



Abschlussbericht

Programm: ForMaT – Forschung für den Markt im Team

„Nanostrukturierte Siliziumgrenzflächen - NanoSIS“

**Friedrich-Schiller Universität Jena
Institut für Angewandte Physik**

Prof. Dr. Andreas Tünnermann

Förderkennzeichen: 03FO3292

Laufzeit des Vorhabens: 01.03.2011 – 28.02.2013

Projektleiter: Dipl. Phys. Kevin Füchsel

Gefördert von



Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Friedrich-Schiller-Universität Jena



Inhalt

1	Aufgabenstellung	4
	<i>Team Nano-SIS</i>	4
	<i>Team IR-Sensorik</i>	5
	<i>Team Laserstrukturierung</i>	5
2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	6
3	Planung und Ablauf des Vorhabens	6
	<i>Team Nano-SIS</i>	7
	<i>Team IR-Sensorik</i>	7
	<i>Team Laserstrukturierung</i>	8
4	Wissenschaftlicher und technischer Stand bei Vorhabensstart	9
	<i>Nanostrukturierte Siliziumgrenzflächen</i>	9
	<i>SIS und Nano-SIS Bauelemente</i>	9
	<i>Photodioden mit verbesserter Empfindlichkeit</i>	10
	<i>Optische Charakterisierung mittels THz</i>	10
	<i>Laserstrukturierung</i>	12
5	Zusammenarbeit mit anderen Einrichtungen	12
6	Erzielte Ergebnisse	12
	<i>Team Nano-SIS</i>	12
	6.1.1 UV-Dioden	12
	6.1.2 Optische Charakterisierung mittels THz	18
	6.1.3 Skalierung des SIS-Prozesses	26
	<i>Team IR-Sensorik</i>	32
	6.1.4 Optimierte Grenzflächen für 1 – 1,2 μm und 1,5 μm	32
	6.1.5 Nanostrukturierte Standarddiode	35
	6.1.6 Nano-SIS IR-Dioden	38
	6.1.7 Dotierung mittels Kurzpulslaser	40
	<i>Team Laserstrukturierung</i>	48
	6.1.8 Strukturierung von TCOs	48
	6.1.9 AP Drop-on-Demand Kontakte	52
	6.1.10 AP Verschaltung	54
7	Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	60
8	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	60
9	Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse	60
10	Von dritter Seite aus bekannt gewordene Ergebnisse	61

Autoren

Astrid Bingel¹, Ulrike Blumröder¹, Thomas Burkhardt¹, Felix Dreisow¹, Sven Döring¹, Kevin Füchsel¹,
Andreas Joswig¹, Oliver Pabst¹, Reinhold Pabst¹, Martin Steglich¹

Olaf Brodersen²

¹Institut für Angewandte Physik, Friedrich-Schiller-Universität Jena

²CiS Forschungsinstitut für Mikrosensorik und Photovoltaik GmbH

Redaktion

Astrid Bingel, Kevin Füchsel, Andreas Tünnermann

1 Aufgabenstellung

Optische Technologien bieten für die kommenden Herausforderungen in den Schlüsselbereichen Energie und Umwelt vielversprechende Lösungsansätze. Insbesondere im Bereich der Photovoltaik (PV) werden unterschiedliche Ansätze zur Realisierung von effizienten Zellkonzepten untersucht. Eine Möglichkeit stellt dabei die sog. SIS-Zelle (*Semiconductor-Insulator-Semiconductor*) dar, die in der Fertigung infolge einer Reduktion der Prozessschritte eine deutliche Kostenverringerung verspricht.

Das effiziente Photonenmanagement durch die Kombination dieses Zellkonzeptes mit einer gezielten Nanostrukturierung der Siliziumoberfläche wurde im Vorfeld des Projektes durch uns in seinen physikalisch-technischen Grundlagen untersucht. Neben einer Entspiegelung der Oberfläche wurde durch die Nanostruktur ein gezieltes Light-Trapping in den aktiven Strukturen erreicht und gezeigt, dass dies auch für die Realisierung von hocheffizienten Halbleiterdetektoren geeignet sein könnte.

Aufbauend darauf sollten im Vorhaben Konzepte und Technologien für effiziente und kostengünstige Solarzellen auf Basis von nanostrukturierten Siliziumgrenzflächen (Nano-SIS) sowie innovative Photodioden entwickelt werden. Im Bereich der Photovoltaik bestand das Ziel im Ausbau des Nano-SIS Konzeptes sowie der Erforschung produktionsrelevanter Fragestellungen, wie kontaktloser Fertigungs- und Lötverfahren mittels Laserbearbeitung. Im Bereich der Sensorik sollten in Zusammenarbeit mit dem „CiS Forschungsinstitut für Mikrosensorik und Photovoltaik GmbH“ neue Ansätze für empfindliche UV- und IR-Photodioden erforscht werden.

Da sich aus diesen Zielstellungen viele unterschiedlichen Fachbereichen von Natur- und Ingenieurwissenschaften zuzuordnende Forschungsthemen ergeben, sollte die Lösung der konkreten Fragestellungen in 3 Teams erarbeitet werden, dem **Team Nano-SIS**, dem **Team IR-Sensorik** sowie dem **Team Laserstrukturierung**. Darüber hinaus sollte das Projekt betriebswirtschaftlich unterstützt werden.

Team Nano-SIS

Die Aufgabenstellung des Team Nano-SIS besteht in der Skalierung des Nano-SIS Systems auf Waferlevel sowie in der optischen Charakterisierung der Solarzellen mittels THz-Strahlung. Für die Skalierung der bisher hergestellten Laborzellen auf Standardwafern der PV-Industrie sollte zunächst die homogene Abscheidung von Schichten aus transparenten und leitfähigen Oxiden (TCO) entwickelt und optimiert werden. Weiterhin sollte die Neuinstallation einer Ionenquelle die großflächige und homogene Vorbehandlung der Substrate ermöglichen. Für die Charakterisierung sollten 2 Messplätze zur Bestimmung der Ladungsträgerlebensdauer sowie Zelleffizienzen unter normierten Bedingungen aufgebaut werden.

Forschungsarbeiten zur optischen Charakterisierung mittels THz-Strahlung dienen der Entwicklung eines Verfahrens zur Bestimmung von Halbleitereigenschaften, wie z.B. Ladungsträgerdichte, Dotierprofil und Ladungsträgerlebensdauer. Neben der Untersuchung bekannter Beispiele sollten die Erkenntnisse auf Standardzellen der Industrie übertragen und auch SIS und Nano-SIS Systeme untersucht werden.

Weiterhin werden UV-Dioden basierend auf dem Nano-SIS System untersucht. Im Mittelpunkt der Arbeiten stehen die anwendungsabhängige Optimierung und Erforschung der TCO-Eigenschaften. Außerdem gilt es, die nanostrukturierte Grenzfläche für den UV-Bereich zu optimieren und anschlie-

ßend aus den gewonnenen Erkenntnissen mit den vorhandenen Methoden Dioden für den UV-Bereich zu fertigen.

Team IR-Sensorik

Das Team IR-Sensorik bearbeitet sowohl die Optimierung der nanostrukturierten Grenzfläche zur verbesserten Response im IR als auch die Fragestellung der Siliziumdotierung mittels Ultrakurzpulslaser. Neben nanostrukturierten Standarddioden, die in Zusammenarbeit mit dem CiS erforscht werden sollen, wird an möglichen SIS Konzepten für diesen Anwendungsbereich gearbeitet.

Ein weiterer Schwerpunkt des Teams liegt in der Erforschung innovativer Siliziumdioden, welche ein Response signal bei 1,5 μm besitzen. Damit dies möglich wird, ist eine Dotierung des Bulk-Materials mit Fremdatomen notwendig. Eine Strategie stellt die Gasphasendotierung dar, bei der während der Laserbearbeitung der Siliziumoberfläche verschiedene Gase zugeführt werden, die die Dotierung der Grenzfläche ermöglichen. Neben diesen Arbeiten wird die Dotierung der Oberfläche durch Feststoffe und Lösungen untersucht.

Team Laserstrukturierung

Das Team Laserstrukturierung untersucht die Grundlagen für die kontaktlose Materialbearbeitung von TCOs und nanostrukturierten SIS-Systemen sowie Löt- und Schweißverfahren für diese Materialsysteme.

Ziel des Arbeitspaketes Laserstrukturierung von TCOs ist die elektrische Trennung des Nano-SIS-Schichtsystems zur Isolation und Separation einzelner Solarzellenteile sowohl für planare als auch für nanostrukturierte Oberflächen. Hierzu werden die Einflüsse der Laserparameter Pulsenergie, Pulsdauer und Wellenlänge auf den Schichtabtrag untersucht und Bearbeitungsstrategien entwickelt, die ein optimales Zusammenspiel der Laser- und Prozessparameter (z.B. Fokussierung und Pulsüberlapp) für eine möglichst vollständige Isolation bei gleichzeitig minimaler Schädigung ermöglichen.

Das Arbeitspaket Drop-on-Demand beinhaltet die Untersuchungen zu neuartigen Kontaktverfahren. Die Erzeugung elektrisch leitfähiger Frontgrid-Strukturen erfolgt bei diesem Verfahren durch das Inkjet-Drucken von kommerziell erhältlichen Suspensionen von Metall-Nanopartikeln in geeigneten Lösungsmitteln. Aufgrund der extrem unterschiedlichen Oberflächen der SIS bzw. Nano-SIS Systeme ist eine Optimierung des Druckprozesses für die verschiedenen benetzbaren Substrate notwendig. Der anschließende Sinterprozess benötigt einen Energieeintrag, um die in der Tinte enthaltenen Lösungsmittel zu verdunsten und die Nanopartikel zu einer durchgängig leitfähigen Struktur zu verbinden. Möglichkeiten dieser Energiezufuhr bestehen im Ofensintern sowie laserbasierten Sinterverfahren.

Zur Verschaltung einzelner SIS-Solarzellen mittels optischen Lötverfahren sind der Entwurf und die Fertigung geeigneter Handhabungs- und Lötvorrichtungen zur Verbindung einzelner Solarzellen notwendig. Anschließend werden die so hergestellten Module charakterisiert und die Verschaltung auf planaren Substraten (Solarzellen bzw. Glassubstrate) optimiert. Im letzten Schritt sollte die Übertragung auf nanostrukturierte Substrate erfolgen.

2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Zur Bearbeitung des wissenschaftlich und technisch anspruchsvollen Vorhabens wurden die Kompetenzen der einzelnen am Projekt beteiligten Gruppen des Institutes für Angewandte Physik (IAP) zusammengeführt.

Die Gruppe „Microstructure Technology – Microoptics“ (Leitung Dr. Ernst-Bernhard Kley) am IAP hat eine weltweit anerkannte Expertise auf dem Gebiet der mikro- und nanostrukturierten optischen Systeme und verfügt über langjährige Erfahrungen im Bereich der Siliziumstrukturierung. Mit den zur Verfügung stehenden Anlagen zur Elektronenstrahl- sowie Photolithographie und zum Trockenätzen in modernster Reinraumumgebung können mikrooptische sowie optoelektronische Elementen mit Auflösungen im Nano- und Mikrometerbereich hergestellt werden. Dabei kommen moderne Anlagen zur Strukturübertragung mittels Trockenätzen (z.B. ICP-RIE) zum Einsatz. Für die Strukturcharakterisierung stehen Weißlichtinterferenzmikroskope, Rasterelektronen- und Atomkraftmikroskope sowie ein sog. CrossBeam (Kombination REM mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB)) zur Verfügung. Mikro- und nanostrukturierte diffraktive und refraktive Optiken, die Strukturierung von Silizium sowie die Verbesserung der dazu notwendigen Herstellungsverfahren mit Anwendungen unter anderem in der Photovoltaik waren zu Beginn des Projektes seit mehreren Jahren ein Schwerpunkt der Forschungsarbeiten am IAP.

Zudem bestehen am Institut für Angewandte Physik umfangreiche Erfahrungen in der Anwendung ultrakurzer Laserpulse, insbesondere im Bereich der Mikromaterialbearbeitung (Gruppe „Ultrafast Optics“ unter Leitung von Prof. Stefan Nolte). Dabei können sowohl die Ablation als auch die Modifikation der Materialien realisiert werden. Für die Durchführung der Arbeiten steht eine umfangreiche Fertigungs- und Messtechnik in Reinraumumgebung zur Verfügung.

