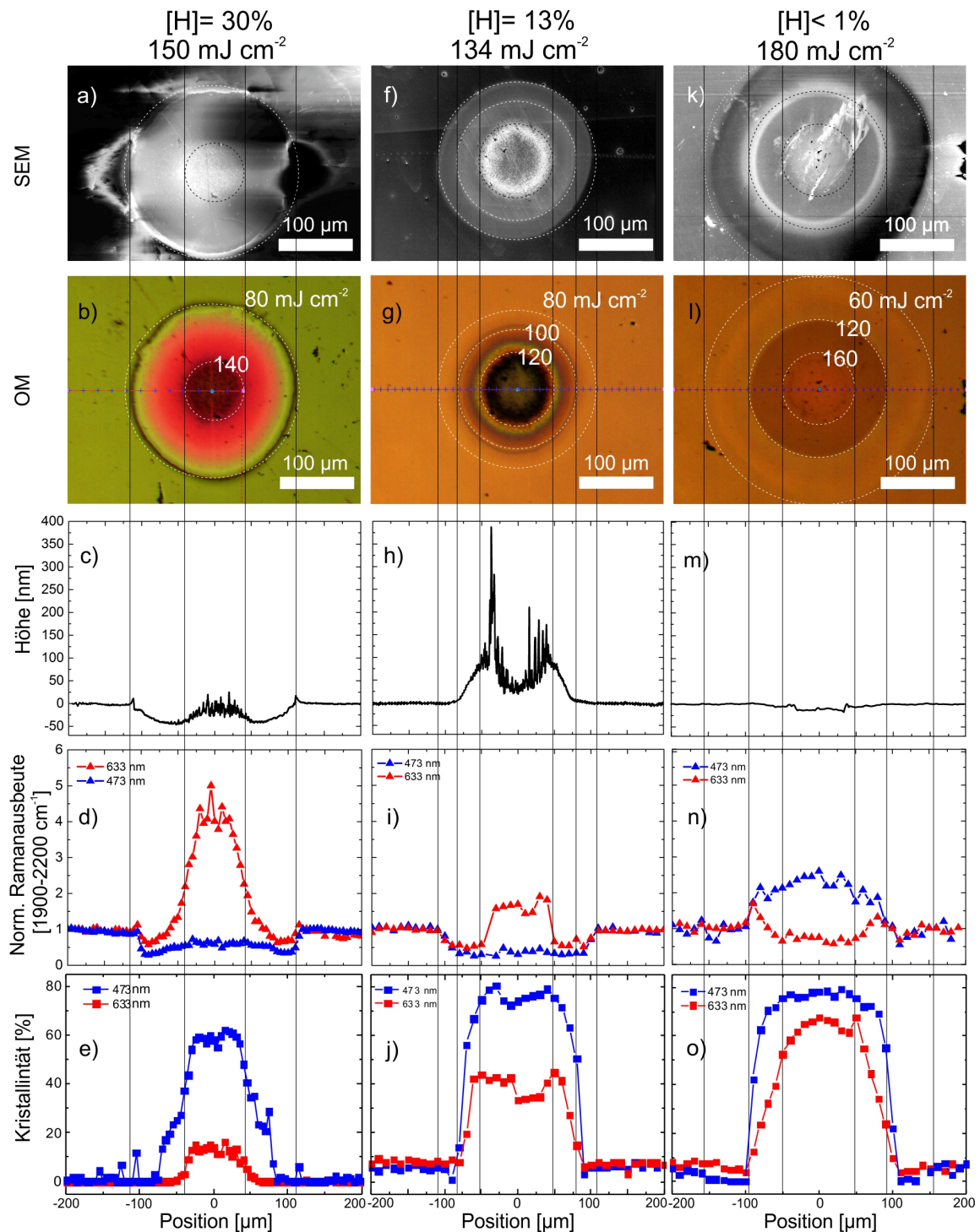
Abb. 6.9.g stellt das fluenzabhängige Verhalten der  $\Delta$ - und  $\Psi$ -Werte dar. Diese Aufnahme wurde bei einer bestrahlten Stelle mit  $134 \text{ mJ cm}^{-2}$  von Probe 3 durchgeführt und zeigt die Änderungen der  $\Delta$ - und  $\Psi$ -Werte zwischen  $52$  und  $134 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Da die Modifikationsmerkmale ein ähnliches Verhalten zu der bestrahlten Stelle mit  $150 \text{ mJ cm}^{-2}$  zeigen, können sie zum Teil für den Zweck der Beobachtung benutzt werden. Ähnlich zu den Proben 2 und 1 zeigt diese Probe bei etwa  $66 \text{ mJ cm}^{-2}$  die erste Änderung der  $\Delta$ - und  $\Psi$ -Werte. Mit dem Unterschied, dass hier die Variation der  $\Psi$ -Werte bis  $120 \text{ mJ cm}^{-2}$  im Vergleich zur Probe 2 eine geringere Variation (etwa  $1^\circ$ ) zeigt. Hingegen wurde bei der Änderung der  $\Delta$ -Werte von  $120 \text{ mJ cm}^{-2}$  bis  $134 \text{ mJ cm}^{-2}$  eine Steigung um  $15^\circ$  beobachtet. Ein möglicher Grund dafür kann die Erhöhung des Kristallinitätsgrades der Schicht sein. Es kann in diesem Fall nur von einer Tendenz der Werte gesprochen werden, aber ein klarer Zusammenhang zwischen der Änderung der  $\Delta$ - und  $\Psi$ -Werte und der Modifikationsphasen wie Dissoziation und Kristallisation ist schwer fest zu stellen.

### 6.2.2 Schichtmodifikation oberhalb der Ablationsschwelle

In diesem Unterkapitel werden die Phänomene im Zusammenhang mit der beobachteten Material-Ablation behandelt. Hierbei wird insbesondere auf die Rolle der beeinflussenden Parameter, wie Wasserstoffkonzentration und Pulsenergie, auf die Schichtmodifikation im ablativen Regime eingegangen.

Für die Untersuchungen wurden fs-Laser behandelte Stellen ausgewählt, die alle beobachteten Effekte (siehe Abschnitt 6.2.1) beinhalten. Wie in Abb. 6.11 dargestellt, sind diese Stellen bei den Proben 1, 2 und 3 jeweils bestrahlt mit  $150$ ,  $134$  und  $180 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Es wurden wie bisher, SEM, OM, Profilometrie und die ausgewerteten Ramanpektren zusammengestellt. Da die Ellipsometrie von diesen Stellen wegen des weitgehend modifizierten Oberflächenprofils und der damit verbundenen Lichtsteuerung keine verwertbaren Ergebnisse liefert, sind diese Messungen hier nicht gezeigt.

In Abb. 6.11 zeigen a) und b) die SEM und Auflichtmikroskop-Aufnahmen von Probe 1, bestrahlt mit  $150 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Die Fluenz-Isolinien verbinden die Positionen und dazugehörige Fluenzen bei  $80$  und  $140 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Weiterhin ist aus dem Zusammenhang mit der Profilometriemessung in c) ersichtlich, wie bereits erwähnt, dass die Fluenz von  $80 \text{ mJ cm}^{-2}$  der Schwellwert für die Ablation bei Probe 1 ist. Zwischen  $80$  und  $140 \text{ mJ cm}^{-2}$  ist ein Krater mit einer Tiefe von etwa  $50 \text{ nm}$  zu erkennen. Im Zentrum des Kraters, also zwischen  $140$  und  $150 \text{ mJ cm}^{-2}$  ist eine raue Oberfläche zu sehen, deren Durchschnittsrauigkeit bis etwa  $30 \text{ nm}$  beträgt. Hier ist ein dunkler Kreis mit einem Radius von  $100 \mu\text{m}$  (von  $-50$  bis  $+50 \mu\text{m}$ ) in der Mitte des Spots zu erkennen. Betrachtet man in d) die  $RA^{473}$  Werte, so zeigt sich ab  $80 \text{ mJ cm}^{-2}$ , also beginnend am Rand des Kraters, eine abrupte Abnahme um  $80\%$ .



**Abbildung 6.11:** Ein Vergleich zwischen den entstandenen Kratern unter dem Einfluss der Wasserstoffkonzentration und der Fluenz und deren Wirkung auf die optischen Eigenschaften, das Schichtprofil und die Raman-Spektren bzw. RA und  $X_c$ . Besonders deutlich sind der Einfluss von den entstandenen Nanostrukturen auf die Erhöhung des Lichteinfangs in der Schicht bei den Probe 1 und 2.

Zum Zentrum des Kraters steigt  $RA^{473}$  dagegen wieder leicht an. Analog dazu nimmt  $RA^{633}$  zuerst bei  $80 \text{ mJ cm}^{-2}$  um 50% ab und steigt im Zentrum des Spots, in Korrelation zur erzeugten kristallisierten und rauen Oberfläche, um das 4 fache des Werts des unbehandelten Bereichs an.

In e) zeigt  $X_c^{473}$  eine Zunahme ab  $x=\pm 75 \text{ }\mu\text{m}$  bis zum Zentrum auf etwa 60%. Für  $X_c^{633}$  passiert dieser Anstieg erst ab etwa  $x=\pm 50 \text{ }\mu\text{m}$  und steigt bis zur Mitte des Spots auf etwa 20%. Hieraus ergibt sich (wie in Kapitel 5.4 vorgestellt) die Dicke der kristallinen Schicht zwischen 20 und 40 nm [17].

Wenn man in d) davon ausgeht dass RA eine direkte Proportionalität zu der Wasserstoffkonzentration in der Schicht hat, so würde die von der Laserbestrahlung hervorgerufene Erhöhung von  $RA^{633}$  mit einer Erhöhung der Wasserstoffkonzentration auf 120% korrelieren. Diese Schlussfolgerung ist physikalisch natürlich nicht sinnvoll. Eine mögliche Erklärung dieses Effekts kann dagegen Folgende sein: Die Vervierfachung von  $RA^{633}$  kann zum Teil dadurch begründet werden, dass das detektierte Raman-Signal bei der Anregung mit der Wellenlänge 633 nm durch Verstärkung der lokalen Felder entsteht, welche sich in der Ausbeute der Raman-Emission widerspiegeln.

Unter der Annahme, dass die Oberflächenrauigkeit in der Mitte des Spots zu einer idealen Licht Ein- und Auskopplung führen kann, wird dieser Effekt quantitativ beschrieben. Bei einer idealen Einkopplung sowie Auskopplung des 633 nm Lichts an der Luft|a-Si:H Grenzfläche wird eine Transmission von  $T_{in}=T_{out}= 100\%$  statt  $T_{in}=T_{out}= 63\%$  für eine glatte Oberfläche erwartet. Dies führt rechnerisch zu einer Erhöhung des detektierten Raman-Signals um einen Faktor 2.5 [17].

$$\frac{T_{in,100} \times T_{out,100}}{T_{in,63} \times T_{out,63}} = 2.5 \quad (6.1)$$

Andererseits beträgt dieser Faktor bei der Raman-Messung mehr als 4. Diese deutliche Differenz kann auf einen zusätzlichen Effekt, einer lokalen Feldüberhöhung an der rauen Schichtstruktur in der Mitte des Kraters zurückgeführt werden. Diese Feldüberhöhung beeinflusst die Intensität bei der Auskopplung des rückgestreuten Raman-Anregungslichts [17].

Die lokale Feldüberhöhung basiert auf der mehrfachen Streuung an der rauen Oberfläche und der Bildung einer stehenden Welle durch mehrfache Streuung innerhalb der Schicht, was in Abschnitt 6.3 besprochen wird. Obwohl die erhöhte Licht Ein- und Auskopplung an der rauen Oberfläche für 633 nm eine der Ursachen für die Verstärkung des Raman-Signals ist, hat das bei der Anregung mit 473 nm Licht keinen signifikanten Einfluss. Dieses Phänomen kann zwei Gründe haben:

1. Da die Eindringtiefe des 473 nm Lichts sehr klein (etwa 35 nm) ist, kann sich

dadurch die mehrfache Reflektion in dieser Schicht (Dicke  $\approx 290$  nm) und der Lichteinfang deutlich verringern, somit ist die Erhöhung der  $RA^{473}$  sehr gering [17].

2. Aufgrund der nichtlinearen Absorption des fs-Laserpulses während der Materialmodifikation in der Schicht, findet das Aufbrechen der Si-H Bindungen und Effusion des Wasserstoffs meistens in der Nähe der Schichtoberfläche statt und erklärt somit den niedrigen Wert für  $RA^{473}$  [17].

Ein weiterer Punkt bei der Beobachtung der  $X_c^{633}$  ist, dass trotz der Erhöhung von  $RA^{633}$  in der Mitte des Spots der Wert der Kristallinität nicht um das Vierfache seines Wertes steigt, sondern bis zum maximalen Wert von 20% in der Mitte des Spots zunimmt. Der Grund dafür ist, dass sich auch in diesem Fall die kristalline Schicht nah an der Oberfläche befindet und  $X_c^{633}$  im Gegensatz zum Beitrag von  $RA^{633}$ , der meistens aus dem Volumen der Schicht stammt, von der Oberfläche kommt [17].

Außerdem trägt die Rückreflexion des 633 nm Lichts an der a-Si:H|Quarz Grenzfläche zu der Erhöhung des Raman-Signals aus dem Gesamtvolumen der Schicht bei. Dieser Effekt spielt für die geringe Erhöhung des Raman-Signals durch 473 nm Anregungswellenlänge keine große Rolle, weil das 473 nm Licht, aufgrund vollständiger Absorption, nicht die a-Si:H|Quarz Grenzfläche erreicht. Dies bestätigt wieder die unterschiedlichen Beiträge von  $RA^{473}$  und von  $RA^{633}$  und der Differenz zwischen der Größe von  $X_c^{633}$  und von  $RA^{633}$  [17].