Mit der Einrichtung der Nachwuchsgruppe „Transparent Conductive Coatings“ unter der Leitung von Dipl. Phys. Kevin Füchsel sollten die bereits vorhandenen Kompetenzen für die Abscheidung von transparenten und leitfähigen Schichten gebündelt werden und ein regionaler Ansprechpartner für derartige Schichten und darauf basierenden Schichtsystemen entstehen. Dabei besteht eine enge Kooperation mit dem Fraunhofer Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik (IOF). Es stehen verschiedene PVD-Verfahren – wie Verdampfungs- und industriennahe Inline-Sputtertechnologien – zur Verfügung. Die umfassende elektrische und optische Charakterisierung der Schichten erfolgt mittels linearem Vierspitzen- und Hall-Messplatz sowie Spektralphotometrie und Ellipsometrie. Um die solaren Kenndaten der SIS-Systeme zu bestimmen, stehen z.B. ein Sonnensimulator sowie CV-Messplatz zur Verfügung. Für die Kontaktierung der Solarzellen kann ein Drop-On-Demand Inkjet Verfahren genutzt werden, mit denen bereits leitfähige Strukturen auf Basis von Silbertinten auf Polymer substraten erzeugt wurden. Unter Nutzung der durch Sputtern oder Drop-On-Demand Inkjet erzeugten benetzungsfähigen Metallisierungen kommen am IOF sowohl Dünnschicht- als auch preformbasierte Laserlötverfahren zum Einsatz. Speziell für den flexiblen Einsatz von unterschiedlichen Material- und Geometriekombinationen ist das laserbasierte Solderjet Bumping geeignet, welches sich zusätzlich durch einen hohen Grad der Automatisierbarkeit auszeichnet.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Zur Bearbeitung des Vorhabens wurden wie geplant 3 Teams mit Mitgliedern verschiedener Arbeitsgruppen des Institutes für Angewandte Physik - „Microstructure Technology - Microoptics“, „Ultrafast Optics“ und „Transparent Conductive Coatings“ - gebildet:

- Team Nano-SIS
- Team IR-Sensorik
- Team Laserstrukturierung

Team Nano-SIS

Da die Realisierung der Verwertungsoptionen UV empfindliche Photodioden und kristalline Silizium-solarzellen das SIS bzw. Nano-SIS Konzept benötigen, sollen beiden Forschungsschwerpunkte durch das Team „Nano-SIS“ bearbeitet werden. Abbildung 1 zeigt die Untergliederung der Arbeiten in den entsprechenden Arbeitspaketen.

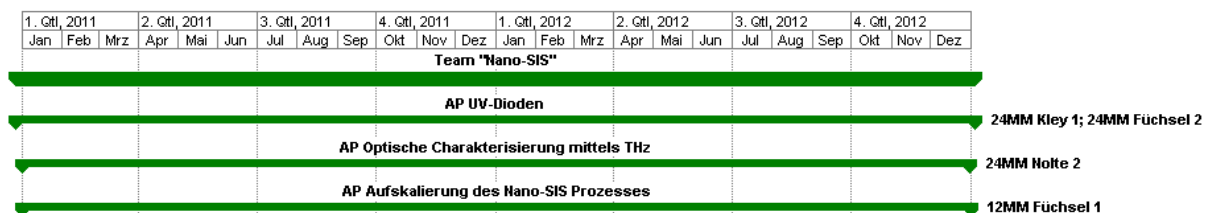


Abbildung 1: Arbeitspakete im Team "Nano-SIS"

Insbesondere die applikationsabhängige Optimierung und Erforschung der TCO-Eigenschaften steht im Mittelpunkt der Arbeiten. Für verbesserte UV-Dioden, basierend auf dem SIS-System, müssen transparent leitfähige Schichten mit besonders hoher UV Transparenz, d.h. im allgemeinen mit möglichst hoher Dotierung, erforscht und deren Abscheideprozess für die Anwendung optimiert werden. Ein weiterer Punkt ist die Entwicklung eines neuartigen Messverfahrens für die kontaktlose optische Charakterisierung von Solarzellen und Siliziumwafern. Aufbauend auf den Ergebnissen aus dem Grundlagenprojekt PHIOBE, sollen die entwickelten Prozesse für die Solarzellenherstellung auf Standardwafer der Größe 15,6 x 15,6 cm² übertragen und die Möglichkeiten zum Industriettransfer eruiert werden.

Team IR-Sensorik

Team „IR-Sensorik“ bearbeitet sowohl die Optimierung der Grenzflächengeometrie zur verbesserten Response für verschiedene Spektralbereiche als auch die Fragestellung der Siliziumdotierung mittels Ultrakurzpuls laser. Nach der Entwicklung geeigneter Strukturen werden in Zusammenarbeit mit dem CiS strukturierte Siliziumdioden realisiert und hinsichtlich Ihrer Tauglichkeit evaluiert. Daneben wird an möglichen SIS Konzepten für diesen Anwendungsbereich gearbeitet. Aufgrund der Absorption der freien Ladungsträger im TCO, müssen die Materialeigenschaften an derartige Bauelemente angepasst werden, d.h. möglichst hohe IR-Transparenz.

Die grobe Struktur der Arbeitspakete im Team IR-Sensorik ist in Abbildung 2 zu sehen.



Abbildung 2: Arbeitspakete im Team „IR-Sensorik“

Team Laserstrukturierung

Im Team „Laserstrukturierung“ sollen die Grundlagen für die kontaktlose Materialbearbeitung von TCOs und nanostrukturierten SIS-Systemen sowie Löt- und Schweißverfahren für diese Materialsysteme entwickelt werden.

Die Bearbeitung dieser Aufgaben erfolgt in den Arbeitspaketen in Abbildung 3.

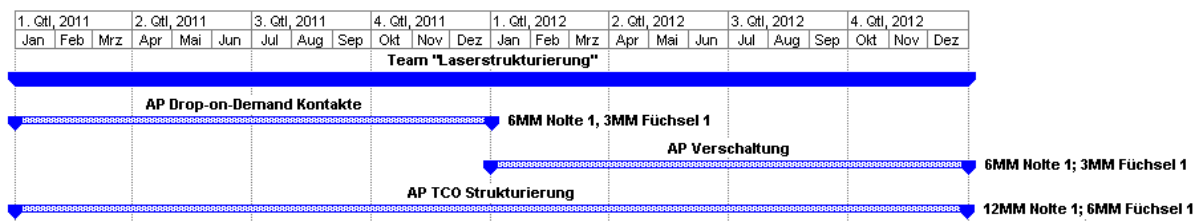


Abbildung 3: Arbeitspakete im Team Laserstrukturierung

Die betriebswirtschaftliche Unterstützung erfolgte durch den im Projekt angestellten Betriebswissenschaftler Dr. Reinhold Pabst.

Die Planung des Forschungsprojektes erfolgte im Vorfeld auf den Grundlagen der Ergebnisse aus der Phase I des ForMaT-Programmes. Der Projektstart war um 3 Monate verzögert am 01.03.2011, wodurch sich bei 24-monatiger Laufzeit das Projektende zum 28.02.2013 ergab. Die Aufgabenstellung und der zeitliche Verlauf der Bearbeitungsphasen wurden bereits in der Vorhabensbeschreibung im Arbeitsplan festgelegt. Die ausführliche Beschreibung des Arbeitsplanes findet sich in der Vorhabensbeschreibung.

Die Ergebnisse wurden durch regelmäßige Treffen innerhalb der interdisziplinären Teams diskutiert und ausgetauscht. In monatlichen Team-Meetings erfolgte eine Zusammenkunft aller Teams, um die Resultate auszutauschen, zu diskutieren und ggf. anzupassen.

Bei einigen bestellten Geräten oder Anlagenteilen (siehe z.B. Ionenquelle) kam es zu verzögerten Liefer- bzw. Einbauzeiten, was allerdings durch das Vorziehen anderer Arbeitspakete ausgeglichen wurde.

4 Wissenschaftlicher und technischer Stand bei Vorhabensstart

Nanostrukturierte Siliziumgrenzflächen

Nanostrukturierte Siliziumgrenzflächen – Black Silicon – mit stochastisch verteilten, säulenartigen Strukturen können durch Ätzprozesse oder mittels Lasermaterialbearbeitung hergestellt werden. Die sub-Wellenlängenstrukturen bewirken dabei eine Reflexionsminderung an der Siliziumoberfläche und damit eine effektive Einkopplung der Strahlung. Weiterhin kommt es bei geeigneter Wahl der Struktur zu einer unterschiedlich starken Lichtführung im Material („Light Trapping“).

Ein Standardprozess in der aktuellen Solarzellenherstellung ist die Texturierung der Siliziumoberfläche mittels nasschemischen Ätzens, wobei die dort hergestellten Strukturen im Mikrometermaßstab liegen. Die erzielbaren Restreflexionen und die Light Trapping-Eigenschaften sind allerdings nicht mit den nachfolgend aufgeführten Verfahren vergleichbar. Weiterhin gibt es nasschemische Verfahren zur Herstellung von Silizium-Nanostrukturen [1].

Eine weitere Methode ist die Herstellung von Black Silicon mittels Laserstrahlung. Dabei werden fs-Pulse sowie bestimmte Ätzgase und Dotiermaterialien zur Modifikation der Oberfläche eingesetzt [2, 3]. Dieses Verfahren wird aufgrund der deutlich längeren Prozesszeiten und schwierigen Skalierbarkeit vor allem für die Herstellung von Photodioden diskutiert.

Die Formation von Black Silicon Strukturen mittels reaktiven Ionenätzens (ICP-RIE – inductively coupled plasma- reactive ion etching) bietet deutliche Vorteile im Hinblick auf die Skalierbarkeit und die Variation der Strukturgeometrien [4]. Infolge der Reaktorgeometrie können am IAP Siliziumwafer mit einem Durchmesser von ca. 25 cm homogen strukturiert werden. Die Skalierung ist lediglich durch die Abmessungen der Anlage begrenzt und besitzt keine physikalischen Beschränkungen.

Trotz der Vielzahl von Prozessen zur Herstellung von Black Silicon wird dieses derzeit nicht in Produkten auf dem Markt eingesetzt. Ursachen hierfür sind in der extremen Beschaffenheit der Grenzfläche zu suchen. Die Vergrößerung der Oberfläche sowie die Folgen des Strukturierungsprozesses führen zu Oberflächendefekten und einer damit einhergehenden Verschlechterung der Bauelementeigenschaften. Des Weiteren wird der Ladungstransport entlang der Oberfläche erheblich verschlechtert, was bisher aufwändige Kontaktierungsprozesse nach sich zieht.

SIS und Nano-SIS Bauelemente

SIS-Systeme unterscheiden sich im Hinblick auf die Generierung des pn-Überganges von handelsüblichen Silizium-Bauelementen. Während letztere durch Diffusions- oder Implantationsverfahren hergestellt werden, führt bei SIS-Systemen die Wahl der Materialien zur Ausbildung eines Heterokontaktes. Zur Herstellung von SIS-Bauelementen ist die Überschichtung eines ein- oder polykristallinen Siliziumwafers mit einer nur wenige Nanometer dünnen Isolatorschicht notwendig. Anschließend wird ein transparentes und leitfähiges Oxid (TCO) wie Indiumzinnoxid (ITO) oder aluminiumdotiertes Zinkoxid (AZO) aufgebracht. Im Gegensatz zu den Dotierprozessen der Halbleiterindustrie werden hier also keine Diffusionsprozesse bei hohen Temperaturen benötigt. Stattdessen können zur Herstellung von SIS-Systemen industrieerprobte und skalierbare Sputterprozesse eingesetzt werden.

Die ersten Untersuchungen und theoretischen Beschreibungen von SIS-Systemen finden sich zwischen 1970 und 1980, wobei der theoretisch mögliche Wirkungsgrad mit 16% - 20% berechnet wurde [5]. Die damals erreichten Wirkungsgrade eines Si/SiO₂/ITO Systems von 16,5% zeigten [6], dass die theoretischen Berechnungen für die verwendete Substratdotierung sogar übertroffen wurden. Somit

kann davon ausgegangen werden, dass Wirkungsgrade von über 20% möglich sind. Der kritische Parameter bei der Herstellung der SIS-Systeme ist die Einstellung der Schichtdicke des Isolators im Bereich von wenigen Nanometern. Dies ist ein wesentlicher Nachteil der SIS-Technologie, welcher für die abnehmenden Forschungsaktivitäten nach 1980 ursächlich sein kann. Allerdings wurde in den vergangenen Jahren eine Vielzahl von Prozess- und Analysemethoden entwickelt, um diesen Optimierungsprozess auf großen Flächen zu realisieren.

Die Verbindung von nanostrukturierten Siliziumsubstraten mit dem SIS-System stellt die Neuartigkeit der Projektidee dar. Die Vorteile beider Systeme – die hervorragenden optischen Eigenschaften von Black Silicon und der einfache Herstellungsprozess des SIS-Systems – sollen hier zusammengeführt werden. Das zum Patent angemeldete Schichtsystem [7] besitzt das Potential einer CO₂-neutralen Energieerzeugung mit effizienten und kostengünstigen Solarzellen. Eine Analyse der Patent- und Sekundärliteratur hat ergeben, dass für die Kombination von strukturiertem Silizium mit SIS-Systemen nur das projektrelevante Patent [7] bekannt ist. Die Grundlagenforschung zu Nano-SIS Systemen erfolgte im Vorfeld und parallel in einem vom BMBF geförderten Verbundprojekt, Novel Optics PHIOBE, in dem die Untersuchungen zum Einfluss der Nanostrukturen auf die elektronischen Eigenschaften des Siliziums vorangetrieben werden. Während im Rahmen des Projektes PHIOBE nur Bauelemente im Labormaßstab untersucht wurden, soll im vorliegenden Projekt die Skalierung der Prozesse bis zum derzeitigen Waferstandard von 15,6 x 15,6 cm² und die Implementierung von innovativen Fertigungsverfahren durchgeführt werden.

Photodioden mit verbesserter Empfindlichkeit

An optoelektronischen Bauelementen, insbesondere Photodioden, mit Black Silicon Strukturen wird derzeit intensiv geforscht. Eine Studie des CiS Forschungsinstitut für Mikrosensorik und Photovoltaik hat ergeben, dass die Besonderheit des in Harvard mittels fs-Laserstrahlung hergestellten Black Silicon [2, 8] nicht nur in den erzielten Strukturen liegt, sondern insbesondere am Einbringen von Fremdstoffen in die Grenzfläche des Siliziums. Die dadurch entstehenden Zwischenzustände innerhalb der Bandlücke des Materials erlauben eine Photoresponse des Materials bis zu Wellenlängen von 1,5 µm [8]. Dies kann zwar prinzipiell zum Nachweis intensiver IR-Strahlung genutzt werden, jedoch nur bei eingeschränkter Grenzfrequenz. Die Ursache dafür scheint in der Verbindung von Strukturierungs- und Dotierungsprozessen und den resultierenden Einschränkungen in der Parameterwahl zu liegen.