Abb. 6. 11. f), g), i) und j) befassen sich mit der Probe 2 mit [H]=13% bestrahlt mit der Peak-Fluenz von  $134 \text{ mJ cm}^{-2}$ . In f) und g) handelt es sich um SEM- und Mikroskop-Aufnahmen der bestrahlten Stelle. Ab  $80 \text{ mJ cm}^{-2}$  beginnt der erste helle Kreis mit Korrelation zu der Abnahme der Ramanausbeute. Ähnlich zu Abb. 6.5.d beginnt die Kristallisation schon zwischen  $95$  und  $100 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Parallel dazu ist die Aufwölbung der Schicht ein Hinweis auf die Ansammlung der  $H_2$  Moleküle nah an der Oberfläche. Ab etwa  $120 \text{ mJ cm}^{-2}$  setzt die partielle Ablation ein. Eine sehr raue Struktur (Durchschnittshöhe  $\approx 200$  nm) bildet sich am Rand des ablatierten Bereichs, welche mit der starken Verdunkelung in der Auflichtmikroskop-Aufnahme korreliert.

In der Mitte des ablatierten Bereichs ist eine Vertiefung sichtbar, welche auf einen partiellen Materialabtrag hinweist. An dieser Stelle ist die Durchschnittshöhe der rauhen Struktur kleiner als 50 nm. Dieser Bereich erscheint heller als der Rand. Der Einfluss der Durchschnittshöhe der rauhen Struktur ist sowohl auf der SEM- als auch auf der Auflichtmikroskop Aufnahme deutlich zu erkennen.

Auch hier verursacht die entstandene raue Struktur im ablatierten Bereich eine Erhöhung der  $RA^{633}$ , allerdings ist diese Erhöhung mit einem Faktor 2 vergleichsweise

gering, obwohl die Struktur deutlich rauer ist als die oben behandelte Struktur für Probe 1. In j) betragen  $X_c^{473}$  und  $X_c^{633}$  jeweils um 80% und 40%, was möglicherweise für eine dickere kristallisierte Schicht nah an der Oberfläche sprechen kann.

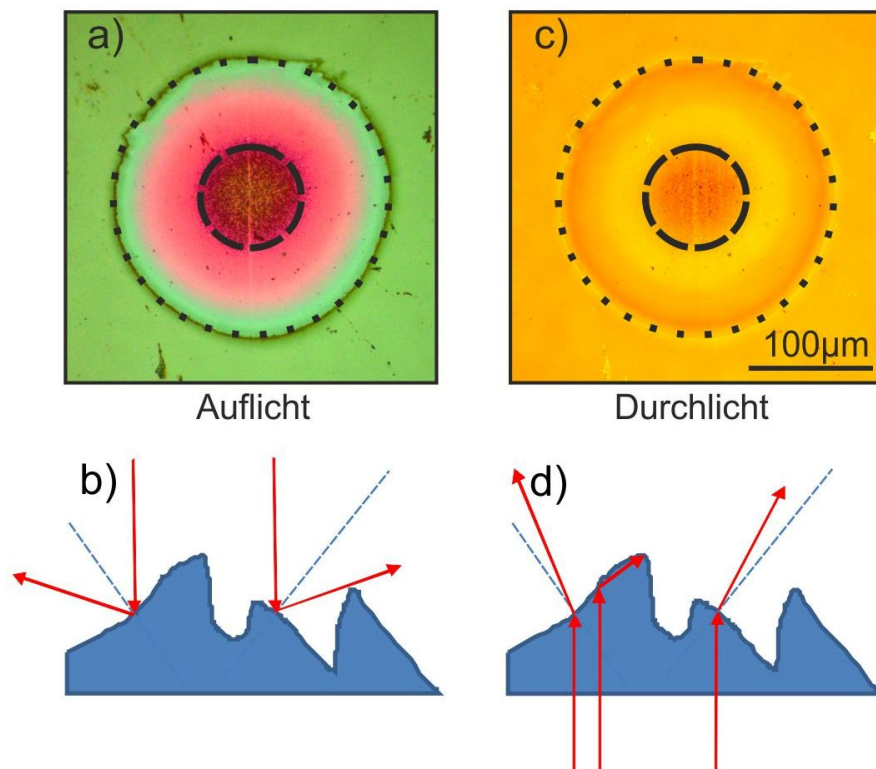
In Abb. 6. 11. k), l), m), n) und o) handelt es sich um die Probe 3 mit  $[H]<1\%$ , die mit einer Peak-Fluenz von  $180 \text{ mJ cm}^{-2}$  bestrahlt wurde. Aus den Fluenz-Isolinien und Profilometrie - Aufnahmen kann ein Schwellwert für die Ablation ab etwa  $166 \text{ mJ cm}^{-2}$  erkannt werden. Jedoch ist die Tiefe des Kraters in m) nur etwa 10 nm. Der innere Bereich des Kraters weist keine Rauigkeit oder Aufwölbung auf. Wie aus den Ergebnissen unterhalb der Ablationsschwelle in Abb. 6.9 bekannt ist, zeigt auch diese Stelle den gleichen Schwellwerte für Si-H Dissoziation und Kristallisation. Hier ist keine Erhöhung von  $RA^{633}$  aufgrund der glatten Oberfläche beobachtbar. Der Vergleich zwischen c), h) und m) zeigt, dass obwohl an allen Stellen Ablation stattgefunden hat, die Profile der ablatierten Bereiche aufgrund der unterschiedlichen Wasserstoffkonzentration verschieden sind. Diese qualitative Gegenüberstellung zeigt auch, dass das Volumen und die Menge des ablatierten Materials mit der Erhöhung der Wasserstoffkonzentration zunimmt. Bei den Beobachtungen der ablatierten Stellen der Proben 1, 2 und 3 leicht oberhalb der Ablationsschwelle, können folgende Punkte festgestellt werden:

1. Je höher die Wasserstoffkonzentration der Schicht, desto geringer die Ablationsschwelle.
2. Je höher die Wasserstoffkonzentration der Schicht, desto größer die Menge des ablatierten Schichtmaterials bei gleicher Fluenz.
3. Die Durchschnittshöhe der entstandenen rauen Struktur ist bei Probe 2 mit  $[H]=13\%$  mit etwa 200 nm am größten.
4. Die raue Oberflächenstruktur erhöht die Lichtabsorption und verursacht Lokalisierung der Moden der elektromagnetischen Felder durch mehrfache Streuung.
5. Die lokale Feldüberhöhung durch mehrfache Streuung in der Schicht, besonders bei 633 nm Anregung, verstärkt das rückgestreute Raman-Signal.

### **6.3 Erhöhte Absorption durch Lichteinfang in der laserstrukturierten a-Si:H Schicht**

Bezüglich der Ergebnisse, die in Abb. 6.11.a-d dargestellt wurden, wurden weitere Untersuchungen über die erhöhte Ein- und Auskopplung des Lichts im laserstrukturierten Bereich durchgeführt. Die Auflicht- und Durchlicht- Mikroskop Aufnahmen von der

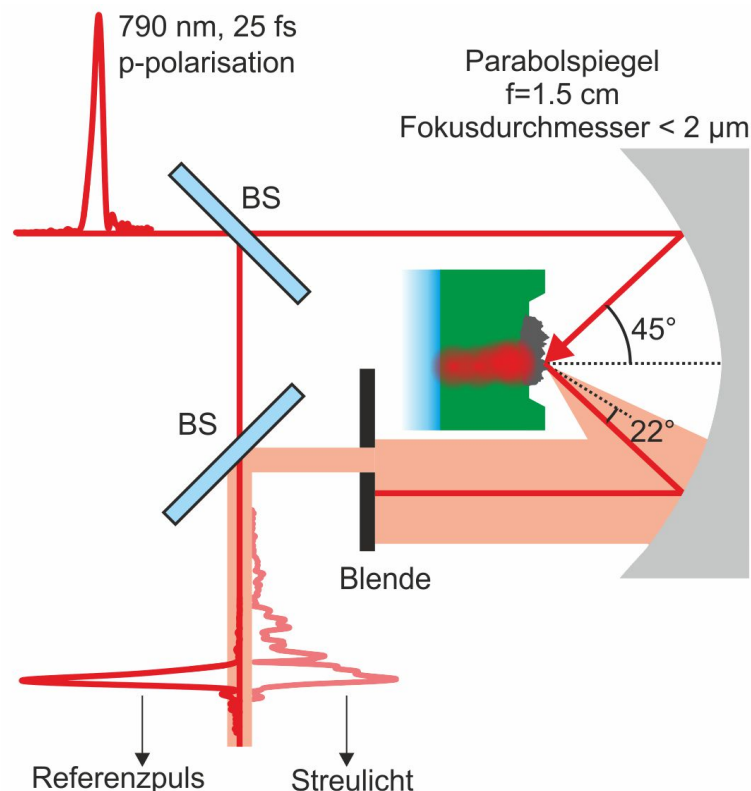
behandelten Stelle (Abb. 6.12 a und c) zeigen, dass bei beiden Aufnahmen der strukturierte Bereich im Zentrum des Spots dunkler als die Umgebung erscheint. Würde der dunkle Bereich in dem in Reflexion aufgenommenen Mikroskopbild ausschließlich von einer erhöhten Lichteinkopplung herrühren, dann müsste diese Stelle im Transmissionsbild hell erscheinen. Eine weiterführende Diskussion über diesen Effekt kann dessen physikalische Ursache aufklären.



**Abbildung 6.12:** a) und c) sind jeweils die Auflicht- und Durchlicht- Mikroskop Aufnahmen. Der markierte Bereich mit gepunkteter Linie ist der ablatierte Bereich. Die raue Struktur in der Mitte, die dunkler erscheint ist mit gestrichelter Linie markiert. In diesem Bereich wird besonders erhöhter Lichteinkopplung erwartet. b) und d) zeigen, wie das Licht durch die Reflexion (Bestrahlung von oben) und die Transmission (Bestrahlung von unten) gestreut wird.

Die Lichtstreuung an der nanotexturierten Oberfläche könnte beide Mikroskopbilder erklären. An dieser Stelle muss allerdings angemerkt werden, dass die Mikroskopbilder mit einer numerischen Apertur von 0.75 aufgenommen wurden. Dies bedeutet, dass gestreutes Licht mit einem Winkel  $< 48^\circ$  noch detektiert werden kann. D.h. der Objektiv vom Mikroskop kann in viele Richtungen das gestreute Licht auffangen [17]. Trotz dieser Objektiv-eigenschaft ist bei Transmission eine erhöhte Absorption in der Mitte des Spots zu erkennen, welche möglicherweise durch einen weiteren Prozess wie Totalreflexion hervorgerufen wird. Abb. 6.12.b zeigt schematisch auf der Basis von geometrischer Optik, dass bei der Reflexion das Licht an der Grenzschicht vom Lot weg gebrochen wird, während es in Transmission (Abb. 6.12.d) aufgrund des höheren Brechungsindex

xes von a-Si:H zum Lot hin gebrochen wird. Eine Reduktion des ausgekoppelten Lichts würde sich somit nur ergeben, wenn es in der Siliziumschicht zu Totalreflexion an der Grenzfläche Luft|a-Si:H und damit zu Lichteinfang in der Probe kommen würde. D.h. um einen dunklen Spot in der Transmissionsmikroskopaufnahme zu erklären, müsste die gesteigerte Absorption als Folge u.a. der Totalreflexion eine erhöhte Lichtauskopplung an einer rauen Grenzfläche überkompensieren [141, 142].



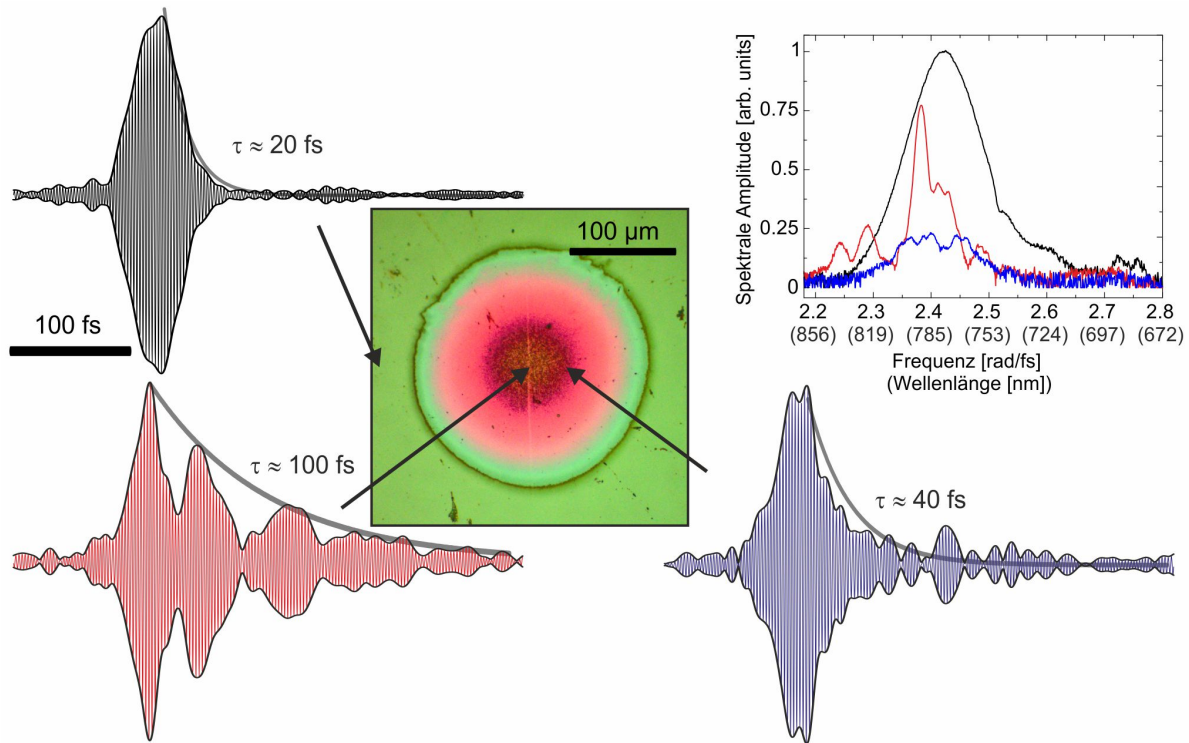
**Abbildung 6.13:** Schematische Darstellung der spektralen Interferometrie zwischen gestreutem Laserpuls und dem Referenzpuls an der bearbeiteten Stelle für die Rekonstruktion der temporalen Änderung der gestreuten elektrischen Felder. Der grau gefärbte Bereich der Probe stellt den kristallisierten Bereich dar, während das rote Muster auf die Verteilung des eingefangenen Lichts in der Tiefe der Schicht hinweist. Um den spekularen Anteil des gestreuten Lichts zu filtern, wurde eine Blende eingesetzt [17].