Das am IAP verfolgte Trockenätzverfahren (ICP-RIE) hingegen zeigt den Vorteil, dass durch den chemischen Strukturierungsprozess die Kristallstruktur nur geringfügig geändert und die Oberflächenschädigung nahezu vermieden wird. Daraus ergibt sich eine Separierung von Strukturierungs- und Dotierungsprozess (z.B. durch gewöhnliche Implantations- und Diffusionsverfahren) zur Herstellung von nanostrukturierten pn-Übergängen. Das Nano-SIS Konzept bietet ebenfalls einen ersten Lösungsansatz zur Herstellung empfindlicher Photodioden.

Optische Charakterisierung mittels THz

Die THz-Zeitbereich-Spektroskopie (engl. Abk. THz-TDS) zeichnet sich durch eine zeitaufgelöste Detektion des THz-Feldes aus. Mittels Fourier-Transformation lässt sich das Frequenzspektrum des THz-Pulses erhalten. Es besteht daher ein großes Potenzial und Interesse daran, die THz-TDS im Bereich der zerstörungsfreien, berührungslosen Werkstoffprüfung und Materialanalyse einzusetzen [9].

Bei dem gängigsten Verfahren der THz-Spektroskopie wird die zu untersuchende Probe mit einem THz-Puls beleuchtet und die von der Probe transmittierte bzw. reflektierte THz-Strahlung detektiert. Dies ermöglicht die frequenzabhängige Bestimmung optischer Konstanten [10, 11], aus denen letztlich Materialparameter wie Mobilität oder Ladungsträgerdichte extrahiert werden können [12, 13]. Weiterhin besitzen viele komplexe Moleküle Rotations- und Vibrationsübergänge im THz-Bereich, die für eine Identifikation chemischer Substanzen genutzt wird [14]. In Verbindung mit einer Scaneinheit zum Abrastern der Probe ist zusätzlich eine orts aufgelöste Detektion der THz-Strahlung möglich. Dieser Ansatz stellt die Grundlage des THz-Imaging dar, das neben der Werkstoffanalyse und Qualitätssicherung auch eine große Resonanz für Anwendungen im Bereich Sicherheit und Medizin erfährt [15, 16, 17].

THz-Spektrometer sind bereits kommerziell erhältlich [18, 19, 20]. Durch die Entwicklung fasergekoppelter Systeme [21, 22] wird die Verfügbarkeit kompakter und flexibler THz-Systeme weiter vorangetrieben. Die THz-Pump-Probe-Spektroskopie und Emissionsspektroskopie stellen im Wesentlichen Variationen des oben genannten Verfahrens dar und werden vor allem in der Forschung, vornehmlich zur Materialcharakterisierung, eingesetzt. [23,24]. Sie ermöglichen insbesondere eine Analyse des ultraschnellen Ladungsträgertransportes. Bei der THz-Pump-Probe-Spektroskopie wird die zeitabhängige Änderung der Photoleitfähigkeit nach der optischen Generation von Elektronen-Loch-Paaren untersucht. Dadurch können insbesondere Informationen zur Relaxations- und Rekombinationsdynamik der Ladungsträger gewonnen werden [25, 26].

Das im Vorhaben genutzte Verfahren der THz-Emissionsspektroskopie unterscheidet sich von den beiden anderen Verfahren dahingehend, dass hierbei die zu untersuchende Probe selbst als Quelle des THz-Feldes fungiert. Der zeitliche Verlauf des abgestrahlten THz-Pulses spiegelt die zeitliche Ableitung der laserinduzierten Photostromdichte wider. Das Verfahren ermöglicht damit nicht nur das Studium des ultraschnellen Ladungsträgertransportes in Halbleitern, sondern auch die Abbildung der Feldverteilungen an Halbleiterober- und Grenzflächen. Die THz-Emissionsspektroskopie wurde bislang hauptsächlich zur Untersuchung der Ursachen der THz-Emission an Halbleiteroberflächen und der Optimierung von THz-Quellen eingesetzt. Insbesondere zur Klärung der Ursachen der THz-Emission an Halbleiteroberflächen wurden der Einfluss von Versuchsbedingungen (Wellenlänge, Temperatur, etc.) sowie Materialeigenschaften (Dotierung, Kristallorientierung) und Oberflächenbehandlung auf die THz-Emission untersucht [27, 28, 29, 30,31]. Auch der Einfluss externer Magnetfelder sowie die Analyse des ultraschnellen Ladungsträgertransports unter hohen Feldstärken spielte dabei eine entscheidende Rolle [32].

Der Fokus bisheriger Arbeiten lag jedoch hauptsächlich auf einkristallinen III-V-Halbleitern (z.B. GaAs, InAs, InSb). Auch THz-Detektoren auf Basis von implantiertem Silicon-on-Sapphire oder siliziumbasierte p-i-n Dioden wurden zwar anfänglich als Detektions- und Quellsysteme diskutiert [33, 34], jedoch sind praktisch keine Grundlagenuntersuchungen zur THz-Emission an Silizium vorhanden. Insgesamt lässt sich jedoch beobachten, dass ein großes Interesse zur Anwendung der THz-Spektroskopie im Bereich Photovoltaik besteht. So werden Grundlagenuntersuchungen an III-V-Halbleitern ergänzt um Untersuchungen an Absorbermaterialien der Photovoltaik, wie polykristallinen Dünnschichtabsorbern oder strukturiertem Silizium [35, 36, 37]. Weiterhin werden insbesondere die THz-Transmissions/Reflektions-Spektroskopie und das THz-Imaging für einen Einsatz innerhalb der Solarzellenanalyse diskutiert [38, 39, 40].

Laserstrukturierung

Es existieren verschiedene Vorarbeiten auf dem Gebiet des Dünnschichtabtrags mit kurzen und ultrakurzen Laserpulsen. Diese beziehen sich im Wesentlichen auf dünne metallische Schichten mit Glas als Substratmaterial, Abtrag von Silizium für Dünnschichtsolarzellen und den Einsatz von Pulsen im Nanosekundenbereich. Ultrakurze Laserpulse wurden in ersten Versuchen zur Strukturierung von Dünnschichtsolarzellen auf CIS/CIGS-Basis erprobt. Gemeinhin wird in diesen Untersuchungen vor allem die Bedeutung der Optimierung von Laser- (Wellenlänge, Pulsdauer und -energie) und Prozessparametern (Fokussierung, Vorschub) deutlich, um einen unregelmäßigen Abtrag, Ausplatzungen, Delaminierung oder Schädigung der umgebenden Schicht oder des Substrats zu vermeiden. Andererseits verdeutlicht sich aber auch das Potential für laserstrukturierte Solarzellen aufgrund des nahezu schädigungsfreien Abtrags bei gleichzeitig minimaler Strukturgröße [siehe z.B. 41].

Die Erkenntnisse dieser Vorarbeiten sollen auf die Laserstrukturierung des Nano-SIS-Systems erweitert werden. Die Herausforderungen bestehen hierbei unter anderem in dem komplexeren System mit einer TCO-Schicht und Silizium als Trägermaterial, sowie dem Übergang von planaren zu nanostrukturierten Substratoberflächen.

5 Zusammenarbeit mit anderen Einrichtungen

Eine enge Zusammenarbeit der Teams „IR Sensorik“ und „Nano-SIS“ erfolgte mit dem CiS Forschungsinstitut für Mikrosensorik und Photovoltaik auf dem Gebiet der Entwicklung neuartiger Photodioden mit Black Silicon. Das Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik IWM hat im Rahmen eines Unterauftrages hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen zur atomaren Charakterisierung der Grenzflächen und Dotierung beigetragen.

Weiterhin wurden durch den Industriebeirat – repräsentiert durch die Bosch Solar Energy AG und CiS – die Arbeiten unterstützt und die Ergebnisse hinsichtlich industrieller Umsetzung bewertet. Im Laufe der Projektlaufzeit konnte der Industriebeirat um die Firmen Sentech GmbH sowie KETEK GmbH erweitert werden.

6 Erzielte Ergebnisse

Team Nano-SIS

6.1.1 UV-Dioden

Für die Herstellung von nanostrukturierten Dioden für den UV-Bereich ist es zunächst notwendig, die Siliziumgrenzfläche für eine optimale Lichteinkopplung in diesem Spektralbereich zu optimieren. Dazu wurden verschiedene Parameter wie z.B. die Zusammensetzung des Ätzgases und die Ätzzeit variiert. Eine Optimierung des Strukturierungsverfahrens wurde hinsichtlich einer bestmöglichen Entspiegelung - speziell für den UV-Bereich - durchgeführt. Abbildung 1 zeigt die Reflexions- und Absorptionsspektren verschiedener Siliziumgrenzflächen. Es ist zu erkennen, dass durch eine Nanostrukturierung sowohl eine breitbandige Entspiegelung als auch ein Light-Trapping erreicht wird. Letzteres führt zu einer erhöhten Absorption im Bereich der Bandkante. Der Ätzprozess konnte zusätzlich optimiert werden, sodass sich im Spektralbereich unterhalb von 380 nm eine verminderte Reflexion von maximal 2,2% ergibt. Dies führt folglich zu einer erhöhten Absorption des einfallenden Lichts. Gleichzeitig konnten die Light-Trapping Eigenschaften weiter verbessert werden.

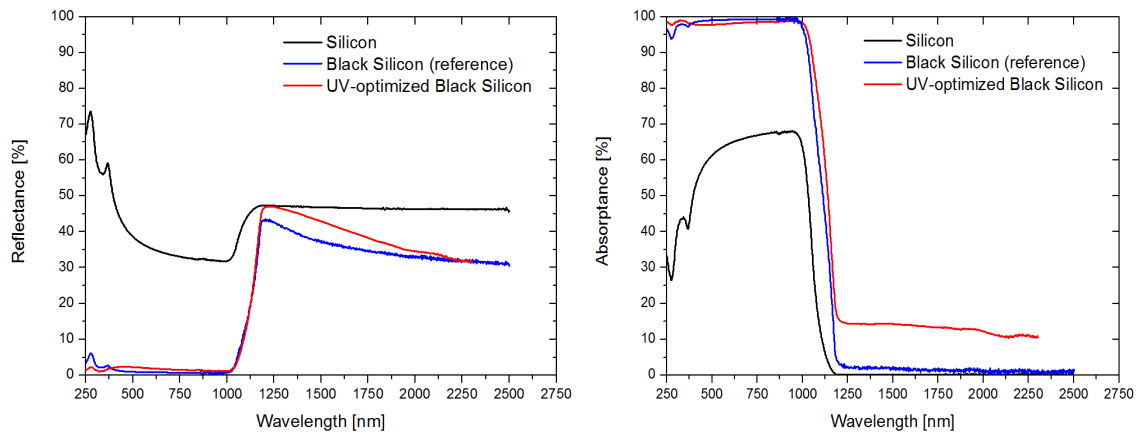


Abbildung 4. Reflexions- und Absorptionsspektren von reinem Silizium sowie verschiedenen Black Silicon Strukturen.

In Abbildung 5 sind REM-Aufnahmen der o.g. optimierten Black Silicon Struktur zu sehen. Die Strukturperiode ergibt sich zu 300...700 nm bei einer Profiltiefe von bis zu 1,4 μm . Die gute AR-Wirkung im UV-Bereich scheint dabei vor allem von der „fransigen“ Überstruktur hervorgerufen zu werden (vgl. Abschnitt 6.1.4).

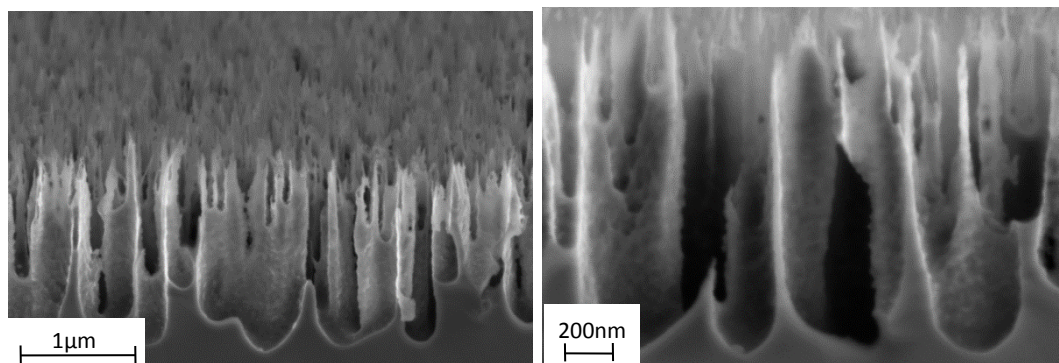


Abbildung 5. REM-Aufnahmen der für den UV-Bereich optimierten Struktur.

Die detaillierte Untersuchung von transparenten und leitfähigen Oxiden für den UV-Bereich stellte ein weiteres Arbeitspaket des Team Nano-SIS dar. Um den Transparenzbereich von TCOs im UV zu erweitern, muss die Fundamentalabsorption (Bandkante) zu möglichst kleinen Wellenlängen geschoben werden, damit das zu detektierende Licht die oberste Schicht einer SIS-Diode passieren und somit in den absorptionsrelevanten Bereich eindringen kann. Dies ist prinzipiell möglich, indem die Dotierung der bereits bekannten TCOs erhöht wird. Unter Ausnutzung des Moss-Burstein-Effekts wird dadurch die Bandkante ins UV verschoben [42, 43]. Es wurden zunächst Untersuchungen an Indiumzinnoxid (ITO) und aluminiumdotiertem Zinkoxid (AZO) mit erhöhten Tartgetdotierungen durchgeführt.

Durch Variation der Sputterparameter (Druck, Temperatur) bei der Abscheidung von AZO (Targetdotierung konstant 2wt% Al_2O_3) konnte eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte erreicht werden. Zur Analyse der Transparenz der Schichten im UV-Bereich wurde die Lage der Bandkante untersucht. Dazu wurden die optischen Spektren mit Hilfe eines Multioszillator-Modells angefitzt. Die resultierenden optischen Konstanten – insbesondere der Absorptionskoeffizient α – kann zur Bestimmung der Bandlücke E_g in einem α^2 vs. E Diagramm herangezogen werden. Die daraus gewonnenen Werte für

E_g sind in Abbildung 6 (rechts) über der mittels Hall-Messung ermittelten Ladungsträgerdichte dargestellt.

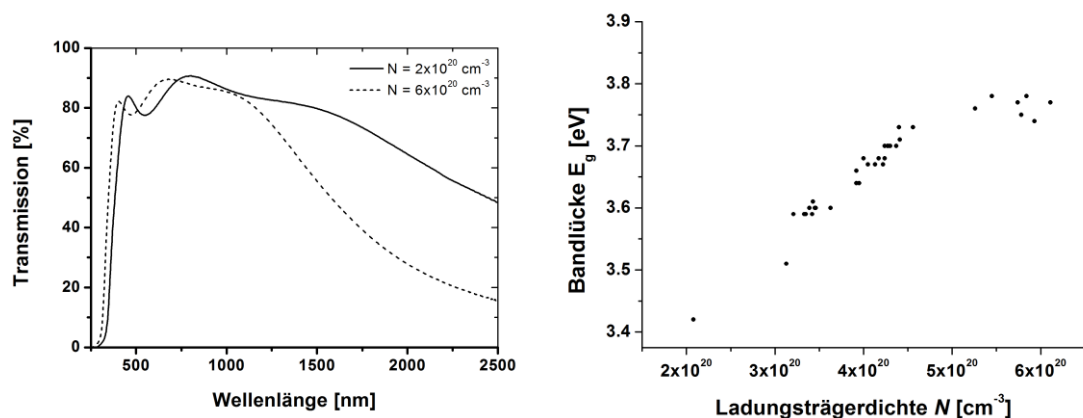


Abbildung 6. Transmissionsspektren von AZO-Schichten verschiedener Ladungsträgerdichten (links); Bandlückenenergie von AZO-Schichten in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte (rechts).

Der Bereich mit einer Transmission von $>50\%$ im UV konnte von 385 nm bis auf ca. 345 nm erweitert werden. Dies entspricht einer Vergrößerung der Bandlücke von etwa 0,35 eV.

ITO-Schichten wurden ebenfalls von Targets mit unterschiedlichen Materialdotierungen abgeschieden. Die höchsten Ladungsträgerdichten konnten für Schichten erreicht werden, die von einem Target mit 13wt% SnO_2 -Gehalt abgeschieden wurden. Hier erfolgte ebenfalls eine umfassende Untersuchung zum Einfluss der Prozessparameter auf die resultierenden Eigenschaften. Dabei zeigte sich, dass die Gaszusammensetzung – insbesondere der Sauerstoffgehalt im Sputtergas – einen drastischen Einfluss auf die resultierenden Schichteigenschaften hat. Abbildung 7 zeigt, wie sich die elektrischen Parameter bei der Änderung des Sauerstoff-Gasflusses verändern.

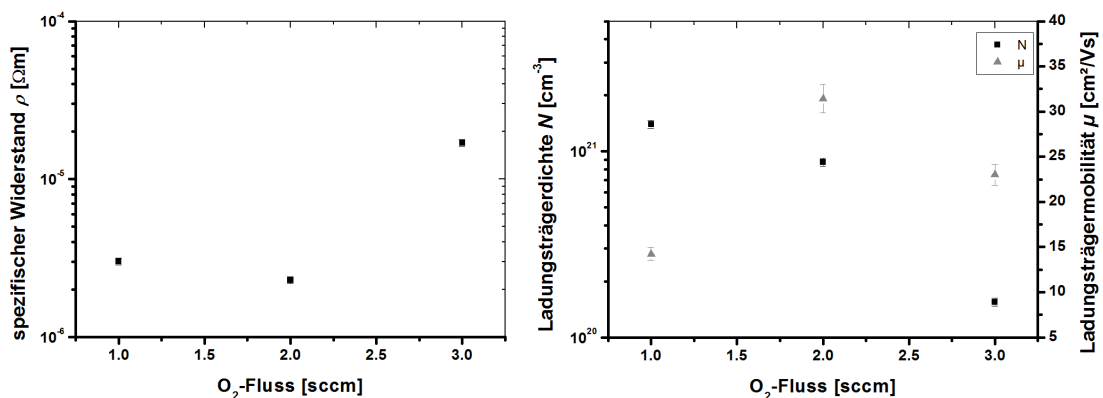


Abbildung 7. Variation des Sauerstoff-Flusses für ITO-Schichten. links) spezifischer Widerstand, rechts) Ladungsträgerkonzentration und Mobilität (Ar-Fluss während der Beschichtung konstant; Prozessdruck ca. 0,2 Pa).

Während eine Erhöhung des Sauerstoff-Flusses von 1 sccm auf 2 sccm eine Verringerung des Widerstandes von $3 \mu\Omega \text{ m}$ auf $2,3 \mu\Omega \text{ m}$ bewirkt, steigt der spezifische Widerstand ρ bei einem O_2 -Fluss von 3 sccm um fast eine Größenordnung an ($15 \mu\Omega \text{ m}$). Die Ladungsträgerdichte zeigt einen kontinuierlichen Abfall um eine Größenordnung bei Erhöhung des O_2 -Anteils von 1 sccm auf 3 sccm. Die La-

dungsträgermobilität hingegen zeigt bei 2 sccm O₂-Fluss ein Maximum von 31 cm²/Vs. Dies könnte durch eine Veränderung der Schichtstöchiometrie hervorgerufen werden. Zunächst wird diese verbessert wenn der O₂-Fluss erhöht wird, was zu einer Minimierung von Defekten führt, an denen die Elektronen gestreut werden können. Daher ist ein Anstieg der Elektronenmobilität zu verzeichnen. Wenn jedoch der O₂-Fluss 2 sccm übersteigt, kommt es zu einem Sauerstoffeinbau in die Schicht oder zur Segregation von Sauerstoff und Zinn in die Korngrenzen. Diese wiederum agieren als Streuzentren für die Elektronen, was den erneuten Abfall der Elektronenmobilität erklärt. Gleichzeitig sinkt die Ladungsträgerdichte bei einem hohen O₂-Fluss auf 1.5·10²⁰ cm⁻³ bei 3 sccm O₂-Einlass. An dieser Stelle ist der fehlende Beitrag von Sauerstofffehlstellen zur Ladungsträgerdichte als Ursache anzuführen.

Auch in den optischen Eigenschaften ist eine starke Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil im Sputtergas zu beobachten, wie in Abbildung 8 gezeigt.

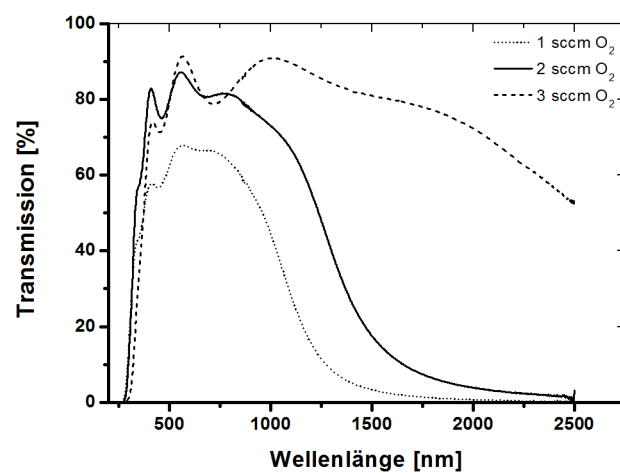


Abbildung 8. Transmissionsspektren von ITO-Schichten für verschiedene Sauerstoff-Flüsse.

Hier zeigen sich ebenfalls die starken Einflüsse des Sauerstoffpartialdruckes auf die resultierenden Schichteigenschaften. Die Transmission im IR korreliert gemäß der Drude-Theorie mit der Anzahl der freien Ladungsträger. Allerdings zeigt sich bei der mit 1 sccm O₂ hergestellten Schicht eine starke Absorption im VIS, was in einer Transmission von lediglich T_{VIS}=64% resultiert. Trotz der hohen Ladungsträgerdichte ist diese Schicht somit nicht geeignet.

Auch die Mikrostruktur bzw. Morphologie wird stark vom Sauerstoffgehalt beeinflusst, siehe Abbildung 9. Prinzipiell weisen alle Schichten eine kolumnare Struktur auf, deren Querschnitt sich allerdings stark unterscheidet.

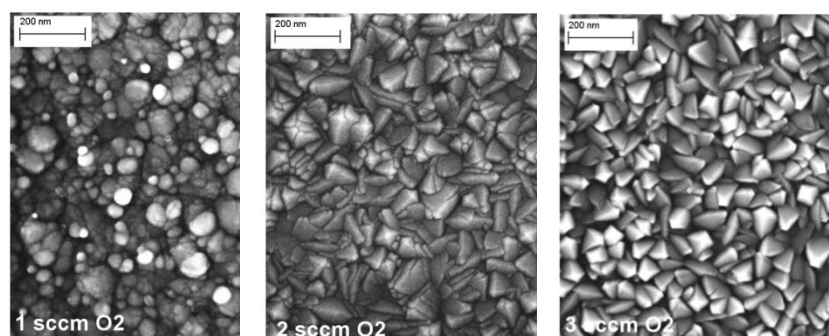


Abbildung 9. REM-Aufnahmen von ITO-Schichten für verschiedene Sauerstoffflüsse.

Nach der Bestimmung des optimalen Sauerstoff-Flusses, wurden weitere Versuche mit unterschiedlichen Ar-Partialdrücken durchgeführt. Hier zeigten sich jedoch nur noch leichte Variationen mit einem Minimum des spezifischen Widerstandes von 2.2 $\mu\Omega\text{m}$ bei einem Ar/O₂-Gemisch von 15/2 sccm.

In Abbildung 10 ist die Analyse der Bandkante für ausgewählte ITO-Schichten nach der oben beschriebenen Methode dargestellt.

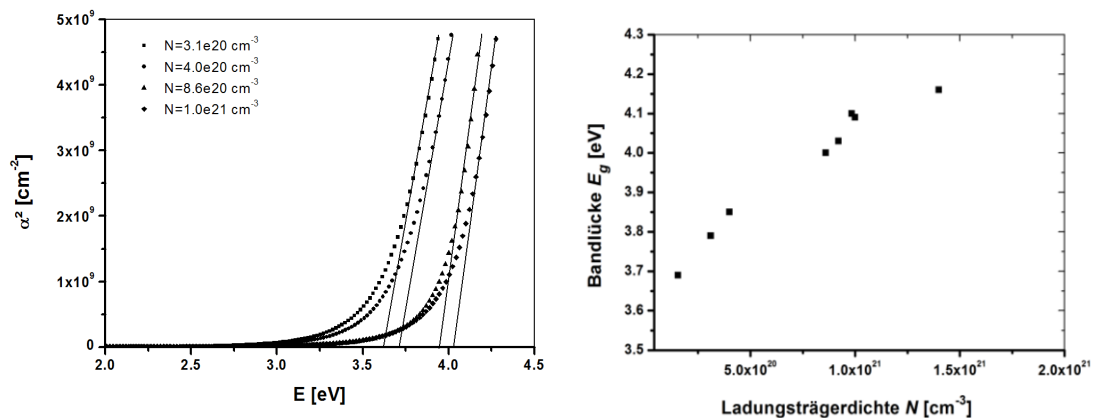


Abbildung 10. Links) α^2 vs. E Plot für verschiedene ITO Schichten, rechts) Abhängigkeit der Bandlücke von der Ladungsträgerdichte.

Durch die Variation der Beschichtungsparameter ist es gelungen, die Bandlücke von ITO um knapp 0.5 eV zu schieben. Dieses Verhalten folgt dem Modell des Burstein-Moss-Shifts. Danach steigt die Bandlücke von TCOs – verursacht durch die Entartung dieser Materialien - mit der Ladungsträgerdichte an.

Weitere geeignet erscheinende TCO-Materialien mit einer großen Bandlücke sind ZnO:Ga (GZO) und Ga₂O₃:Sn [44]. ZnO:Ga wurde von einem Target mit einer Dotierung von ZnO:Ga₂O₃ 94:6wt% abgeschieden. Es wurde ebenfalls eine ausführliche Materialstudie durchgeführt. Resultierend konnte in 250 nm dünnen Schichten ein minimaler Widerstand von 6.8 $\mu\Omega\text{m}$ bei Abscheidung in reiner Ar-Atmosphäre erreicht werden. Dieser setzt sich aus einer Ladungsträgerdichte von $4.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und einer Mobilität von 20.8 cm^2/Vs zusammen. Bei dem mit Zinn dotierte Galliumoxid (Ga₂O₃:Sn) konnte eine größere Bandlücke und somit der größte Transparenzbereich im UV erreicht werden. Ein Abfall der Transmission auf 50% erfolgt erst bei ca. 330nm. Allerdings konnte keine erfolgreiche Dotierung des Materials nachgewiesen werden, was sich in einer nicht messbaren Leitfähigkeit äußert. Dieses Material ist demzufolge nicht für die Herstellung von strukturierten SIS-Dioden für den UV-Bereich geeignet.