Zur Untersuchung des Lichteinfangs in fs-Laserpuls-texturierten Oberflächen wurde die Methode der spektralen Interferometrie erstmals zur Bestimmung der Lebensdauer von lokalen Moden von Dominik Differt an der nanotexturierten Oberfläche eingesetzt. In diesem Fall wird der fs-Laser anhand niedriger Intensität nicht zur Materialmodifikation, sondern zur Charakterisierung der Lebensdauer der lokalisierten Moden in der nanotexturierten Oberfläche verwendet. Die ausführliche Beschreibung des Experimentaufbaus, Durchführung und die Ergebnisse sind in der Dissertation von Dominik Differt und der gemeinsamen Publikation nachzulesen [17]. Den prinzipiellen Aufbau



gibt Abb. 6.13 wieder.

In diesem Versuchsaufbau wird ein fs-Laserpuls mit einer Pulsdauer von 25 fs und einem Strahldurchmesser im Fokus von 2-2,5  $\mu\text{m}$  unter einem definierten Winkel ( $45^\circ$ ) auf die Probe gestrahlt und ein in nicht spekulärer Richtung gestreuer Anteil analysiert.



**Abbildung 6.14:** Die rekonstruierte temporale Verlauf der gestreuten elektrischen Felder durch die spektrale Interferometrie im unbehandelte Bereich (graue Kurve), Übergangsbereich (blaue Kurve) und im Zentrum des Spots (rote Kurve). Es wurde eine exponentielle einhüllende Kurve für die Bestimmung der Abfallzeit der elektrischen Felder an das Beat-Signal angepasst. Zusätzlich sind in dem Inset-Diagramm sind die gemessenen Spektrale Interferenz als Funktion der Frequenz an den genannten Positionen dargestellt [17].

Wenn das Licht nicht direkt an der Probenoberfläche gestreut, sondern in die Probe eingekoppelt und durch Vielfachstreuung *eingefangen* wird, kommt es zu einer Laufzeitverzögerung, die mittels spektraler Interferometrie ausgewertet werden kann. Hierbei wird im Wesentlichen eine Korrelation des unbekanntes Streusignals mit dem vorher charakterisierten und somit bekannten Referenzsignal (fs-Laserpuls) durchgeführt. Das Streuspektrum aus dem fs-Laserbehandelten Bereich (Inset-Diagramme in Abb. 6.14, rote Linie) und das Spektrum des reflektierten Lichts aus der unbehandelten a-Si:H-Schicht (Inset-Diagramme in Abb. 6.14, schwarze Linie) unterscheiden sich deutlich. Das Streulicht zeigt eine schmalbandige spektrale Resonanz im Vergleich zu dem breiten Spektrum des Anregungslichtes. Die räumliche Korrelationslänge der Spektren wurde durch Berechnung der Halbwertbreite (FWHM) der Autokorrelationsfunktion der räumlichen Energieverteilung für jede Kreisfrequenz,  $\omega$  bei jedem Messpunkt ermit-

telt. Die durchschnittliche räumliche Korrelationslänge beträgt  $3,2 \mu\text{m}$ . Das zeigt, dass die Resonanzen, die die Lichtstreuung verursachen zumindest auf dieser Längenskala lokalisiert sind. Da ein konfokaler Messaufbau verwendet wurde, kann gewährleistet werden, dass das gemessene Streulicht nur aus dem beleuchteten Bereich stammt. Am Rande der kristallisierten Region ist die spektrale Resonanz weniger ausgeprägt (Inset-Diagramme in Abb. 6.14, blau Linie) im Vergleich zu dem breiten Spektrum des Anregungslichtes [17, 141, 142]. Um eine entsprechende laterale Information von der Oberfläche zu bekommen, ist die Probe auf einen Vierschiebetisch montiert.

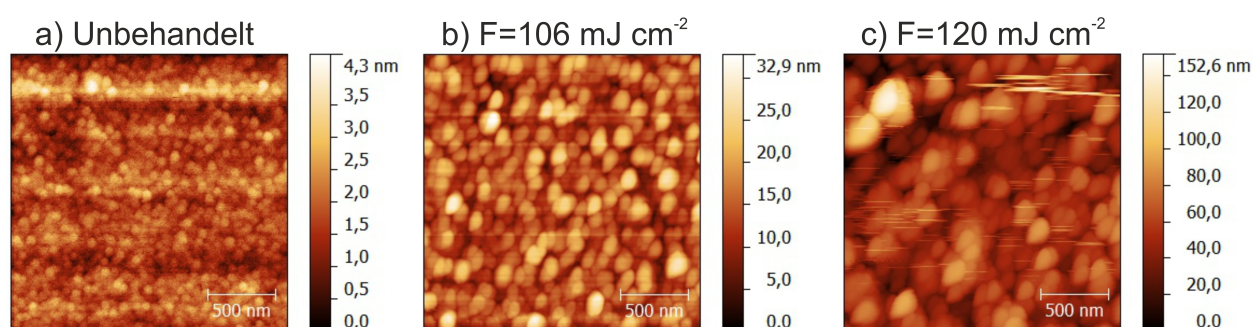
Abb. 6.14 zeigt das Ergebnis der rekonstruierten elektrischen Feldstärke an einer Stelle außerhalb des Laserspots (graue Kurve), im Übergangsbereich (blaue Kurve) und im Zentrum des Laserspots (rote Kurve). Aufgrund der Existenz von mehreren lokalisierte Frequenzmoden, besonders bei rote und blaue Kurve, ist eine starke Modulation durch die Überlagerung von elektrische Feldstärke dieser Moden zu erkennen. Weiterhin ist neben der rekonstruierten elektrischen Feldstärke auch deren Einhüllende dargestellt, welche an Extermalwerte angepasst wurde. Dies erlaubt die Bestimmung der Propagations- oder Laufzeit des Lichtes in der a-Si:H Schicht mit nanotexturierter Oberfläche. Zur lokalen Zuordnung der Messdaten ist auch das in Reflexion aufgenommene Mikroskopbild wiedergegeben. Außerhalb der mittels fs-Laser behandelten Stelle (graue Kurve) wird eine  $e^{-1}$ -Abfallzeit des elektrischen Feldes von 20 fs ermittelt, was nahezu dem Verlauf des Anregungspulses entspricht. Im Zentrum kommt es dagegen zu einer signifikanten Erhöhung der Propagationszeit (=100 fs). Diese 100 fs entsprechen einer Propagationslänge von  $9 \mu\text{m}$ , und damit dem 30 fachen der a-Si:H Schichtdicke von 300 nm. [17, 141, 142]. Dieses Ergebnis zeigt, dass:

- das Licht äußerst effektiv in der a-Si:H Schicht mit nanotexturierter Oberfläche eingefangen wird und
- auch Einzelpulseexperimente an wasserstoffhaltigen a-Si:H Schichten zu einer effizienten Nanotexturierung führen [141, 142].

Im Gegensatz dazu wird bei der Oberflächentexturierung von c-Si für *schwarzes Silizium* mit mehreren hundert Pulsen gearbeitet [93]. Die Texturierung mit fs-Laser-Einzelpulsen bietet damit die Möglichkeit einer deutlichen Prozessbeschleunigung. Ferner zeigen diese Untersuchungen, dass mit der spektralen Interferometrie nun eine effiziente Methode zur lokal aufgelösten Bestimmung der Propagationszeit des Lichts zur Verfügung steht, die zur Charakterisierung des Lichteinfangs von lokalisierten Moden eingesetzt werden kann und somit eine Beurteilung der realisierten Textur erlaubt [141, 142].

## 6.4 Einfluss der Pulsenergie auf die Rauigkeit

Anhand der Ergebnisse von der Erhöhung des Lichteinfangs in den texturierten a-Si:H Schichten, ist die Untersuchung dieser Oberflächen ein wichtiger Aspekt. Die Korngröße der Textur ist sowohl von der Wasserstoffkonzentration der Schicht, als auch von der Fluenz des Laserpulses abhängig. Abb. 6.15 zeigt anhand von AFM-Messungen die Abhängigkeit der Korngröße von der Fluenz, am Beispiel der Probe 2 in drei Regionen der bestrahlt mit  $F_{peak} = 134 \text{ mJ cm}^{-2}$ .



**Abbildung 6.15:** Probe 2 mit [H]= 13%: AFM-Aufnahmen zeigen den Vergleich zwischen der Oberflächentextur des **a)** unbehandelten Bereichs, **b)** des mit  $F= 106 \text{ mJ cm}^{-2}$  und **c)** des mit  $F= 120 \text{ mJ cm}^{-2}$  bestrahlten Bereichs. Die Farbskalierungen stehen für die Höhe des Oberflächenprofils.

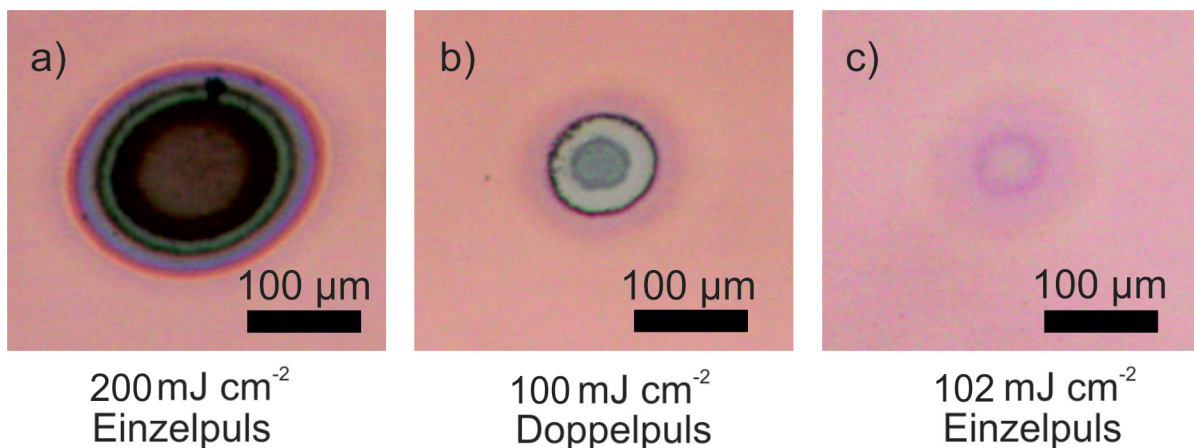
Abb. 6.15.a zeigt einen unbehandelten Bereich, hier weist die Höhe des Schichtprofils einen Durchschnittswert von etwa 2.5 nm auf. Die Erhöhung der Rauigkeit durch die Bestrahlung mit  $F= 106 \text{ mJ cm}^{-2}$  (Abb. 6.15.b) deutet auf die Erhöhung der Korngröße sowie des durchschnittlichen Höhenprofils bis etwa 20 nm hin. Am Rand des ablatierten Bereichs ( $F= 120 \text{ mJ cm}^{-2}$ ) beträgt dieser Durchschnittswert etwa 100 nm.

Die großflächige Bestrahlung zur Erzeugung einer homogenen rauen Struktur ist im Hinblick auf die Anwendung für Halbleitermodulen und Absorberschichten in der Photovoltaik von Interesse. Daher ist die Untersuchung der großflächigen Modifikation ein weiterer Aspekt dieser Studie. Weiterhin spielt die mehrfache Pulsbestrahlung in der Form von sukzessiver Modifikation eine wichtige Rolle, welche im nächsten Abschnitt besprochen wird.

## 6.5 Modifikation durch Doppelpuls-Bestrahlung

Für diese Untersuchung wurde eine a-Si:H Schicht mit einer Wasserstoffkonzentration zwischen 10 und 15% verwendet, die im Forschungszentrum Jülich mit Hilfe des

PECVD-Verfahrens auf einem Glassubstrat abgeschieden wurde (FZJ-Probe in Tabelle 4.1). Die Dicke der Schicht betrug etwa 270 nm. Dabei wurden folgende Arten der Bestrahlungen durchgeführt: Einzelpuls Bestrahlung mit der Pulsenergie  $E_{puls}$  und Doppelpuls-Bestrahlung mit jeweils  $E_{puls}/2$ . Diese Vorgänge wurden für die verschiedenen Pulsenergien zwischen 40 und 120  $\mu\text{J}$  Pulsenergie bzw. mit Fluenzen zwischen 64 und 200  $\text{mJ cm}^{-2}$  durchgeführt. Abb. 6.16.a, b und c stellen jeweils die bestrahlten Stellen der Schicht mit Einzelpuls mit  $F_{peak}=200 \text{ mJ cm}^{-2}$ , Doppelpuls mit  $F_{peak}=100 \text{ mJ cm}^{-2}$  und Einzelpuls mit  $F_{peak}=102 \text{ mJ cm}^{-2}$  dar.

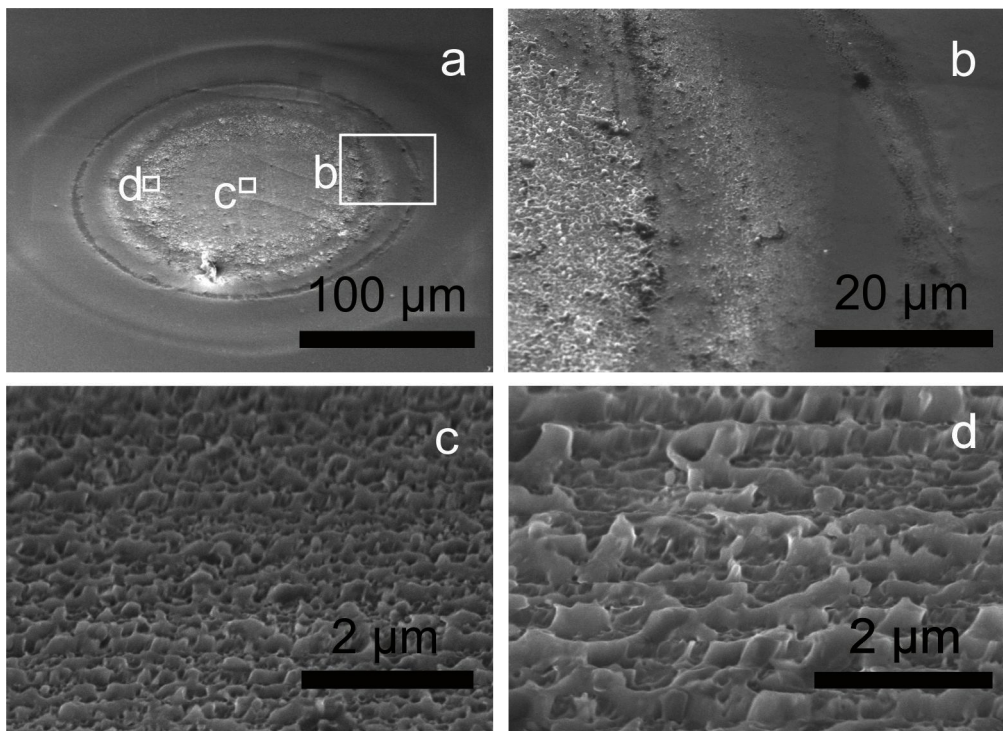


**Abbildung 6.16:** Auflichtmikroskop-Aufnahmen von **a)** Einzelpuls behandeltem Bereich mit  $F_{peak}=200 \text{ mJ cm}^{-2}$ , **b)** Doppelpuls behandelt mit jeweiliger Pulsfluenz  $F_{peak}=100 \text{ mJ cm}^{-2}$  und **c)** Einzelpuls behandelt mit  $F_{peak}=100 \text{ mJ cm}^{-2}$ .

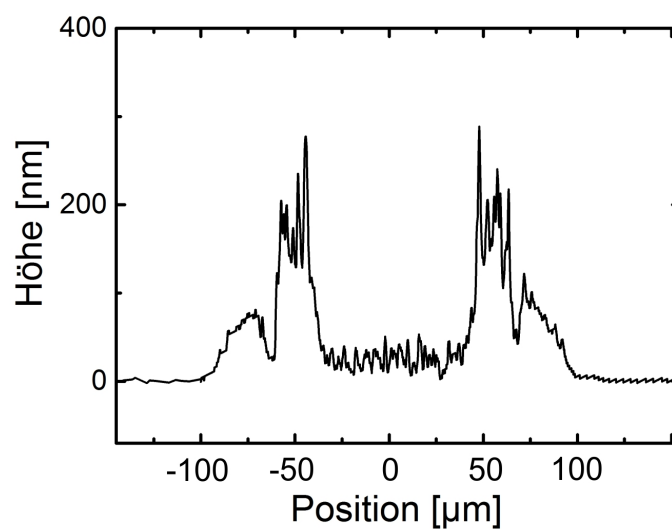
Während Abb. 6.16.a auf eine massive Veränderung durch Einzelpuls-Bestrahlung mit  $200 \text{ mJ cm}^{-2}$  hinweist, zeigt Abb. 6.16.b, dass die doppelte Bestrahlung mit halbiertes Fluenz zu einem deutlich unterschiedlichen Ergebnis führt. Da das Zeitfenster zwischen beiden Pulsen etwa 1 ms betrug, konnte das Material nach der Wechselwirkung mit dem ersten Puls relaxieren. Abb. 6.16.c deutet auf eine Modifikation der Schicht unterhalb der Ablationsschwelle hin, ähnlich wie in Abschnitt 6.2.1.2.

Wie aus den vorherigen Untersuchungen (siehe Abschnitt 6.3) bekannt ist, verursacht die starke Lichteinkopplung einen dunklen Bereich in der Auflichtmikroskop - Aufnahme. In Abb. 6.16.b sieht man, dass im Vergleich zu Abb. 6.16.a weniger Lichteinkopplung stattfindet. Ein möglicher Grund dafür ist, dass die Rauigkeit dieser Stelle deutlich geringer ist.

Für die Einzelpuls-Bestrahlung mit  $200 \text{ mJ cm}^{-2}$  weisen die Auflichtmikroskop - und SEM-Aufnahmen (in Abb. 6.17) auf eine vollständige Modifikation entlang des Spots von der Änderung optischer Konstanten am Rand, bis zur partiellen Ablation der Schicht in der Mitte hin. Der Ablation ist partiell, weil nur das aufgewölbte Bereich der Schicht abgetragen wurde und nicht der gesamte Schichtdicke.



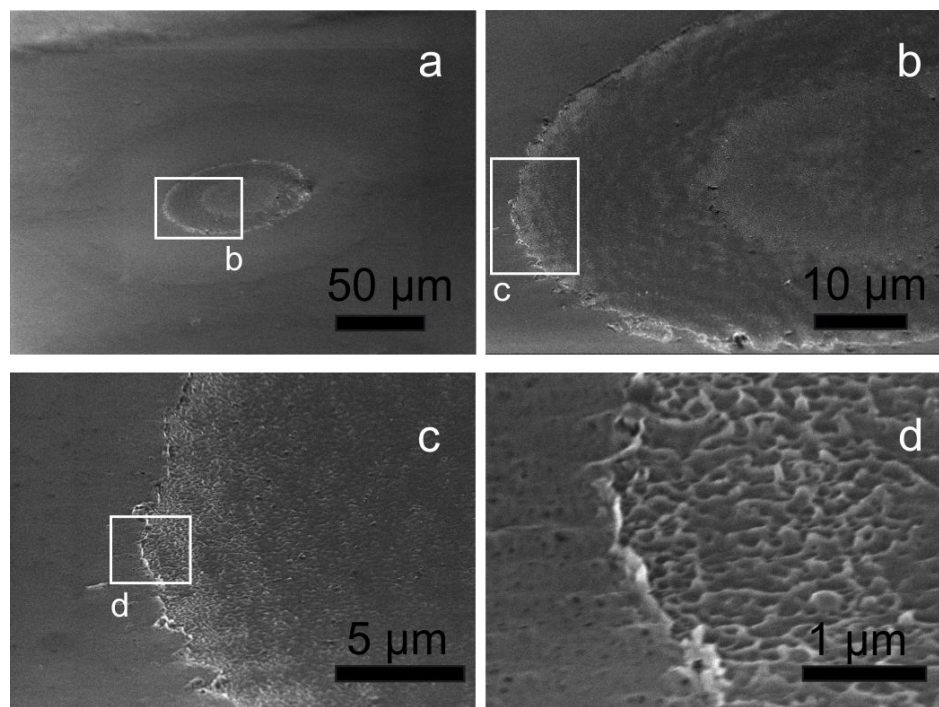
**Abbildung 6.17:** FJZ Probe: **a)** die SEM-Aufnahmen von der bestrahlten Stelle mit  $F_{peak}=200$   $\text{mJ cm}^{-2}$ . Diese Bilder wurden unter  $60^\circ$  Verkipfung der Probe aufgenommen. **b), c)** und **d)** sind jeweils mit höherer Vergrößerung betrachtet und zeigen ein variierendes Schichtprofil in Abhängigkeit der lokalen Fluenz innerhalb des Spots.



**Abbildung 6.18:** Das Höhenprofil der bestrahlten Stelle mit  $F_{peak}=200$   $\text{mJ cm}^{-2}$ . Ablation findet ab  $x=\pm 70$   $\mu\text{m}$  statt. Dies entspricht eine lokale Fluenz  $156$   $\text{mJ cm}^{-2}$ .

Abb. 6.17 von dieser Stelle zeigt ein ringförmiges Oberflächenprofil. Die Bereiche b), c) und d) zeigen die erzeugten Oberflächenstrukturen für verschiedene Bereiche des Spots b). am Rand c) in der Mitte und d) zwischen beiden Regionen. Die Laserbestrahlung mit dieser hohen Fluenz führt zu massiven Veränderung der a-Si:H Oberfläche mit sehr schroffen Oberflächenstrukturen. Dabei zeigen sich deutliche Unterschiede in Form und Größe der erzeugten Strukturen.

Während im Zentrum, c) eher feinkörnig Strukturen mit einer lateralen Größe  $< 500$  nm zu beobachten sind, findet man im Bereich d) deutlich größere Strukturen mit einer lateralen Größe zwischen  $500$  nm und  $2 \mu\text{m}$ . Die Korrelation zwischen Abb. 6.18 und Abb. 6.17 bestätigt die Variation des Höhenprofils im Bezug zu der Änderung der lokalen Fluenz. Das Höhenprofil deutet darauf hin, dass der Ablation ab  $x=\pm 70 \mu\text{m}$  stattgefunden hat. Dies entspricht eine lokale Fluenz  $F=156 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Bis  $x=\pm 40 \mu\text{m}$  ( $F=184 \text{ mJ cm}^{-2}$ ) ist die lokale Fluenz leicht über der Ablationsschwelle, daher wurde im Vergleich zum Zentrum des Spots deutlich weniger Material Abgetragen. Die mittlere Rauigkeit im diesen Bereich ist deutlich höher und beträgt um  $200$  nm. Ab  $x=\pm 40 \mu\text{m}$  bis zum Zentrum des Spots ( $F=200 \text{ mJ cm}^{-2}$ ), wo das Material am meisten abgetragen wurde, ist eine homogene Profil erkennbar.



**Abbildung 6.19:** FZJ Probe: die SEM-Aufnahmen von der doppelpulsbestrahlten Stelle mit  $F_{peak}=100 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Diese Bilder wurden auch unter  $60^\circ$  Verkippung der Probe aufgenommen. Die nummerierten Bereiche sind jeweils mit höherer Vergrößerung betrachtet. Die vergrößerten Aufnahmen zeigen in diesem Fall, dass das Oberflächenprofil im Vergleich zu Abb. 6.17 deutlich homogener ist. Außerdem ist eine klare Grenze zum ablatierten Bereich in c) und d) erkennbar.

Die Beobachtung der doppelpulsbestrahlten Stelle durch SEM in Abb. 6.19 bestätigt die Aussage über die geringere Rauigkeit der behandelten Stelle und dadurch die niedrige Lichteinkopplung. Im Vergleich zu Abb. 6.17 zeigt Abb. 6.19 eine relativ homogene Textur mit niedrigerer Profilhöhe. Außerdem hat der ablatierte Bereich in Abb. 6.19 einen kleineren Durchmesser (etwa  $90\ \mu\text{m}$ ) als in Abb. 6.17 (etwa  $140\ \mu\text{m}$ ).