In Abbildung 11 sind sowohl die Transmission als auch die Absorptionskoeffizienten der untersuchten TCO-Materialien im UV-Bereich dargestellt.

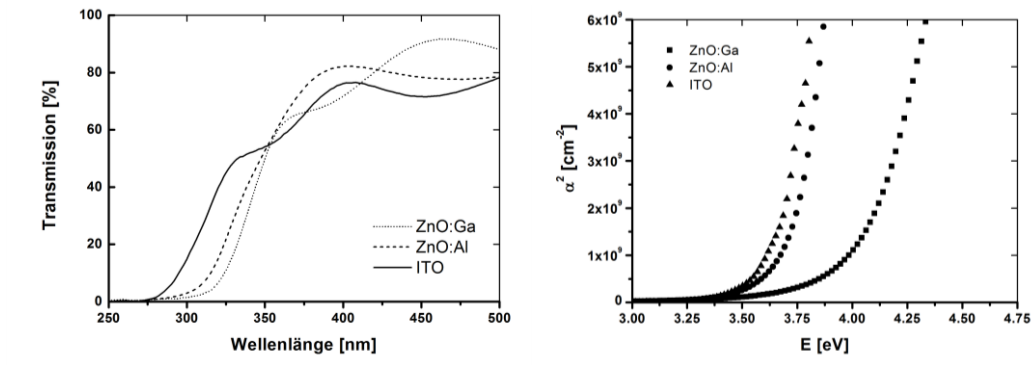


Abbildung 11. Transmission (links) und) α^2 vs. E Plot (rechts) für optimierter UV-TCOs.

Tabelle 1 fasst die erhaltenen Ergebnisse hinsichtlich der Bandlücke und der UV-Transparenz der Materialien zusammen.

Tabelle 1. Direkte Bandlücke, Wellenlänge mit T=50% und Ladungsträgerdichte für optimierte UV-TCOs.

Material	Band gap E_g [eV]	λ (T=50%) [nm]	N [cm^{-3}]
ITO	4.16	332	$1,4 \cdot 10^{21}$
ZnO:Al	3.76	348	$6,1 \cdot 10^{20}$
ZnO:Ga	3.66	350	$4,4 \cdot 10^{20}$

Das Material ITO zeigt im UV den größten Transparenzbereich. Dies ist zum einen durch die große Bandlücke begründet. Zum anderen ist es gelungen, in den ITO-Schichten die größte Ladungsträgerdichte zu erzielen und somit – dem Burstein-Moss-Shift folgend – die Bandlücke in den kurzwelligen Spektralbereich zu verschieben.

Demzufolge wurden SIS-Systeme und nanostrukturierte SIS-Systeme als Bauelemente für den UV-Bereich mit Indiumzinnoxid hergestellt.

Nanostrukturierte SIS Dioden

Es zeigt sich, dass die Quanteneffizienz der Bauelemente im UV-Bereich stark abnimmt, siehe Abbildung 12. Aus den Ergebnissen wird ersichtlich, dass das Nano-SIS Konzept im eigentlichen Sinne nicht optimal für Dioden im UV-Bereich ist.

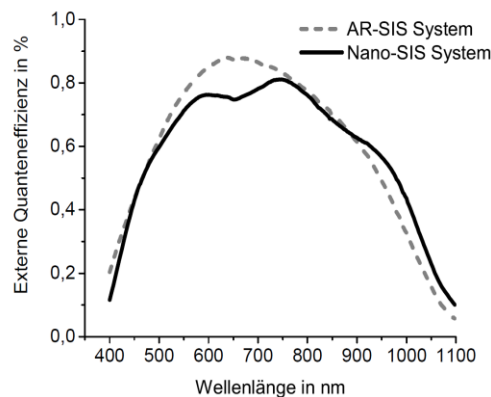


Abbildung 12: Externe Quanteneffizienz von planarem und nanostrukturiertem SIS System

Ein Lösungsansatz würde ein erweitertes SIS-Konzept darstellen, welches die Passivierung der nanostrukturierten Oberfläche enthält. Die ersten Untersuchungen dazu wurden in der Aufstockungsphase des parallel laufenden Grundlagenprojektes PHIOBE getätigt. Eine weitere Beschränkung stellt die Begrenzung des Spektralbereiches durch die Fundamentalabsorption des TCOs dar. Die Erweiterung des Transmissionsbereiches im UV konnte zwar durch die Wahl verschiedener Materialien und die Änderung der Dotierkonzentration gezeigt werden, allerdings sind der Verschiebung auch physikalische Grenzen gesetzt – wie z.B. die Löslichkeitsgrenzen von Dotierstoffen. Weitere Recherchen haben jedoch ergeben, dass das undotierte Material ZnO selbst als Absorber für den UV-Bereich und damit zur Herstellung kostengünstiger und empfindlicher UV-Dioden geeignet ist [45]. Denkbar wäre demnach ein kombiniertes Bauelement, welches aus einer Kombination des SIS-Konzeptes mit einer ZnO-Schottky-Diode bzw. einem ZnO-Heterokontakt besteht.

6.1.2 Optische Charakterisierung mittels THz

6.1.2.1 THz-Zeitbereich-Spektrometer

Die Vermessung der THz-Emission der SIS-Solarzellen erfolgte mit einem gebräuchlichen THz-Zeitbereich-Spektrometer, dessen prinzipieller Aufbau in Abbildung 13a) dargestellt ist.

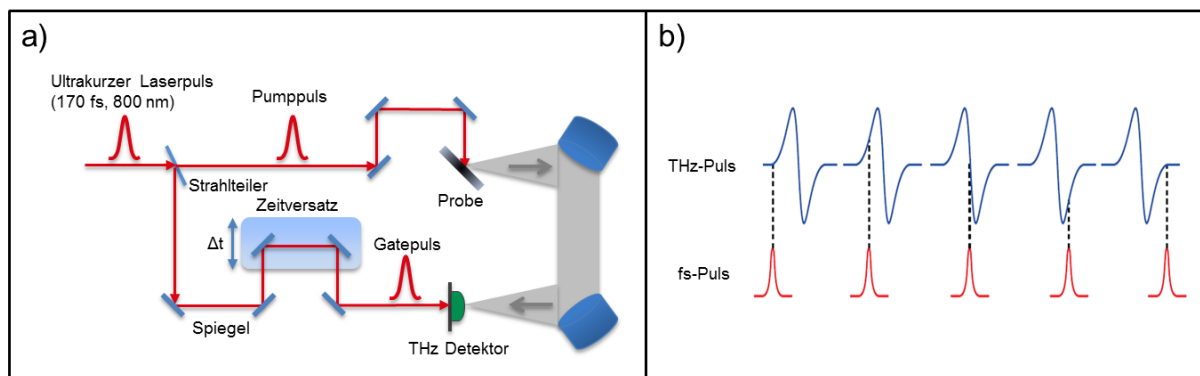


Abbildung 13. THz-Emissionsspektroskopie; a) Schematische Darstellung des verwendeten THz-Setups, b) Veranschaulichung des Detektionsprinzips.

Als Ultrakurzpuls-Laser kam ein kommerzielles Titan-Saphir-Lasersystem (76 MHz, 800 nm, 10 nJ, 170 fs) zum Einsatz. Der Strahlteiler zerlegt den Strahl in einen „Pumpimpuls“ und einen „Gateimpuls“. Der Pumpimpuls erzeugt Elektronen-Loch-Paare in der zu untersuchenden Probe (Halbleiter, SIS-System). Die emittierte THz-Strahlung wird mittels der Parabolspiegel kollimiert und auf den Detektor fokussiert. Als Detektor wurde eine Interdigitalantenne der Firma Batop GmbH verwendet. Der Gateimpuls erzeugt Elektronen-Loch-Paare im Halbleitermaterial der Antenne. Diese werden im Feld des eingehenden THz-Pulses beschleunigt. Ein Lineartisch verfährt den Gateimpuls zeitlich gegenüber dem THz-Puls sodass ein zeitliches Abrastern des eingehenden THz-Pulses ermöglicht wird (Abbildung 13b)). Die in der Antenne erzeugten Photoströme liegen im Bereich weniger nA, sodass für die Detektion eine Lock-In-Technik verwendet wird. Dabei wird der am Detektor abgegriffene Photostrom in einen Lock-In-Verstärker geleitet. Dieser überlagert das schwache Signal mit einer Referenzfrequenz, was durch einen optischen Chopper im Pumparm realisiert wird.

Die Anregungsgröße am Emitter betrug etwa $1,5 \text{ mm}^2$ und die Detektion der Strahlung erfolgte in Reflexionsgeometrie (Abbildung 13a)). Die Proben wurden unter einem Winkel von 45° orientiert, um eine bessere Auskopplung der vornehmlich senkrecht zur Oberfläche orientierten Dipolstrahlung zu gewährleisten. Durch die Größe der Anregung kann eine gerichtete Abstrahlung des THz-Feldes in Richtung des reflektierten THz-Strahles gewährleistet werden [46]. Die Parabolspiegel wirken als Hochpassfilter, da die endliche Apertur der Spiegel nicht die gesamte Energie niedriger Frequenzen des THz-Spektrums einsammeln kann [47].

Das letztlich detektierte THz-Signal wird maßgeblich durch die Geometrie der Antennenstruktur und die Ladungsträgerdynamik im verwendeten Halbleitermaterial bestimmt. Die Interdigitalantenne besteht aus LT GaAs, dessen Rekombinationszeit im Bereich von 300 fs liegt. Der Dipolabstand der Antenne beträgt $5 \text{ }\mu\text{m}$ und sie weist eine Resonanzfrequenz von 2 THz auf [48]. Der eigentliche detektierte Stromimpuls entspricht einer Faltung des anregenden Laserpulses mit der Response der Antenne. Dementsprechend begrenzen einerseits die Laserpulsdauer und die Ladungsträgerrekombination im Halbleitermaterial die zeitliche Auflösung des Systems, andererseits erfolgt eine Frequenzfilterung auch durch die geometriebedingte Response der Antenne. Diese kann unter Annahme einer gaußförmigen Anregung analytisch ermittelt werden. Im Falle der Interdigitalantennen muss berücksichtigt werden, dass sich der Gesamtstrom aus der Summe aller Teilströme der einzelnen Anregungsstellen zusammensetzt. Dies erfordert die Berücksichtigung von Korrekturfaktoren, die einer lokal abhängigen Anregungsleistung und der räumlichen Verteilung der auftreffenden THz-Strahlung Rechnung tragen [49]. Mittels der verwendeten Antenne werden daher vornehmlich Frequenzen bis 3 THz übertragen, wobei die Empfindlichkeit für Frequenzen von 0,1 bis 1,5 THz am höchsten ist.

6.1.2.2 THz Emission von III-V-Halbleitern

Die Emission von THz-Strahlung an Halbleiteroberflächen und Interfaces hat verschiedene Ursachen. Innerhalb des Projektes stand der ultraschnelle Transport photogenerierter Ladungsträger im Vordergrund. Dazu erfolgte zunächst die Charakterisierung bekannter THz-Emitter wie InAs und GaAs. Diese beiden Beispielsysteme wurden als Referenzsysteme ausgewählt, da sie Repräsentanten der zu Grunde liegenden Wirkungsmechanismen darstellen, die einen Abgleich mit bestehenden Untersuchungen ermöglichten. Elementare Halbleitereigenschaften aller im Projekt untersuchten Materialien sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2. Bandlücke und Mobilitäten von InAs, GaAs und Si.

Materialeigenschaft	InAs	GaAs	Si
Bandlücke E_G [eV]	0,34	1,42	1,12
Elektronenmobilität μ_n [cm^2/Vs]	30000	8600	1400
Löchermobilität μ_p [cm^2/Vs]	240	400	450

Die Oberfläche eines Halbleiters weist eine gestörte Kristallstruktur auf. Es existieren Oberflächenzustände innerhalb der Bandlücke, mit denen eine Oberflächenladung verbunden ist. Gemäß der Neutralitätsbedingung werden diese Oberflächenladungen durch eine Anreicherung oder Verarmung von Ladungsträgern an der Halbleiteroberfläche ausgeglichen. Dies führt zur Ausbildung von Raumladungszonen (RLZ) unterhalb der Oberfläche, die sich in der Größenordnung der Debye-Länge in den

Halbleiter hinein erstrecken. RLZ bilden sich auch an Halbleitergrenzflächen aus. Photogenerierte Ladungsträger werden im elektrischen Potenzial dieser Raumladungszonen beschleunigt.

Nach der Injektion von Ladungsträgern in den Halbleiter kommt es außerdem zur Diffusion von Elektronen und Löchern in den Halbleiter hinein, bedingt durch das Konzentrationsgefälle einer oberflächennahen Anregung. Auf Grund der höheren Mobilität von Elektronen gegenüber Löchern kommt es zu einer Ladungsträgertrennung, die ein elektrisches Feld aufbaut (Photo-Dember-Spannung). Das Photo-Dember-Feld ergibt sich zu [50]:

$$E_{\text{Dember}} = \frac{b}{b+1} \frac{q}{\epsilon_0} \frac{D}{v} \frac{dn}{dx} \quad [1]$$

wobei $b = \mu_e / \mu_h$ das Verhältnis von Elektronen- und Löchermobilität, n_0 und p_0 die anfängliche Elektronen- und Löcherdichte sowie T_{eff} die Temperatur der angeregten Ladungsträger beschreibt. Neben der Überschussladungsträgerdichte sind es vor allem eine hohe Überschussenergie und Elektronenmobilität, die eine starke Ausbildung des Dember-Feldes fördern.

In Abbildung 14 ist der emittierte THz-Puls einer n-dotierten und p-dotierten InAs-Probe (links) und GaAs-Probe (rechts) dargestellt. Im Falle von InAs besitzt der emittierte THz-Impuls für beide Dotierungen die gleiche Polarität, im Falle von GaAs sind die Polaritäten entgegengesetzt.

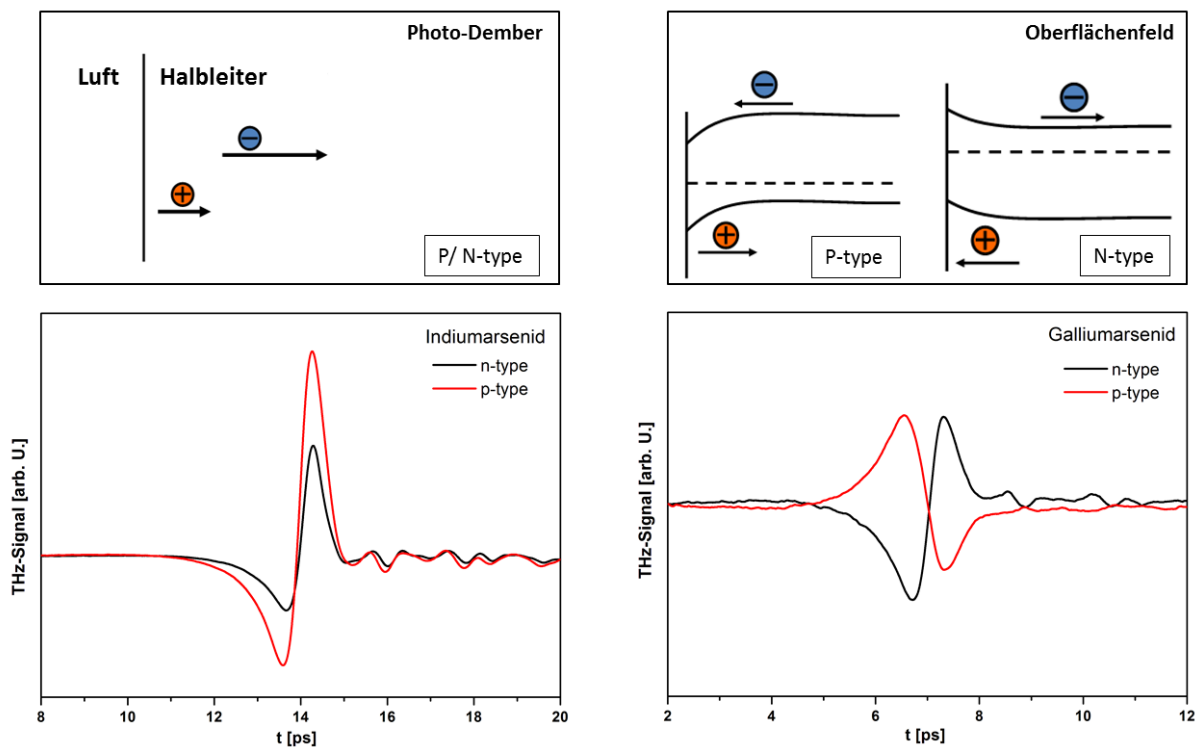


Abbildung 14. Schematische Darstellung der Ladungsträgerbewegung (oben) und Vergleich der THz-Signale von p- und n-dotiertem InAs (links) und GaAs (rechts).

Die Polarität des THz-Pulses deutet auf die Richtung der Ladungsträgerbewegung hin. Die Richtung und Stärke der Bandverbiegung hängt von der Dotierung und der Position der Oberflächenzustände relativ zum Fermi-niveau ab. Im Falle der Existenz von Verarmungsschichten ist sie entgegengesetzt für n- und p-Dotierung. Die Diffusion hingegen erfolgt entgegen des Konzentrationsgradienten und

ist damit unabhängig von der Art der Dotierung, wie in Abbildung 14 oben dargestellt. In Anbetracht der geringen Bandlücke und dem hohen Mobilitätsverhältnis ist bei InAs, im Gegensatz zum GaAs, von einer Dominanz des Photo-Dember-Effektes auszugehen, wie in Abbildung 14 deutlich wird.

Auf dieser Basis wurde eine Simulation des Photo-Dember-Feldes unter Nutzung von [1] in Abhängigkeit der Überschussladungsträgerkonzentration und Dotierkonzentration durchgeführt. Hierfür wurde zur Vereinfachung die Spannung an der Oberfläche ($z=0$) bei maximaler Überschusskonzentration berechnet und angenommen, dass sich bei vollständiger Ionisierung der Dotanden die Ladungsträgerkonzentration aus der Dotierkonzentration ergibt.

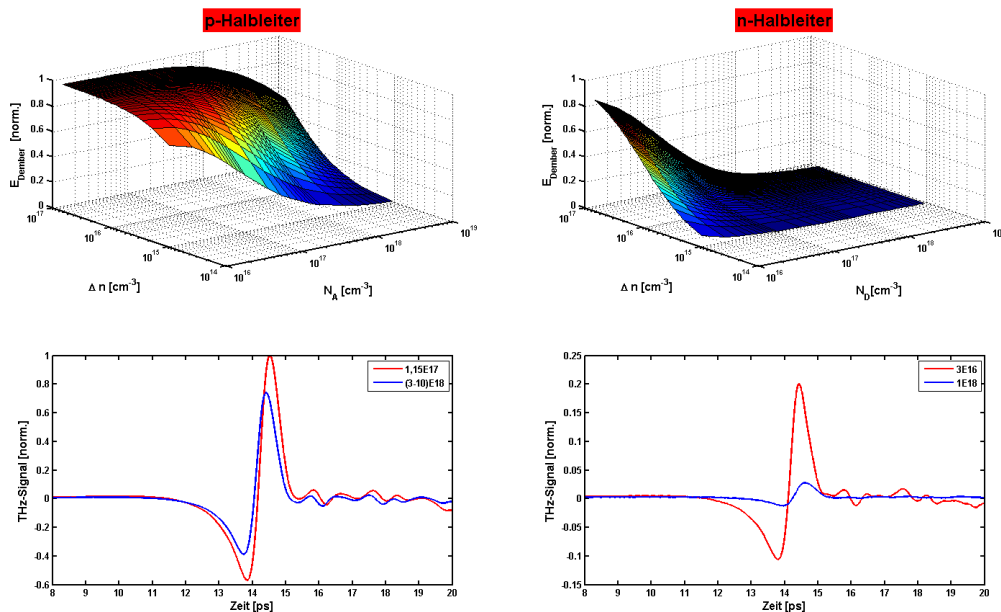


Abbildung 15. oben: Simulation der Photo-Dember-Spannung in Abhängigkeit der Dotierkonzentration (=Ladungsträgerkonzentration) und der maximalen Überschusskonzentration für $z=0$; unten: Vergleich der THz-Emission verschiedener Dotierungen; die Graphen sind jeweils auf.

In Abbildung 15 ist deutlich zu erkennen, dass eine massive Abnahme der Photo-Dember-Spannung mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration zu erwarten ist. Weiterhin ist ersichtlich, dass n-dotierte Materialien prinzipiell deutlich geringere PD-Spannungen ausbilden als p-dotierte Materialien. Dies konnte auch experimentell durch die Vermessung der THz-Emission verschiedenartig dotierter Wafer bestätigt werden. Exemplarisch sind für jeweils zwei verschiedene Ladungsträgerkonzentrationen im unteren Teil von Abbildung 15 die gemessenen THz-Signale dargestellt.

Im Gegensatz zu InAs besitzt GaAs wegen seiner hohen Bandlücke bei den gegebenen Anregungsbedingungen geringe Überschussenergien und deutlich niedrigere Mobilitäten, sodass hier vordergründig der Transport der Ladungsträger im Potenzial der RLZ betrachtet werden muss. Auch beim GaAs konnte eine Minderung der THz-Emission mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration beobachtet werden (Abbildung 16). Einer von Zhang et al. vorgeschlagenen Argumentation folgend [51], kann im Falle hoher Feldstärken innerhalb der RLZ (Sättigung der Driftgeschwindigkeit) und einer deutlich größeren Absorptionslänge im Vergleich zur Ausdehnung der RLZ das abgestrahlte THz-Feld als proportional zur Ausdehnung der RLZ betrachtet werden. In Schottky-Näherung wird die Weite der RLZ stark von der Dotierkonzentration N beeinflusst [51]:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon\Psi_{Surface}}{eN}} \propto \sqrt{\frac{1}{N}}, \text{ mit dem Oberflächenpotenzial } \Psi_{Surface} \quad [2]$$

Dementsprechend wird für den Zusammenhang zwischen THz-Output und Ladungsträgerkonzentration eine Fitfunktion der Form $\propto 1/N$ angenommen (Abbildung 16), wobei wieder die Näherung Ladungsträgerkonzentration \approx Dotierkonzentration genutzt wird. Die Höhe des Oberflächenpotenzials findet dabei keine Berücksichtigung.

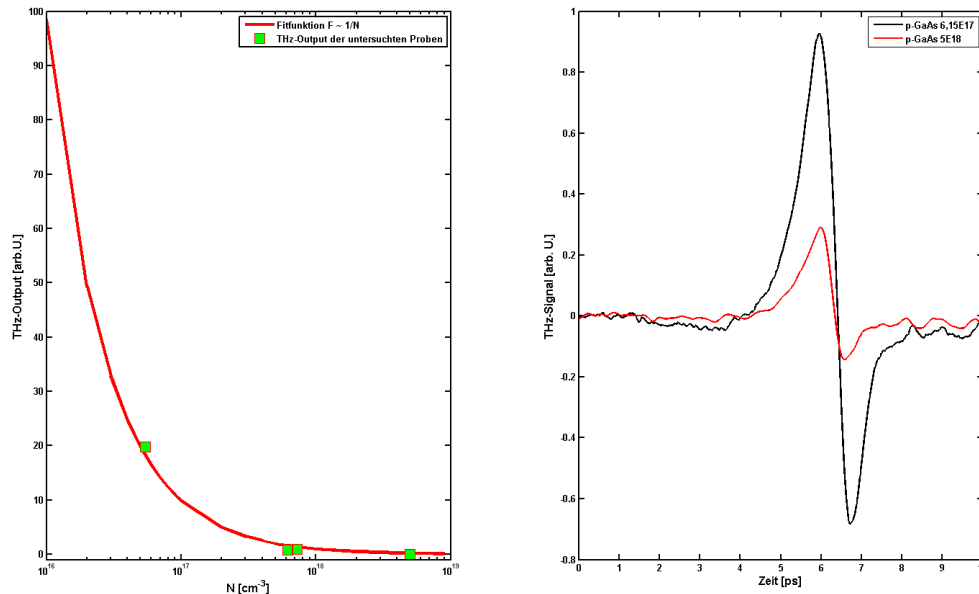


Abbildung 16. Abhängigkeit des THz-Outputs von der Ladungsträgerkonzentration (links) und THz-Signale zweier verschieden p-dotierter GaAs-Wafer (rechts).

Auch an der Oberfläche von InAs existieren RLZ [46]. Andere Veröffentlichungen bestätigen, dass die THz-Emission in InAs durch den Photo-Dember-Effekt dominiert wird [46, 52]. Dementsprechend stehen die Ergebnisse im Einklang zu bestehenden Veröffentlichungen.

6.1.2.3 THz-Emission an SIS-Systemen

Einfluss der Prozessierung auf die THz-Emission

Im Rahmen der Untersuchungen zur THz-Emission an SIS Solarzellen wurden die Kenntnisse von den Generationsmechanismen der THz-Strahlung an III-V-Halbleiteroberflächen genutzt, um den Einfluss der Prozesskette auf die THz-Emission des SIS-Halbleiterinterfaces zu analysieren.

Aus den Untersuchungen an III-V-Halbleitern ist bekannt, dass die Oberflächenbehandlung des Halbleiters (bspw. Passivierung) durch eine Veränderung des Charakters und der Dichte der Oberflächenzustände einen entscheidenden Einfluss auf die Polarität und die Amplitude des abgestrahlten THz-Feldes besitzen [53].

Der Isolator des SIS-Systems wird durch ein Ar/O₂-Plasma erzeugt. Dementsprechend stellte sich hierbei die Frage, welchen Einfluss die Kombination aus niederenergetischen Ar-Beschuss und dem Reaktivgas Sauerstoff auf die elektronische Beschaffenheit der Oberfläche und damit das THz-Signal besitzt. Zunächst wurde die THz-Emission un behandelter Siliziumwafer mit vergleichbarer mäßiger

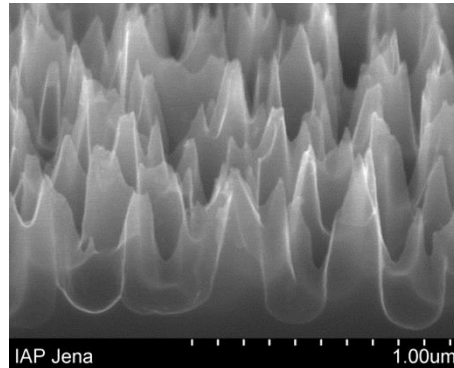


Abbildung 17. REM-Aufnahme der untersuchten Black Silicon Struktur.