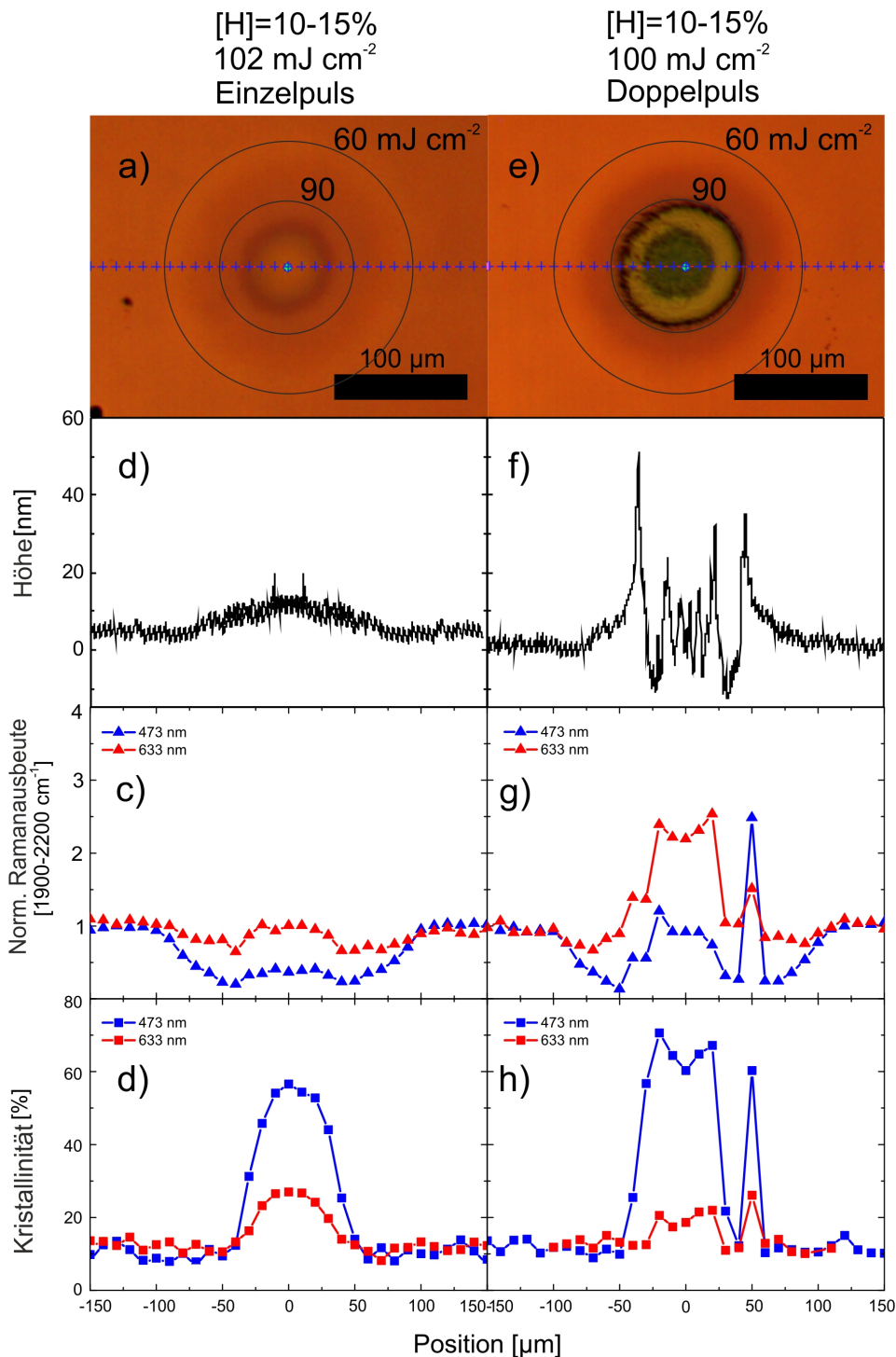
Der detaillierte Vergleich zwischen einfacher und zweifacher Behandlung ist in Abb. 6.20 dargestellt. Hier wird deutlich, dass bei der Einzelpuls-Bestrahlung mit  $F_{peak}=102\ \text{mJ cm}^{-2}$  eine geringe Aufwölbung im Oberflächenprofil stattfindet. In c) und d) ist zu erkennen, dass bereits eine Dissoziation der Si-H Bindungen und Kristallisation stattgefunden hat. Hier ist eine ähnliche Tendenz wie in Abb. 6.5 zu erkennen.

Ein leichter Unterschied zwischen den Beiträgen von  $RA^{473}$  und  $RA^{633}$  ist durch einen erneuten Anstieg in der Mitte zu erkennen.  $X_c^{473}$  und  $X_c^{633}$  zeigen wiederum einen sehr vergleichbaren Verlauf zu Abb. 6.5 durch den gesamten Spot. Die Höhenprofile in Abb. 6.20.b und f zeigen, dass der erste und zweite Puls jeweils den Ablationsprozess in zwei Schritten verursachen. Der erste Puls setzt durch Dissoziation der Si-H Bindungen die Wasserstoffatome frei. Durch die Bildung von  $H_2$  Molekülen bilden sich in der Schicht Mikroblasen. Der zweite Puls führt nun durch die Freisetzung der  $H_2$  Moleküle zu einer partiellen Ablation der Schicht. Allerdings ist in Abb. 6.20.f zu erkennen, dass das Höhenprofil in diesem Fall eine deutlich niedrigere Höhe bis etwa  $50\ \text{nm}$  zeigt, welche im Vergleich zu Abb. 6.18 etwa fünf mal kleiner ist. Diese Eigenschaft kann im Vergleich zur Einzelpuls-Bestrahlung mit  $200\ \text{mJ cm}^{-2}$  ein Vorteil sein, weil sich dadurch eine relativ homogene raue Oberfläche erzeugen lässt. Der Abstand der Ablationsbeginn vom Zentrum aus, beträgt etwa  $45\ \mu\text{m}$ . Dies entspricht einer lokalen Schwellfluenz von  $90\ \text{mJ cm}^{-2}$  für die Ablation. Für die Einzelpuls Bestrahlung wurde für diese Probe eine Ablations-Schwellfluenz von  $156\ \text{mJ cm}^{-2}$  bestimmt. Die Ablationsschwelle sinkt also für die Doppelpulsbestrahlung um 42%.

Abb. 6.20.c und g zeigen den Vergleich von  $RA^{473}$  und  $RA^{633}$  von beiden Stellen. Das Verhalten von  $RA^{633}$  in g) bestätigt wieder den Effekt der starken Lichteinkopplung in der rauen Struktur, wobei hier anhand der geringen Rauigkeit im ablatierten Bereich diese Erhöhung nur etwa dem 2.5 fachen des unbehandelten Bereichs entspricht. Dieses Verhalten ist ähnlich zu dem Verlauf von  $RA^{633}$  in Abb. 6.11.i. Auch bei  $RA^{473}$  ist im Zentrum eine Erhöhung ersichtlich, welche bei Abb. 6.11.i nicht zu sehen war. Bei der Doppelpulsbestrahlung kann ein möglicher Grund dafür an einer weiteren Freisetzung der Wasserstoffatome und deren Mobilisierung zur Oberfläche der Schicht mit der überschüssigen zweiten Pulsenergie sein.

Die Kristallisation der Schicht kann durch die Bestrahlung des zweiten Pulses in der Schicht fortgesetzt werden. Der Vergleich zwischen Abb. 6.20.d und h zeigt, dass die

Erhöhung von  $X_c^{473}$  um etwa 15% durch die zweite Pulsbestrahlung zu Stande kommt. Jedoch zeigt  $X_c^{633}$ , dass dieser Effekt nicht im Volumen der Schicht stattfindet, sondern durch eine oberflächennahe Kristallisation verursacht wird.



**Abbildung 6.20:** Der Vergleich zwischen Einzelpuls- und Doppelpulsbehandlung bei einer Pulsfluenz von 100 mJ cm<sup>-2</sup>. Der Profilvergleich in **b)** und **f)** zeigt, dass der zweite Puls genau an der Stelle einen Teil der Schicht abgetragen hat, an dem der erste Puls eine Kristallisation hervorgerufen hat. **g)** zeigt, dass ein Anstieg der RA<sup>633</sup> den erhöhten Lichteinfall in der rauen Struktur verursachen kann. Dieser Effekt ist vergleichbar mit Abb. 6.11.d und Abb. 6.11.i.



## 6.6 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

In der folgenden Tabelle sind die beobachteten Effekte und diesbezügliche Schwellflu- enzen unter dem Einfluss der Wasserstoffkonzentration für die untersuchten Schichten zusammengefasst.

	Proben					
F [mJ cm <sup>-2</sup> ]	1, PECVD [H]=30%	2, PECVD [H]=13%	FZJ, PECVD [H]=10-15% Einzelpuls	FZJ, PECVD [H]=10-15% Doppelpuls $E_{puls}/2$	3, PECVD [H]<1%	HZB, EBPVD [H]=0%
Si-H Disso- ziation	–	80	60	60	60	–
Kristallisation	110	95	92	92	112	110
Aufwölbung	–	100	77	76	–	–
Ablation	80	120	156	90	≥165	–
Weitere Effekte	Ab ≥ 110 mJ cm <sup>-2</sup> Kristalli- sation der Schicht und ab ≥ 140 mJ cm <sup>-2</sup> Ausbildung einer rauen Struktur im Zentrum des Kraters mittels über- schüssiger Pulsenergie + Anstieg des RA <sup>633</sup> durch light trapping	Ab ≥ 120 Ausbildung einer sehr rauen Struktur + Anstieg des RA <sup>633</sup> durch light trapping	Inhomogenes Ober- raues Ober- flächenprofil im ablatierten Bereich, Höhenprofil bis 300 nm, Durchmesser des ablatierten Bereiches bei 200 mJ cm <sup>-2</sup> : 150 μm	Relativ ho- mogenes Ober- raues Ober- flächenprofil im ablatierten Bereich, Höhenprofil bis 50 nm, Durchmesser des ablatierten Bereiches bei Doppelpuls Bestrahlung mit 100 mJ cm <sup>-2</sup> : 90 μm	Anstieg des RA <sup>473</sup> durch die Akkumu- lation von H Atomen im oberflä- chennahen Bereich + Keine Ausbildung einer rauen Struktur	

Tabelle 6.1: Zusammenfassung der Beobachtungen von Modifikationsprozessen der untersuchten Schichten unter Einfluss der Wasserstoffkonzentration und Anzahl der Pulse.

Die weiteren Aspekte in der Beobachtung des Einflusses der Wasserstoffkonzentra- tion auf die Schichtmodifikation sind in folgenden Punkten zusammengefasst:

- Die Wasserstoffkonzentration beeinflusst die Schwellwerte für die Schichtkristal- lisation weniger, als die Schwellwerte für die Ablation. Jedoch ist die Art der Kris- tallitbildung und deren Struktur vom Wasserstoffgehalt der Schicht abhängig.
- Bei sehr hoher Wasserstoffkonzentration findet zwischen Si-H Dissoziation und Ablation keine Kristallisation statt, sonder bei höheren Fluenzen, etwa bei der

doppelten Ablationsschwelle, findet durch überschüssige Pulsenergie die Kristallisation und Oberflächenaufrauung im Zentrum des Kraters statt.

- Der Ablationsprozess wird aufgrund der Si-H Dissoziation und Freisetzung von Wasserstoffatomen deutlich beeinflusst. Je wasserstoffreicher die Schicht, desto geringer die Ablationsschwelle. Ebenso sind die Profile der Krater von der Wasserstoffkonzentration der Schicht bei Fluenzen leicht über der Ablationsschwelle abhängig.

Bei der Untersuchung von entstandenen rauen Oberflächenstrukturen durch Ablation und deren Einfluss auf die Lichtabsorption, sind folgende Eigenschaften beobachtet worden:

- Raue Strukturen erhöhen die Lichtabsorption durch zwei Prozesse: **a)** Lichtstreuung und mehrfache Reflexion an der Schichtoberfläche. **b)** Lichteinfang durch interne Reflexion und Bildung stehender Wellen, welche zur Lokalisierung des Lichtes führen. Als Folge der mehrfachen internen Reflektion kann die optische Weglänge innerhalb der Schicht verlängert und somit die Absorption erhöht werden.

Neben dem Einfluss der Wasserstoffkonzentration der Schicht auf die Größe der modifizierten Oberflächentextur durch fs-Laserpuls Bestrahlung, ist die Fluenzabhängigkeit der Oberflächentextur ein weiterer Aspekt in der fs-Laser Nanotexturierung der a-Si:H Schichten.

Die Untersuchung mit Doppelpulsbestrahlung mit Fluenzen leicht unterhalb der Ablationsschwelle für eine a-Si:H Schicht ([H]= 10-15%) zeigt, dass

- die Ablationsschwelle durch Doppelpulsbestrahlung um 42% sinkt und
- die Höhe dieser Texturen etwa 5 mal kleiner als die durch einen Puls mit doppelter Peakfluenz hervorgerufenen Strukturen sind.

Weitere mögliche Modifikationen durch mehrfache Bestrahlung können die Variation des Zeitintervalls zwischen den Pulsen, die Anzahl der Pulse, die ungleiche Pulsenergie (mehrfach Pulse mit jeweils unterschiedlichen Fluenzen) und die Pulsform sein. Diese Parameter wurden allerdings nicht in dieser Studie untersucht.

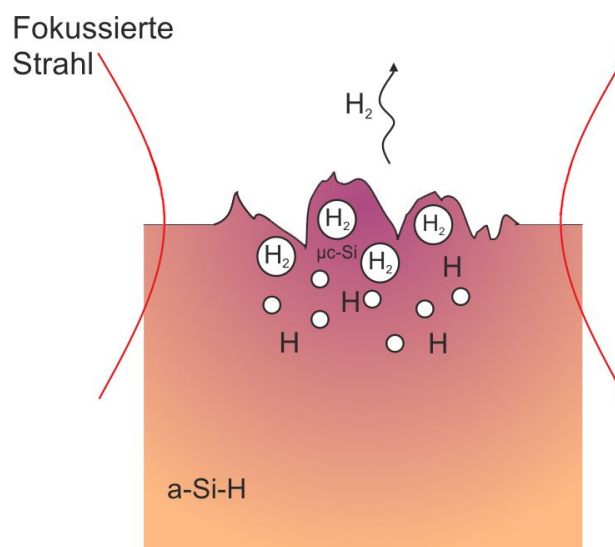


# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

fs-Laser induzierte Modifikation von a-Si:H Dünnschichten zeigt einen komplexen und facettenreichen Prozess, welcher von mehreren Faktoren wie Anteil der Schicht Komponenten und Pulsenergie abhängig ist.

Durch die Bestrahlung der Schicht wurde die Schichtmodifikation in drei Hauptschritten beobachtet (siehe Abbildung):



**Abbildung 7.1:** Schematische Skizze der Freisetzung der Wasserstoffatome und Bildung von Mikroblasen von H<sub>2</sub> Molekülen in der Schicht, als Folge der fs-Laser Dissoziation von Si-H Bindungen. Effusion der H<sub>2</sub> Moleküle aus der Schichtoberfläche kann je nach Pulsenergie zur Aufwölbung der Oberfläche oder sogar zur Ablation führen.

1. Dissoziation der Si-H Bindungen, Freisetzung und Teilffusion der Wasserstoffatomen aus der Schicht.
2. Kristallisation der Schicht nah an der Schichtoberfläche.
3. Ablation und die Entstehung der Oberflächenstrukturen.

Eine systematische Untersuchung über die Rolle der Wasserstoffkonzentration auf die Modifikationssdynamik wurde mithilfe von 3 Proben jeweils mit  $[H] < 1\%$ ,  $[H] = 13\%$  und  $[H] = 30\%$  durchgeführt. Die Wasserstoffkonzentration der Schicht hat allerdings keinen großen Einfluss auf die Schwellwerte für Si-H Dissoziation und Kristallisation als die erste und zweite Stufe der Schichtmodifikation.

Diese Untersuchung zeigt den Einfluss von Wasserstoff insbesondere auf die Ablationsschichten. In dieser Studie wurde festgestellt je größer die  $[H]$ , desto niedriger ist die Ablationsschwelle. Bei der Probe mit  $[H] = 30\%$  konnte keine Dissoziation der Si-H und Kristallisation vor der Ablation beobachtet werden. Erst nach der Ablation wird die kristalline Schicht im Boden des Kraters durch überschüssige Pulsenergie gebildet. In diesem Fall tritt die Ablation noch vor der Kristallisation ein.

Der Nachweis der Kristallisation erfolgte für alle Proben durch Raman Spektroskopie mit zwei Anregungswellenlängen, 473 und 633 nm. Anhand der Bestimmung der Raman-Kristallinität aus beiden Spektren wurde festgestellt, dass die Laserkristallisation nah an der Oberfläche stattgefunden hat. Dieses Erkenntnis wurde zusätzlich durch TEM-Aufnahmen von präparierten Lamellen aus kristallisierten Bereichen für die Probe 2 und 3 bestätigt.

Eine numerisches Verfahren wurde entwickelt, um die Dicke der kristallisierten Schicht zu bestimmen. Mithilfe dieses Modells ist es möglich, eine quantitative Aussage über den kristallinen Anteil der Schicht abhängig von der gemessenen Tiefe in der Schicht für beide Anregungswellenlängen zu treffen. Ebenso wurde aus dem Kristallisationsprofil für beide Anregungswellenlängen die Dicke der kristallisierten Schicht bestimmt.

Anhand der bestimmten Tiefe der kristallinen Schicht für die Probe mit  $[H] < 1\%$  wurde ein Modell für die Laserkristallisation durch nichtlineare Absorption entwickelt, um die Größe des Zwei-Photon-Absorptionskoeffizienten einzuschätzen. Durch die Anpassung dieses Modells an die Dicke der kristallinen Schicht, berechnet aus der Raman-Messungen, wurde die Größe des Zwei-Photon-Absorptionskoeffizienten,  $\beta$  auf etwa  $10 \text{ cm GW}^{-1}$  eingeschätzt. Durch die Simulation der Ausbreitung der Temperatur in der Schicht konnte festgestellt werden, dass die Temperaturenbreitung im Fall von nichtlinearer Absorption nur um etwa 10% zur Erweiterung der kristallinen Segmente in der a-Si:H Schicht führt.

Die Ungleichheit der kristallinen Schichtdicke, berechnet durch Auswertung der Raman - Spektren und TEM - Aufnahmen, deutet auf weitere mögliche Prozesse, wie explosive Kristallisation hin. Diese Diskrepanz fordert eine Optimierung des Berechnungsmodells für das Kristallisationsprofil und Kristallisationsmodell durch nichtlineare Absorption.

Die genaue Beobachtung der kristallinen Struktur gebildet nah an der Oberfläche zeigt den Einfluss der Wasserstoffkonzentration der Schicht auf die Ausbildung der kristallinen Struktur. Die TEM-Aufnahmen von den Proben 2 und 3 zeigen allerdings deutlich unterschiedliche kristallisierte Domänen. Während die TEM-Aufnahmen der Probe 2 eine klare und konstante Grenze zwischen amorphem und kristallinem Bereich zeigt, deutet die TEM-Aufnahme der Probe 3 auf eine stark schwankende kristalline Schichtdicke hin. Aufgrund der größeren Wasserstoffkonzentration in Probe 2, zeigen die TEM-Aufnahmen eine Anhäufung der Wasserstoffmikroblasen in der kristallinen Schicht nah an der Oberfläche. Dies ist jedoch nicht bei Probe 3 zu erkennen.

Ein wichtiges Phänomen bei den lasertexturierten Schichten durch Ablation ist die erhöhte Absorption durch starke Einkopplung und Einfang des Lichts sowohl an der Oberfläche, als auch innerhalb der modifizierten Schicht. Dieses Phänomen ist aus der Beobachtung der außergewöhnlichen Erhöhung der  $RA^{633}$  an der rauen Oberfläche vom ablatierten Bereich zu erkennen. Die weiteren Untersuchungen mithilfe der spektralen Interferometrie an denselben Stellen zeigt, dass eingefangenes Licht durch mehrfache interne Reflexion stehende elektromagnetische Wellen als lokalisierte Moden bilden, welche eine lange Lebensdauer haben. Dieser Effekt verursacht eine Verlängerung der Propagationzeit in der Schicht bis 100 fs. Wenn die Propagationszeit auf einer Längenskala umgerechnet wird, ergibt sich eine Länge von 9  $\mu\text{m}$ , welche eine 30 fache Dicke der untersuchten a-Si:H Schicht ist. Dieser außergewöhnliche Propagationslänge verursacht die erhöhte Absorption des Lichts in der laserbehandelten Schicht. Erhöhte Absorption in den laserbehandelten Schichten aufgrund der speziellen Oberflächenstruktur ist von Interesse für die Optimierung der zukünftigen Solarzellen.

Bei Probe 2 mit  $[H]= 13\%$  zeigt die Untersuchung der rauen Oberfläche, modifiziert durch fs - Laserbestrahlung mithilfe der AFM-Aufnahmen die Abhängigkeit der Form und der Höhe der nanotexturierten Oberfläche von der Fluenz. Bei der Ablation leicht oberhalb der Schwelle steigt die Rauigkeit an. Der deutliche Einfluss der Wasserstoffkonzentration bei der Entstehung der Oberflächenrauigkeit durch Ablation zeigt, dass bei der Einzelpuls-Bestrahlung der a-Si:H Probe 2 mit  $[H]= 13\%$  die entstandene raue Struktur die maximale Höhe hat.

Weiterhin kann bei der Doppelpulsbestrahlung leicht unterhalb der Ablationsschwelle die Ablation durch den zweiten Puls stattfinden. In diesem Fall teilt sich die Modifikation in zwei Schritte. Vergleichsweise hat die doppeltbestrahlte Stelle mit der Fluenz =  $F/2$  eine homogene und feinere Oberflächentextur, als die Einzelpuls-bestrahlte Stelle mit der Fluenz=  $F$ . Außerdem sinkt die Ablationsschwelle durch die Doppelpulsbestrahlung um 42%. Durch eine weitere Feinjustierung der Parameter bei der Mehrfach-Puls-Bestrahlung, z.B. mit unterschiedlichen Pulsenergien in zwei oder mehreren Schritten, besteht die Möglichkeit Oberflächentexturen gezielt zu beeinflussen und einzustellen.



# Literaturverzeichnis

- [1] M.-J. Sher, K. Hammond, L. Christakis, and E. Mazur, "The photovoltaic potential of femtosecond-laser textured amorphous silicon," *Proc. of SPIE Vol. 8608*, p. 86080R, Mar. 2013.
- [2] M. Göppert-Mayer, "Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen," *Annalen der Physik*, vol. 401, no. 3, pp. 273–294, 1931.
- [3] S. Mao, F. Quéré, S. Guizard, X. Mao, R. Russo, G. Petite, and P. Martin, "Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics," *Appl. Phys. A*, vol. 79, p. 1695, June 2004.
- [4] L. Cerami, E. Mazur, S. Nolte, and C. Schaffer, "Femtosecond laser micromachining," in *Ultrafast Nonlinear Optics* (R. Thomson, C. Leburn, and D. Reid, eds.), Scottish Graduate Series, pp. 287–321, Springer International Publishing, 2013.
- [5] S. K. Sundaram and E. Mazur, "Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses," *Nature Mat.*, vol. 1, pp. 217–224, Dec. 2002.
- [6] T. Y. Choi, D. J. Hwang, and C. P. Grigoropoulos, "Ultrafast laser-induced crystallization of amorphous silicon films," *Opt. Eng.*, vol. 42, p. 3383, Nov. 2003.
- [7] Y. Dai, M. He, X.-N. Yan, and G.-H. Ma, "Crystallization of amorphous silicon film induced by a near-infrared femtosecond laser," *J. Infrared. Millim. W.*, vol. 30, pp. 202–206, Mar. 2012.
- [8] J.-M. Shieh, Z.-H. Chen, B.-T. Dai, Y.-C. Wang, A. Zaitsev, and C.-L. Pan, "Near-infrared femtosecond laser-induced crystallization of amorphous silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 7, pp. 1232–1234, 2004.
- [9] H. Wang, P. Kongsuwan, G. Satoh, and Y. Lawrence Yao, "Femtosecond Laser-Induced Simultaneous Surface Texturing and Crystallization of a-Si:H Thin Film: Absorption and Crystallinity," *J. Manuf. Sci. Eng.*, vol. 134, no. 3, p. 031006, 2012.



- [10] H. Wang, P. Kongsuwan, G. Satoh, and Y. L. Yao, "Femtosecond laser-induced simultaneous surface texturing and crystallization of a-Si:H thin film: morphology study," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 65, pp. 1691–1703, Apr. 2013.
- [11] B. Nayak and M. Gupta, "Femtosecond-laser-induced-crystallization and simultaneous formation of light trapping microstructures in thin a-Si:H films," *Applied Physics A*, vol. 89, pp. 663–666, Sept. 2007.
- [12] X. C. Wang, H. Y. Zheng, C. W. Tan, F. Wang, H. Y. Yu, and K. L. Pey, "Femtosecond laser induced surface nanostructuring and simultaneous crystallization of amorphous thin silicon film," *Optics Express*, vol. 18, p. 19379, Aug. 2010.
- [13] A. V. Emelyanov, M. V. Khenkin, A. G. Kazanskii, P. A. Forsh, P. K. Kashkarov, M. Gecevicius, M. Beresna, and P. G. Kazansky, "Femtosecond laser induced crystallization of hydrogenated amorphous silicon for photovoltaic applications," *Thin Solid Films*, vol. 556, pp. 410–413, Apr. 2014.
- [14] V. A. Volodin, M. D. Efremov, G. A. Kachurin, A. G. Cherkov, M. Deutschmann, and N. Baersch, "Phase transitions in a-Si : H films on a glass irradiated by high-power femtosecond pulses: Manifestation of nonlinear and nonthermal effects," *JETP Lett.*, vol. 86, no. 2, pp. 119–122, 2007.
- [15] A. V. Emelyanov, A. G. Kazanskii, P. K. Kashkarov, O. I. Konkov, E. I. Terukov, P. A. Forsh, M. V. Khenkin, A. V. Kukin, M. Beresna, and P. Kazansky, "Effect of the femtosecond laser treatment of hydrogenated amorphous silicon films on their structural, optical, and photoelectric properties," *Semiconductors*, vol. 46, pp. 749–754, June 2012.
- [16] V. A. Volodin and A. S. Kachko, "Crystallization of hydrogenated amorphous silicon films by exposure to femtosecond pulsed laser radiation," *Semiconductors*, vol. 45, pp. 265–270, Feb. 2011.
- [17] D. Differt, B. Soleymanzadeh, F. Lükermann, C. Strüber, W. Pfeiffer, and H. Stiebig, "Enhanced light absorption in nanotextured amorphous thin-film silicon caused by femtosecond-laser materials processing," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 135, pp. 72–77, Apr. 2015.
- [18] A. V. Shah, H. Schade, M. Vanecek, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz, and J. Bailat, "Thin-film silicon solar cell technology," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 12, pp. 113–142, Mar. 2004.
- [19] A. Shah, *Thin-film silicon solar cells*. Lausanne, Switzerland; Boca Raton, FL: EPFL Press ; CRC Press [distributor], 2010.

- [20] S. O. Kasap and P. Capper, eds., *Springer handbook of electronic and photonic materials*. New York: Springer, 2006.
- [21] J. D. Joannopoulos, D. C. Allan, and D. E. Carlson, eds., *The physics of hydrogenated amorphous silicon. 2: Electronic and vibrational properties*. No. 56 in Topics in applied physics, Berlin: Springer, 1984.
- [22] R. A. Street, *Hydrogenated amorphous silicon*. Cambridge solid state science series, Cambridge u.a: Cambridge Univ. Press, 2005.
- [23] D. A. Drabold, "Silicon: the gulf between crystalline and amorphous," *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, vol. 5, pp. 359–360, Nov. 2011.
- [24] A. H. M. Smets, W. M. M. Kessels, and M. C. M. van de Sanden, "Vacancies and voids in hydrogenated amorphous silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 10, p. 1547, 2003.
- [25] D. L. Staebler and C. R. Wronski, "Optically induced conductivity changes in discharge-produced hydrogenated amorphous silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 51, no. 6, p. 3262, 1980.
- [26] M. Fox, *Optical properties of solids*. No. v. 3 in Oxford master series in condensed matter physics, Oxford ; New York: Oxford University Press, 2nd ed., 2010.
- [27] H. Wang, *Laser surface texturing, crystallization and scribing of thin film in solar cell application*. PhD thesis, Columbia University, New York, USA, 2013.
- [28] A. Kolodziej, "Staebler-Wronski Effect in Amorphous Silicon and its Alloys," *Opto-Electron. Rev.*, vol. 12, no. 1, pp. 21–32, 2004.
- [29] K. Yamamoto, A. Nakajima, M. Yoshimi, T. Sawada, S. Fukuda, T. Suezaki, M. Ichikawa, Y. Koi, M. Goto, T. Meguro, T. Matsuda, M. Kondo, T. Sasaki, and Y. Tawada, "A high efficiency thin film silicon solar cell and module," *Solar Energy*, vol. 77, pp. 939–949, Dec. 2004.
- [30] S. Liu, X. Zeng, W. Peng, H. Xiao, W. Yao, X. Xie, C. Wang, and Z. Wang, "Improvement of amorphous silicon n-i-p solar cells by incorporating double-layer hydrogenated nanocrystalline silicon structure," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, pp. 121–125, Jan. 2011.
- [31] E. Yablonovitch, "Intensity enhancement in textured optical sheets for solar cells," in *Fourth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference* (W. Bloss and G. Grassi, eds.), pp. 465–476, Springer Netherlands, 1982.