Dotierkonzentration (1-3 Ωcm) und Kristallorientierung vermessen.

Durch die große Bandlücke und die geringen Mobilitäten im Vergleich zu InAs sollte auch beim Silizium eine entgegengesetzte Polarität der THz-Signale von p- und n-dotiertem Material zu erwarten sein. Es zeigt sich jedoch eine bipolare Pulsform mit gleicher Polarität (Abbildung 18). Eine Umpolung des Signals bei p-Silizium konnte erst ab einer Dotierkonzentration von 0,2 Ωcm beobachtet werden. Neben den un behandelten Siliziumwafern wurde weiterhin die THz-Emission von Black Silicon untersucht.

Dabei wurde eine pyramidenähnliche Struktur gewählt, die auch für die Herstellung der Nano-SIS-Systeme verwendet wird (Abbildung 17). Das strukturierte Silizium weist ein deutlich höheres THz-Signal im Vergleich zum unstrukturierten Silizium auf. Der bipolare Charakter und die Polarität der p- und n-dotierten Wafer blieb allerdings erhalten (Abbildung 18).

Abbildung 19 (links) zeigt die THz-Emission eines p- und n-dotierten Siliziumwafers nach Anfertigen der Isolatorschicht. Im Falle des n-dotierten Wafers bleibt der bipolare Charakter des Signals erhalten bei gleichzeitiger Erhöhung der Amplitude. Im Falle des p-Siliziums findet gleichzeitige eine Verbreiterung des Signals statt. Es wurden verschiedene Versuchsreihen durchgeführt, um den Einfluss der Prozessgase und die Wirkung des Ar-Ionenbombardements nachzustellen. Es scheint, dass der charakteristische Pulsverlauf beim n-Silizium hauptsächlich auf den Einfluss des Sauerstoffs zurückzuführen ist. Durch ihn werden zusätzliche positive Ladungen in die Isolatorschicht eingebracht. In Abbildung 19 (rechts) ist das Signal nach Aufbringen der ITO-Schicht dargestellt. Es zeigt sich eine deutliche Reduktion der Signalamplitude, die hauptsächlich auf die starke THz-Absorption der ITO-Schicht zurückzuführen ist. Dieses Ergebnis legt nahe, dass durch die Plasmabehandlung zusätzliche Interface-Zustände eingebracht werden, die einen entscheidenden Einfluss auf die Barrierenhöhe des SIS-Systems haben. Dies steht im Einklang zu bestehenden Veröffentlichungen, in denen ein Barrieremanaging durch niederenergetische Ionenbehandlung vorgeschlagen wird [54].

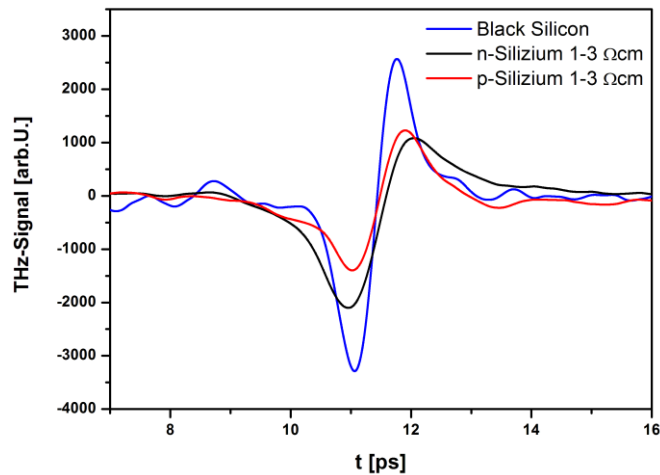


Abbildung 18. THz-Signal von p- und n-dotiertem Silizium vergleichbarer Dotierkonzentration und von Black Silicon.

Prinzipiell könnten die für das SIS-System gemachten Aussagen auf die Nano-SIS-Strukturen übertragen werden.

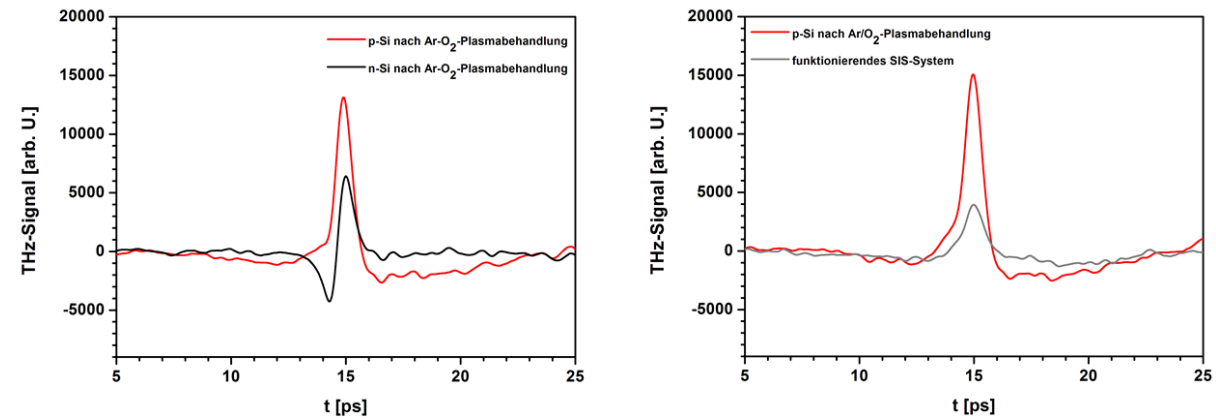


Abbildung 19. THz-Signal von p- und n-dotiertem Silizium nach Anfertigen der Isolatorschicht (links) und Vergleich zwischen einer Probe mit Isolatorschicht und einer fertig prozessierten SIS-Zelle (rechts).

Vergleich zu kommerziellen Solarzellen

Der Vergleich des SIS-Systems mit kommerziellen Solarzellen erfolgte vor allem hinsichtlich des Verhaltens der THz-Emission unter externen elektrischen Feldern. Bei der kommerziellen Solarzelle handelt es sich im Gegensatz zum SIS-System um einen klassischen pn-Übergang. In Abbildung 20 ist das THz-Signal der SIS Zelle mit zunehmender Spannung in Sperrrichtung dargestellt.

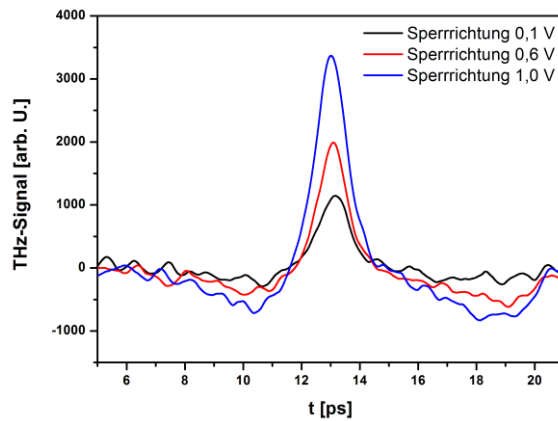


Abbildung 20. THz-Signal einer SIS-Zelle mit zunehmender Spannung in Sperrrichtung.

In beiden Systemen lässt sich eine dramatische Zunahme der THz-Emission durch Anlegen eines externen elektrischen Feldes beobachten. Diese Zunahme tritt nur in Sperrrichtung auf. In Durchlassrichtung konnte die Spannung auf Grund des hohen Stromflusses kaum bis 1V erhöht werden. Bei dem SIS-System als Vertreter der Heterojunction-Solarzellen lässt sich auch in Durchlassrichtung ein Signal detektieren. Im Falle des pn-Übergangs kann ohne externe Spannung kein Signal detektiert werden und eine detektierbare Emission der THz-Strahlung setzt erst ab geringen Sperrspannungen um 0,2 V ein. Bei dem SIS-System tritt eine deutliche Zunahme des THz-Signals ab etwa 0,8 V auf. Weiterhin ist die Signalstärke des SIS-Systems geringer, was sicherlich auch auf die erhöhte THz-Absorption der ITO-Schicht zurückzuführen ist.

In Abbildung 21 ist das THz- Amplitudenquadrat beider Zellen über der extern angelegten Spannung in Sperrrichtung dargestellt.

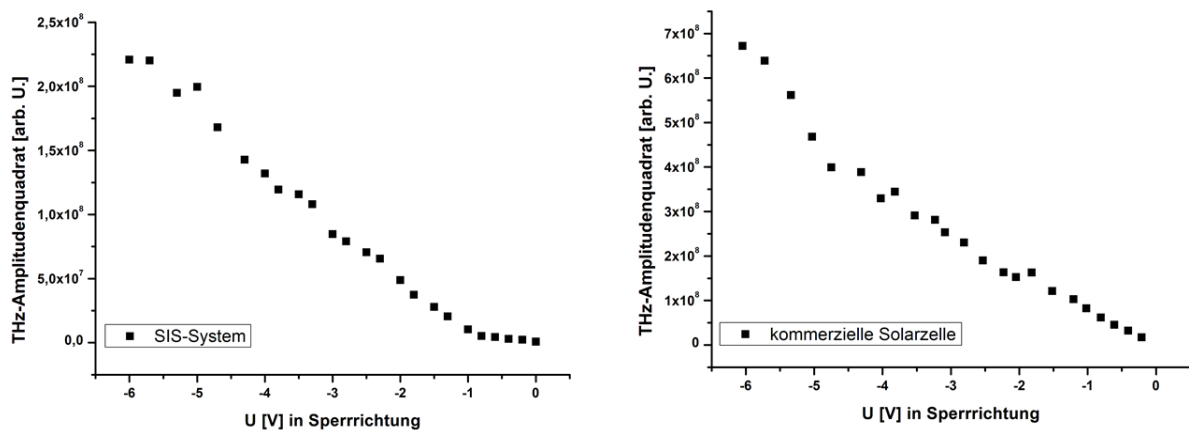


Abbildung 21. Amplitudenquadrat der THz-Emission bei Erhöhung der Spannung in Sperrrichtung; links: SIS-System, rechts: kommerzielle Solarzelle.

Eine lineare Zunahme des Amplitudenquadrats mit steigender Sperrspannung wurde in ähnlicher Form auch bei Schottky-Kontakten auf GaAs-Basis beobachtet und wurde dort, analog zur Dotierabhängigkeit der THz-Emission, mit einer Proportionalität der THz-Amplitude zur Ausdehnung der RLZ begründet, die sich wurzelförmig mit der Spannung in Sperrrichtung erhöht [51].

2D-Scansystem zur lokalen Detektion der THz-Emission

Zur lokalen Analyse der THz-Emission von SIS- und Nano-SIS-Systemen erfolgte der Aufbau eines 2D-Scansystems. Dazu wurden Präzisions-Linearversteller der Firma PI mit einem Verfahrweg von 10 cm

genutzt. Es können 3-4 Zoll Standardwafer vermessen werden. Die lokale Variation des THz-Signals kann damit zur Identifikation von Inhomogenitäten der Plasmabehandlung oder Defekten der ITO-Beschichtung genutzt werden.

Beispielhaft ist die Verwendung des Scansystems zur Analyse einer Nano-SIS-Zelle in Abbildung 22 dargestellt. Vergleichsweise erfolgte zusätzlich die Vermessung einer unprozessierten Black Silicon Probe.

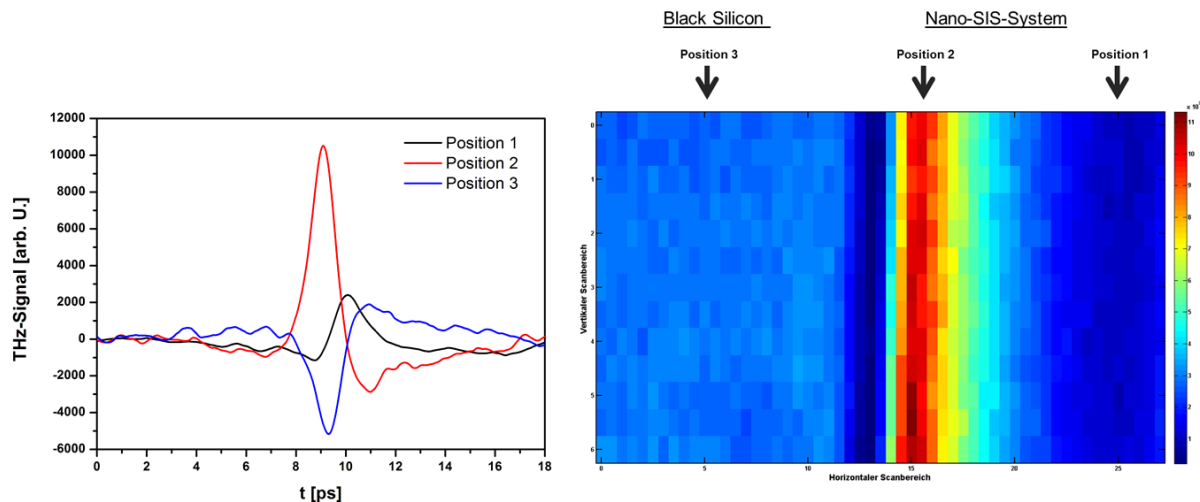


Abbildung 22. THz-Emission von Black Silicon (Position 3) und zwei verschiedenen Stellen der gescannten Nano-SIS-Zelle (links) im Vergleich zu dem kompletten 2D-Scan (rechts). Der 2D-Scan zeigt den THz-Output in Abhängigkeit der Scanposition.