- [32] Z. Yu, A. Raman, and S. Fan, "Fundamental limit of nanophotonic light trapping in solar cells," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 107, no. 41, pp. 17491–17496, 2010.
- [33] H. Schade and Z. E. Smith, "Mie scattering and rough surfaces," *Appl. Opt.*, vol. 24, pp. 3221–3226, Oct 1985.
- [34] N. H. Nickel, *Laser crystallization of silicon*. Amsterdam; London: Elsevier, 2003.
- [35] G. Marcins, J. Butikova, I. Tale, B. Polyakov, R. Kalendarjov, and A. Muhin, "Crystallization processes of amorphous Si by thermal annealing and pulsed laser processing," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 23, p. 012035, June 2011.
- [36] X. Liu, D. Du, and G. Mourou, "Laser ablation and micromachining with ultrashort laser pulses," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 33, pp. 1706–1716, Oct. 1997.
- [37] C. P. Grigoropoulos, *Transport in laser microfabrication: fundamentals and applications*. Cambridge, UK ; New York: Cambridge University Press, 2009.
- [38] J. Krüger and W. Kautek, "The femtosecond pulse laser: a new tool for micromachining," *Laser Physics*, vol. 9, pp. 30–40, 1999.
- [39] K. Sugioka and Y. Cheng, "Ultrafast lasers—reliable tools for advanced materials processing," *Light: Science & Applications*, vol. 3, p. e149, Apr. 2014.
- [40] F. Träger, ed., *Springer handbook of lasers and optics*. Sect. 12, New York: Springer, 2007.
- [41] C. Rullière, ed., *Femtosecond laser pulses: principles and experiments*. Advanced texts in physics, New York: Springer, 2nd ed., 2005.
- [42] L. Englert, *Nanostrukturierung von Dielektrika mit geformten Femtosekunden-Laserpulsen*. PhD thesis, Universität Kassel, 2013: Kassel University Press GmbH, 2014.
- [43] G. A. McRae, "A Question of Laser Intensity," *Laser Chemistry*, vol. 14, no. 4, pp. 245–249, 1994.
- [44] S. Y. Mironov, V. V. Lozhkarev, E. A. Khazanov, and G. Mourou, "Compression of femtosecond pulses with a Gaussian temporal and spatial intensity distribution," *Quantum Electronics*, vol. 43, pp. 711–714, Aug. 2013.

- [45] J. B. Ashcom, *The role of focusing in the interaction of femtosecond laser pulses with transparent materials*. PhD thesis, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, USA, 2003.
- [46] S. Martin, *Zerstörmechanismen in optischen Materialien bei Anregung mit ultrakurzen Laserpulsen*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, Berlin, 2004.
- [47] J.-C. Diels and W. Rudolph, *Ultrashort laser pulse phenomena: fundamentals, techniques, and applications on a femtosecond time scale*. Optics and photonics, Amsterdam ; Boston: Elsevier / Academic Press, 2nd ed., 2006.
- [48] D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier, and G. Mourou, "Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO<sub>2</sub> with pulse widths from 7 ns to 150 fs," *Applied Physics Letters*, vol. 64, no. 23, p. 3071, 1994.
- [49] E. G. Gamaly, A. V. Rode, and B. Luther-Davies, "Ultrafast ablation with high-pulse-rate lasers. Part I: Theoretical considerations," *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 8, p. 4213, 1999.
- [50] E. G. Gamaly, A. V. Rode, B. Luther-Davies, and V. T. Tikhonchuk, "Ablation of solids by femtosecond lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics," *Physics of Plasmas*, vol. 9, no. 3, p. 949, 2002.
- [51] L. Jiang and H. Tsai, "Femtosecond laser ablation: challenges and opportunities," *NSF Workshop on Unsolved Problems and Research Needs in Thermal Aspects of Material Removal Processes*, pp. 1–15, 2003.
- [52] L. V. Keldysh, "Ionization in the field of a strong electromagnetic wave," *Soviet Physics JETP*, vol. 20, pp. 1307–1314, May 1965.
- [53] B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, "Laser-Induced Damage in Dielectrics with Nanosecond to Subpicosecond Pulses," *Physical Review Letters*, vol. 74, pp. 2248–2251, Mar. 1995.
- [54] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, "Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics," *Physical Review B*, vol. 53, pp. 1749–1761, Jan. 1996.
- [55] D. Bäuerle, *Laser processing and chemistry*. Berlin: Springer, 4. ed., 2011.
- [56] P. Balling and J. Schou, "Femtosecond-laser ablation dynamics of dielectrics: basics and applications for thin films," *Reports on Progress in Physics*, vol. 76, p. 036502, Mar. 2013.

- [57] A. Kaiser, B. Rethfeld, M. Vicanek, and G. Simon, "Microscopic processes in dielectrics under irradiation by subpicosecond laser pulses," *Phys. Rev. B*, vol. 61, pp. 11437–11450, May 2000.
- [58] D. von der Linde, K. Sokolowski-Tinten, and J. Bialkowski, "Laser–solid interaction in the femtosecond time regime," *Applied Surface Science*, vol. 109–110, pp. 1–10, Feb. 1997.
- [59] E. Gamaly, "The physics of ultra-short laser interaction with solids at non-relativistic intensities," *Phys. Rep.*, vol. 508, pp. 91–243, Nov. 2011.
- [60] B. Rethfeld, K. Sokolowski-Tinten, D. von der Linde, and S. Anisimov, "Timescales in the response of materials to femtosecond laser excitation," *Applied Physics A*, vol. 79, pp. 767–769, Sept. 2004.
- [61] R. R. Gattass and E. Mazur, "Femtosecond laser micromachining in transparent materials," *Nature Photonics*, vol. 2, no. 4, pp. 219–225, 2008.
- [62] D. von der Linde and N. Fabricius, "Observation of an electronic plasma in picosecond laser annealing of silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 41, no. 10, p. 991, 1982.
- [63] J. P. Callan, A. M.-T. Kim, C. A. D. Roeser, and E. Mazur, "Universal dynamics during and after ultrafast laser-induced semiconductor-to-metal transitions," *Physical Review B*, vol. 64, p. 073201, July 2001.
- [64] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, and D. von der Linde, "Ultrafast laser-induced order-disorder transitions in semiconductors," *Physical Review B*, vol. 51, pp. 14186–14198, May 1995.
- [65] K. Sokolowski-Tinten and D. von der Linde, "Generation of dense electron-hole plasmas in silicon," *Physical Review B*, vol. 61, pp. 2643–2650, Jan. 2000.
- [66] M. D. Perry, B. C. Stuart, P. S. Banks, M. D. Feit, V. Yanovsky, and A. M. Rubenchik, "Ultrashort-pulse laser machining of dielectric materials," *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 9, 1999.
- [67] M. Lenzner, J. Krüger, S. Sartania, Z. Cheng, C. Spielmann, G. Mourou, W. Kautek, and F. Krausz, "Femtosecond Optical Breakdown in Dielectrics," *Physical Review Letters*, vol. 80, pp. 4076–4079, May 1998.
- [68] J. Van Vechten, R. Tsu, and F. Saris, "Nonthermal pulsed laser annealing of si; plasma annealing," *Physics Letters A*, vol. 74, pp. 422–426, Dec. 1979.

- [69] C. W. Siders, "Detection of Nonthermal Melting by Ultrafast X-ray Diffraction," *Science*, vol. 286, pp. 1340–1342, Nov. 1999.
- [70] A. Rousse, C. Rischel, S. Fourmaux, I. Uschmann, S. Sebban, G. Grillon, P. Balcou, E. Förster, J. P. Geindre, P. Audebert, J. C. Gauthier, and D. Hulin, "Non-thermal melting in semiconductors measured at femtosecond resolution," *Nature*, vol. 410, pp. 65–68, Mar. 2001.
- [71] Y. B. Band, *Light and matter: electromagnetism, optics, spectroscopy and lasers*. Chichester: John Wiley, 2006.
- [72] A. Miller, D. A. Miller, and S. D. Smith, "Dynamic non-linear optical processes in semiconductors," *Advances in Physics*, vol. 30, pp. 697–800, Dec. 1981.
- [73] E. W. Van Stryland, "Two Photon Absorption, Nonlinear Refraction, And Optical Limiting In Semiconductors," *Optical Engineering*, vol. 24, p. 244613, Aug. 1984.
- [74] E. F. Schubert, "Refractive index and extinction coefficients of materials." Filmetrics Corporation of San Diego, California, Website, 2002. <http://ecse.rpi.edu/~schubert/>; abgerufen am 21. Mai 2015.
- [75] Y. J. Ma, J. I. Oh, D. Q. Zheng, W. A. Su, and W. Z. Shen, "Tunable nonlinear absorption of hydrogenated nanocrystalline silicon," *Optics Letters*, vol. 36, p. 3431, Aug. 2011.
- [76] A. D. Bristow, N. Rotenberg, and H. M. van Driel, "Two-photon absorption and kerr coefficients of silicon for 850–2200 nm," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 19, p. 191104, 2007.
- [77] D. Sands, "Pulsed Laser Heating and Melting," in *Heat Transfer - Engineering Applications* (V. Vikhrenko, ed.), InTech, Dec. 2011.
- [78] P. Lengsfeld, *Successive laser crystallization of doped and undoped a-Si:H*. PhD thesis, TU Berlin, Berlin, Germany, 2001.
- [79] H. Wang, F. Lusquiños, and Y. L. Yao, "Effect of hydrogen on surface texturing and crystallization of a-Si:H thin film irradiated by excimer laser," *Applied Physics A*, vol. 107, pp. 307–320, May 2012.
- [80] M. Khenkin, A. Emelyanov, A. Kazanskii, P. Forsh, M. Beresna, M. Gecevicius, and P. Kazansky, "Effect of hydrogen concentration on structure and photoelectric properties of a-Si:H films modified by femtosecond laser pulses," *Canadian Journal of Physics*, vol. 92, pp. 883–887, July 2014.

- [81] N. H. Nickel, K. Brendel, and R. Saleh, "Laser crystallization of hydrogenated amorphous silicon," *physica status solidi (c)*, vol. 1, pp. 1154–1168, Mar. 2004.
- [82] Y. Izawa, S. Tokita, M. Fujita, T. Norimatsu, and Y. Izawa, "Ultra fast melting process in femtosecond laser crystallization of thin a-Si layer," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, pp. 9764–9769, Sept. 2009.
- [83] G. Götz, "Explosive crystallization processes in silicon," *Applied Physics A Solids and Surfaces*, vol. 40, pp. 29–36, May 1986.
- [84] K. Murakami, O. Eryu, K. Takita, and K. Masuda, "Explosive crystallization starting from an amorphous-silicon surface region during long pulsed-laser irradiation," *Physical Review Letters*, vol. 59, pp. 2203–2206, Nov. 1987.
- [85] J. S. Im, H. J. Kim, and M. O. Thompson, "Phase transformation mechanisms involved in excimer laser crystallization of amorphous silicon films," *Applied Physics Letters*, vol. 63, no. 14, p. 1969, 1993.
- [86] E. Mathé, A. Naudon, M. Elliq, E. Fogarassy, and S. de Unamuno, "Influence of hydrogen on the structure and surface morphology of pulsed ArF excimer laser crystallized amorphous silicon thin films," *Applied Surface Science*, vol. 54, pp. 392–400, Jan. 1992.
- [87] J. König, S. Nolte, and A. Tünnermann, "Plasma evolution during metal ablation with ultrashort laser pulses," *Opt. Express*, vol. 13, pp. 10597–10607, Dec 2005.
- [88] S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, A. Tünnermann, B. N. Chichkov, B. Wellegehausen, and H. Welling, "Ablation of metals by ultrashort laser pulses," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 14, p. 2716, Oct. 1997.
- [89] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. Alvensleben, and A. Tünnermann, "Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids," *Applied Physics A Materials Science & Processing*, vol. 63, pp. 109–115, Aug. 1996.
- [90] J. Bonse, K. W. Brzezinka, and A. J. Meixner, "Modifying single-crystalline silicon by femtosecond laser pulses: an analysis by micro Raman spectroscopy, scanning laser microscopy and atomic force microscopy," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 221, no. 1-4, pp. 215–230, 2004.
- [91] T. Y. Choi and C. P. Grigoropoulos, "Observation of Femtosecond Laser-Induced Ablation in Crystalline Silicon," *Journal of Heat Transfer*, vol. 126, no. 5, p. 723, 2004.

- [92] T.-H. Her, R. J. Finlay, C. Wu, S. Deliwala, and E. Mazur, "Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses," *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 12, p. 1673, 1998.
- [93] B. R. Tull, J. E. Carey, E. Mazur, J. P. McDonald, and S. M. Yalisove, "Silicon surface morphologies after femtosecond laser irradiation," *MRS Bulletin*, vol. 31, pp. 626–633, Jan. 2006.
- [94] M. Aeschlimann, T. Brixner, D. Differt, U. Heinzmann, M. Hensen, C. Kramer, F. Lükermann, P. Melchior, W. Pfeiffer, M. Piecuch, C. Schneider, H. Stiebig, C. Strüber, and P. Thielen, "Perfect absorption in nanotextured thin films via Anderson-localized photon modes," *Nature Photonics*, pp. 663–668, Aug. 2015.
- [95] A. Vorobyev and C. Guo, "Direct creation of black silicon using femtosecond laser pulses," *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 7291–7294, June 2011.
- [96] Femto Lasers, Fernkorngasse 10, 1100 Vienna, Austria, *User's manual for Mirror-dispersion-controlled Ti:Sapphire Oscillator*, 2008.
- [97] Femto Lasers, Fernkorngasse 10, 1100 Vienna, Austria, *FEMTO-POWER™ COMPACT™ PRO, Femtosecond Multi-pass Amplifier, User's manual, Version 3.3*, 2008.
- [98] Thales Optronique S.A.S, 2, avenue Gay-Lussac – CS 90502, 78995 Élancourt Cedex – FRANCE, *Etna, Diode-Pumped Compact Series*.
- [99] B. E. A. Saleh and M. C. Teich, *Fundamentals of photonics*. Wiley series in pure and applied optics, Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2. ed., 2007.
- [100] C. Neumann, *Lasermaterialbearbeitung von a-Si:H Schichten mit einzelnen fs-Laserpulsen*. Bachelor thesis, Universität Bielefeld, Germany, 2012.
- [101] C. Schäfermeier, "Gaussian beam profile." Latex code for Gaussian beam profile, 2012. <http://tug.org/PSTricks/main.cgi>; abgerufen am 25. Januar 2016.
- [102] DataRay Inc. 14505 Seaman Gulch Road, Bella Vista, CA 96008, USA, *Win-CamD Series, Laser Beam Imagers User Manual, Rev. 1003a*, 2010.
- [103] Swamp Optics, LLC. 6300 Powers, Ferry Rd., Suite 600-345 Atlanta, GA 30339, USA, *FROG Tutorial*, 2003.
- [104] R. Trebino, *Frequency-resolved optical gating: the measurement of ultrashort laser pulses*. Boston: Kluwer Academic, 2000.



- [105] K. Seshan, ed., *Handbook of thin film deposition: techniques, processes, and technologies*. Amsterdam ; Boston : Waltham: Elsevier ; William Andrew, 3rd ed., 2012.
- [106] F. Lükermann, *Plasmon supported defect absorption in amorphous silicon thin film solar cells and devices*. PhD thesis, Universität Bielefeld, Bielefeld, 2013.
- [107] J. Poortmans and V. Arkhipov, eds., *Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications*. Wiley series in materials for electronic and optoelectronic applications, Chichester, England ; Hoboken, NJ: Wiley, 2007.
- [108] U. Rau, D. Abou-Ras, and T. Kirchartz, eds., *Advanced characterization techniques for thin film solar cells*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2011.
- [109] I. M. Watt, *The principles and practice of electron microscopy*. Cambridge ; New York: Cambridge University Press, 2nd ed., 1997.
- [110] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*. New York: Springer, 2nd ed., 2009.
- [111] P. West, *Introduction to Atomic Force Microscopy: Theory, Practice, Applications*. Pacific Nanotechnology, Santa Clara, CA: P. West, 2006.
- [112] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light*. Amsterdam ; New York : New York: North-Holland Pub. Co. ; sole distributors for the U.S.A. and Canada, Elsevier North-Holland, 1977.
- [113] H. G. Tompkins, *Handbook of ellipsometry*. Norwich, NY : Heidelberg, Germany: William Andrew Pub. ; Springer, 2005.
- [114] O. S. Heavens, *Optical properties of thin solid films*. New York: Dover Publications, 1991.
- [115] A. Brechling, *Charakterisierung von Phospholipid Mono-, Bi- und Multilayern auf funktionalisierten Alkylsiloxan Self-Assembled Monolayern auf Si(100) Substraten*. PhD thesis, Universität Bielefeld, Bielefeld, Germany, 2003.
- [116] ACCURION GmbH, Stresemannstrasse 30, 37079 Goettingen, Germany, *Principles of Nulling and Imaging Ellipsometry*, 1999.
- [117] H. Günzler and H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie: eine Einführung*. Weinheim: Wiley-VCH, 4., vollst. überarb. und aktualisierte aufl ed., 2003.

- [118] M. Brodsky, M. Cardona, and J. Cuomo, "Infrared and raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering," *Phys. Rev. B*, vol. 16, pp. 3556–3571, Oct 1977.
- [119] A. A. Langford, M. L. Fleet, B. P. Nelson, W. A. Lanford, and N. Maley, "Infrared absorption strength and hydrogen content of hydrogenated amorphous silicon," *Physical Review B*, vol. 45, pp. 13367–13377, June 1992.
- [120] M. Cardona, "Vibrational Spectra of Hydrogen in Silicon and Germanium," *physica status solidi (b)*, vol. 118, pp. 463–481, Aug. 1983.
- [121] Y. Hu, G. Chen, Y. Wu, S. Yin, Z. Gao, Q. Wang, X. Song, and J. Deng, "Infrared-transmission spectra and hydrogen content of hydrogenated amorphous silicon," *Science in China Series G*, vol. 47, no. 3, pp. 381–392, 2004.
- [122] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. Hoboken, NJ: J. Wiley, 2005.
- [123] C. Kittel, J. M. Greß, and A. Lessard, *Einführung in die Festkörperphysik*. München: Oldenbourg, 12., vollst. überarb. und aktualisierte aufl ed., 1999.
- [124] C. Droz, *Thin Film Microcrystalline Silicon Layers and Solar Cells: Microstructure and Electrical Performances*. PhD thesis, Universite de Neuchatel, Neuchatel, 2003.
- [125] M. B. Fenn, P. Xanthopoulos, G. Pyrgiotakis, S. R. Grobmyer, P. M. Pardalos, and L. L. Hench, "Raman Spectroscopy for Clinical Oncology," *Advances in Optical Technologies*, vol. 2011, pp. 1–20, 2011.
- [126] HORIBA Jobin Yvon - Raman Division, 231, Rue de Lille 59650 Villeneuve d'Ascq France, *LabRam Aramis User Manual, Version 2.02*, 2007.
- [127] E. Bustarret, M. A. Hachicha, and M. Brunel, "Experimental determination of the nanocrystalline volume fraction in silicon thin films from Raman spectroscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 52, no. 20, p. 1675, 1988.
- [128] G. Lucovsky, R. Nemanich, and J. Knights, "Structural interpretation of the vibrational spectra of a-Si: H alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 19, pp. 2064–2073, Feb. 1979.
- [129] B. Soleymanzadeh, F. Lükermann, M. Hensen, C. Strüber, H. Stiebig, and W. Pfeiffer, "Depth dependent layer recrystallization of hydrogenated amorphous silicon by femtosecond laser irradiation," *Applied Physics Letters*, under preparation.

- [130] M. Born and E. Wolf, *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. Oxford ; New York: Pergamon Press, 6th ed., 1980.
- [131] S. Byrnes, "Fresnel equation solver for multi-layer thin films." MATHEMATICA © Notebook, 2012. <http://sjbyrnes.com/fresnel-solver.nb>; abgerufen am 27. November 2014.
- [132] R. G. Sparks and M. A. Paesler, "Depth profiling of residual stress along interrupted test cuts in machined germanium crystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 71, no. 2, p. 891, 1992.
- [133] S. de Unamuno and E. Fogarassy, "A thermal description of the melting of c- and a-silicon under pulsed excimer lasers," *Applied Surface Science*, vol. 36, pp. 1–11, Jan. 1989.
- [134] D. P. Korfiatis, K.-A. T. Thoma, and J. C. Vardaxoglou, "Conditions for femto-second laser melting of silicon," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, pp. 6803–6808, Nov. 2007.
- [135] T. Sjodin, H. Petek, and H.-L. Dai, "Ultrafast Carrier Dynamics in Silicon: A Two-Color Transient Reflection Grating Study on a ( 111 ) Surface," *Physical Review Letters*, vol. 81, pp. 5664–5667, Dec. 1998.
- [136] A. J. Sabbah and D. M. Riffe, "Femtosecond pump-probe reflectivity study of silicon carrier dynamics," *Physical Review B*, vol. 66, Oct. 2002.
- [137] W. Beyer and F. Einsele, "Hydrogen effusion experiments," in *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells* (D. Abou-Ras, T. Kirchartz, and U. Rau, eds.), pp. 449–475, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Apr. 2011.
- [138] M. Sheik-Bahae, A. Said, T.-H. Wei, D. Hagan, and E. Van Stryland, "Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 26, pp. 760–769, Apr. 1990.
- [139] B. Soleymanzadeh, W. Beyer, F. Luekermann, D. Differt, W. Pfeiffer, and H. Stiebig, "Modification of a-Si:H Films via Non-linear Femtosecond Laser Pulse Absorption," *Energy Procedia*, vol. 60, pp. 90–95, 2014.
- [140] H. Stiebig, "Wissenschaftlicher Ergebnisbericht für Globe-Si Projekt," 1/2015.
- [141] H. Stiebig, "Wissenschaftlicher Ergebnisbericht für Globe-Si Projekt," 1/2014.
- [142] H. Stiebig, "Wissenschaftlicher Ergebnisbericht für Globe-Si Projekt," 2/2014.

# Danksagung

Eine wissenschaftliche Arbeit ist nie das Werk einer einzelnen Person, deshalb ist es jetzt an der Zeit, mich bei allen Menschen zu bedanken, die mir die Erstellung meiner Dissertation ermöglicht haben.

Mein besonderer Dank geht an Herrn Prof. Dr. Walter Pfeiffer, weil er mich immer gefördert hat weiter zu suchen, weiter zu lernen und neue Fragen zu stellen. Er stellte Fragen, tiefgründig und visionär wie seine Denkweise. Ich schätze seinen kompetenten und profunden Rat und seine Hilfe sehr. Ohne seine geduldige Unterstützung wäre mir diese Arbeit nicht vorstellbar gewesen.

Herrn Prof. Dr. Helmut Stiebig danke ich für seinen enormen Einsatz und die hervorragende fachliche Betreuung. Ich verdanke ihm darüber hinaus jede erdenkliche, hilfreiche Unterstützung und viele anregende Diskussionen. Jede Phase dieser Arbeit wurde von ihm intensiv, professionell und warmherzig begleitet.

Ich danke Herrn Prof. Andreas Hütten sehr, sowohl für die großartige Kooperation während meiner Promotion für die FIB Präparationen als auch als kompetenten Gutachter meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Edwin Laermann danke ich besonders für seine entscheidende Rolle in meinem Physikstudium an der Universität Bielefeld von Anfang an. Er war und ist für mich immer eine Bezugsperson und gute Unterstützung.

Meinem ehemaligen Kollegen und treuen Freund Dr. Florian Lückermann danke ich ganz herzlich, der mir während der Messzeiten im Labor und bei der Korrektur meiner Dissertation eine große Hilfe geleistet hat.

Ich möchte mich bei Matthias Hensen für die tolle Zeit, die hilfreichen Diskussionen und die verantwortungsvolle Rolle für die Laserstrahlzeiten im Labor bedanken.

Ebenso bedanke ich mich sehr bei Dominik Differt für die konstruktive Kollaboration bei der Publikation und die angenehme Zusammenarbeit in den vergangenen Jahren.

Dr. Stefan Cunovic und Dr. Christian Strüber danke ich für die wunderbaren Momente. Ihr habt mich sehr inspiriert, motiviert und mir geholfen.

Ich bedanke mich bei Prof. Dr. Ulrich Heinzmann für alle wertvollen Unterstützungen während meiner Promotionszeit. Dr. Armin Brechling, Dr. Wiebke Hachmann und weiteren Kollegen auf D4 danke ich ganz herzlich für die Hilfe bei der Ellipsometrie, Profilometrie, SEM und TEM Aufnahmen und die kollegiale Zusammenarbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei Dr. Wolfhard Beyer, Dr. Pavel Prunici, Dr. Andreas Gondorf, ehemaligen Mitarbeitern von Malibu GmbH & Co. KG und allen weiteren Globe-Si Projektpartnern für ihren Einsatz und Mitwirkung in jeglicher Art bedanken.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Herbert Bergmeier (E. Werkstatt) und Herrn Wolfgang Gronemeyer (Mech. Werkstatt) für ihre Mitwirkung im Experimentaufbau.

Mein Dank geht ebenso an Frau Kay Lofthouse und Frau Elke Siedlaczek und Frau Ute Thiede für die mehrfachen hilfreichen Unterstützungen während dieser Zeit.

Großer Dank gebührt auch meinen Kollegen, Christof Neumann, Martin Gottschalk, Tobias Sundermann, Marco Grabowski und Alexander Pönopp für die hilfreiche und wertvolle Zusammenarbeit.

Bei meinen Eltern und meiner Schwester bedanke ich so sehr für ihre Unterstützung und Geduld. Obwohl meine Familie tausende Kilometer von mir entfernt ist, habe ich mich nah genug gefühlt um mit ihnen über meine Anliegen zu sprechen. Ich bedanke mich sehr dafür!

Meiner Freundin Birte danke ich äußerst herzlich für die vielseitige Hilfe und geduldige und verständnisvolle Unterstützung meiner Arbeit. Sie hat es mit mir während der schwierigen Momente ausgehalten und mich immer motiviert.

# **Selbstständigkeitserklärung**

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Zuhilfenahme der angegebenen Literatur erstellt habe.

Babak Soleymanzadeh Ardebili

Bielefeld, den 29.02.2016