Die I-U-Charakteristik der ausgewählten Zelle zeichnete sich durch einen hohen Serienwiderstand und einer Open Circuit-Spannung von etwa 0,36 V aus. Insgesamt konnte die Zelle nicht als Solarzelle verwendet werden. In Abbildung 22 links ist das THz-Signal an 3 verschiedenen Positionen des Scans dargestellt und Abbildung 22 rechts zeigt den kompletten 2D-Scan der beiden Proben. Dargestellt ist dabei der THz-Output. Die Black Silicon Probe (Position 3) ist im Vergleich zur Nano-SIS-Zelle deutlich homogener. Der dunkle Bereich zwischen beiden Proben stammt von der Probenhalterung, von der keine THz-Emission ausgeht. Der rechte Rand der Nano-SIS-Zelle (Position 1) zeigt die gleiche Polarität wie Black Silicon, jedoch eine deutliche geringere Signalstärke. Erst ab der Mitte der Nano-SIS-Zelle lässt sich eine Pulsumkehr beobachten, wie durch die Herstellung der Isolatorschicht zu erwarten ist. Am linken Rand der Nano-SIS-Zelle (Position 2) wird das Signal maximal. Die lokale Variation der THz-Emission lässt auf eine inhomogene Herstellung des Isolators und gleichermaßen auf eine unzureichende Dicke der aufgetragenen ITO-Schicht schließen. Damit verdeutlicht der 2D-Scan die I-U-Charakteristik der untersuchten Nano-SIS-Zelle.

6.1.3 Skalierung des SIS-Prozesses

Aufbau der Messplätze

Im Rahmen des Projektes wurde ein Messplatz zur Bestimmung der Ladungsträgerlebensdauern (MDP Spot, Freiberg Instruments) angeschafft. Dabei werden die Lebensdauern mit Hilfe des Abklingens von Photoströmen bei Bestrahlung mit Mikrowellen bestimmt. Mit einem fokussierten Laserstrahl wird pulsartig eine Überschussladungsträgerkonzentration aufgebaut. Die Reflexion einer auf dieselbe Position gerichteten Mikrowellen-Strahlung wird gemessen. Da der Reflexionsgrad von Mikrowellen maßgeblich von der Konzentration freier Ladungsträger im Silizium bestimmt wird, kann

aus dem zeitlichen Abklingen der Reflexionsanteile auf die Lebensdauer der freien Ladungen geschlossen werden. Damit besteht die Möglichkeit, die Silizium-Wafer vor der Prozessierung sowie zu verschiedenen Präparationsstufen zu charakterisieren.

Lebensdaueruntersuchungen

Als Voruntersuchung wurde mit vergleichsweise grobem Raster die Messdaten von Vorder- und Rückseite untersucht. Die Gegenüberstellung ist in Abbildung 23 und Abbildung 24 gezeigt. Es zeigt sich keine signifikante Abhängigkeit von der Einstrahlungsrichtung, sodass im Folgenden alle Messungen von vorn durchgeführt wurden.

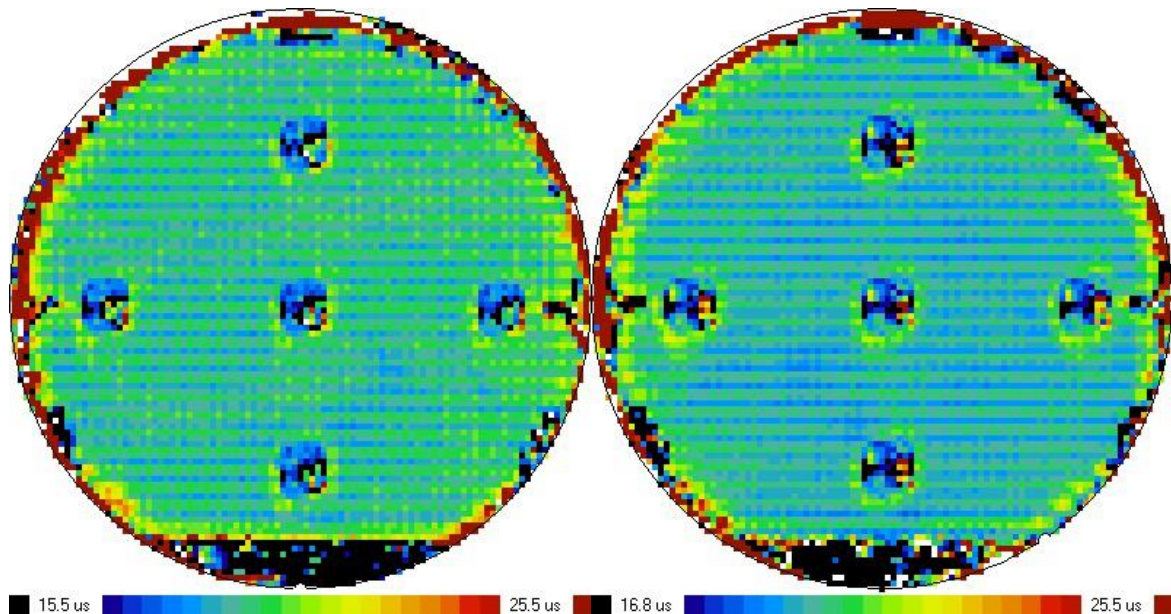


Abbildung 23. Vergleich von Vorder- und Rückseiteneinstrahlung während der μ PCD-Messung an Wafer #5 mit Black Silicon. Links: Einstrahlung von der Rückseite, rechts: von der Vorderseite.

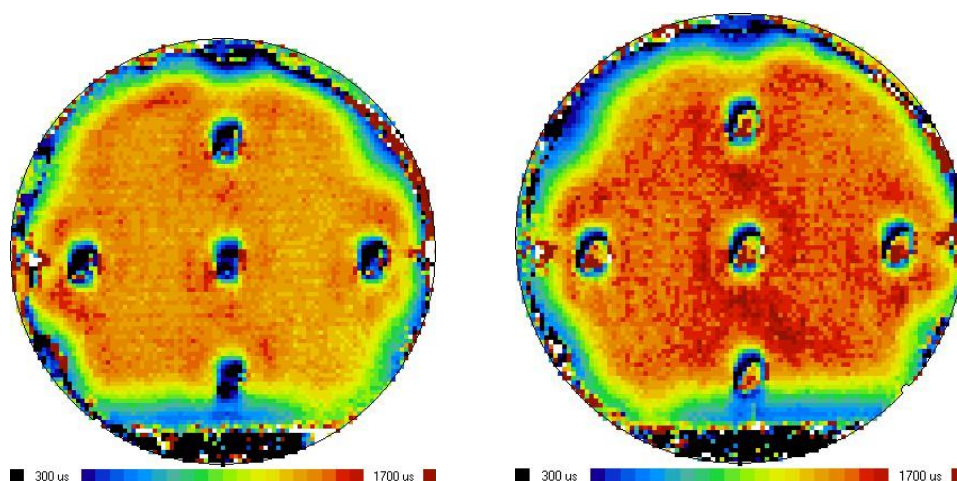


Abbildung 24. Vergleich von Vorder- und Rückseiteneinstrahlung während der μ PCD-Messung an Referenzwafer #7 mit SiO_2 -Rückseitenbeschichtung. Links: Einstrahlung von der Rückseite, rechts: von der Vorderseite.

Bereits aus Abbildung 23 und Abbildung 24 wird deutlich, dass die Wafer mit Black Silicon Rückseite eine um fast zwei Größenordnungen kleinere Ladungsträgerlebensdauer haben (die unterschiedliche Bildskalierung ist zu beachten). Da die Wafer ansonsten gleiche Behandlung erfahren haben, kann die erhöhte Rekombination an der Black Silicon-Rückseite als Ursache bestimmt werden.

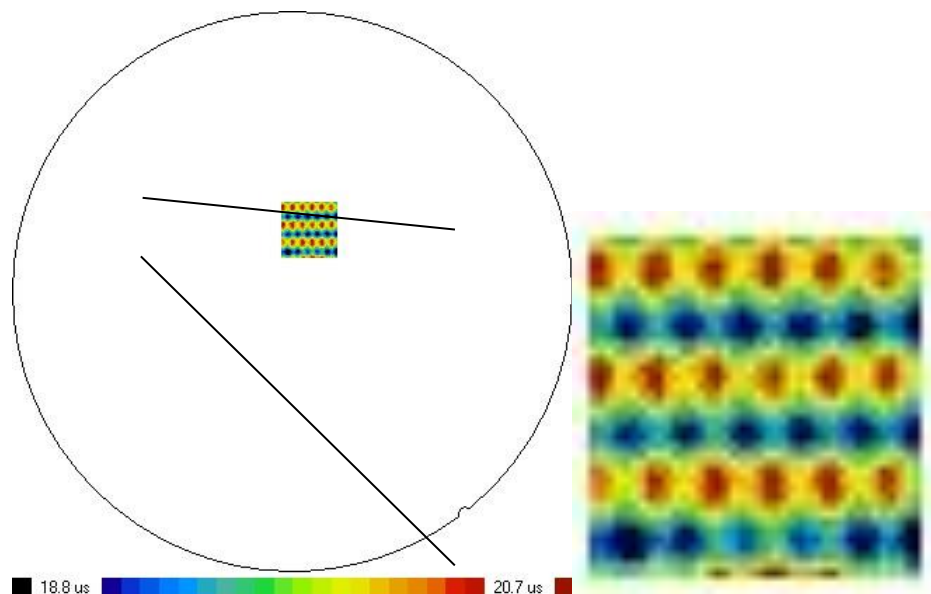


Abbildung 25. Hochaufgelöste Messung mit 62.5 µm Spotdurchmesser an Wafer #5 mit Black Silicon Rückseitenbehandlung. Links: Positionsübersicht, rechts: vergrößerter Messbereich mit 1 x 1 cm² Größe.

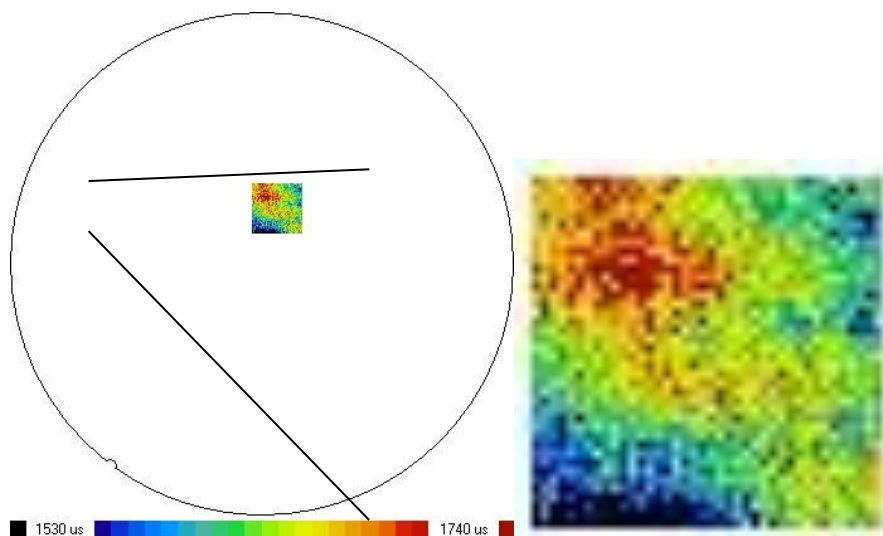


Abbildung 26. Hochaufgelöste Messung mit 62.5 µm Spotdurchmesser an Referenzwafer #6 mit SiO₂-Rückseitenbeschichtung. Links: Positionsübersicht, rechts: vergrößerter Messbereich mit 1 x 1 cm² Größe.

Zusätzlich wurden an einem Bildausschnitt von 1 x 1 cm² in der Nähe des Zentrums hochaufgelöste Messungen mit 62.5 µm Spotdurchmesser durchgeführt. Die einzelnen Scheiben mit Black Silicon Behandlung zeigten dabei kaum Unterschiede zueinander, weshalb im Folgenden nur ein Beispiel herangezogen werden soll.

Die Abbildung 25 und Abbildung 26 zeigen die Detailuntersuchungen. Bei den Wafern mit Black Silicon ist sehr deutlich die PD-Strukturierung auf der Wafervorderseite zu erkennen. Dabei zeigen die hochdotierten aktiven Bereiche eine etwas erhöhte Lebensdauer. Die oxidbeschichteten Refe-

renzwafer zeigen hingegen nicht mehr die Strukturierung der Photodioden auf der Wafervorderseite. Folgende Erklärung liegt nahe: Bei den Wafern mit Black Silicon ist die Rückseite stark Rekombinationsaktiv, wodurch das Gesamtniveau der effektiven Ladungsträgerlebensdauer stark nach unten gezogen wird. Erst dadurch werden die geringen Einflüsse der Vorderseitenstrukturierung sichtbar. Dort wo das hochdotierte p+-Gebiet vorliegt, werden durch den Feldeffekt Löcher von der Vorderseite verdrängt. Für die Rekombination an der Grenzfläche werden sowohl Elektronen als auch Löcher benötigt. Ist die Konzentration eines Partners reduziert, wird auch die Rekombinationsrate kleiner. Im angrenzenden „passiven“ Gebiet der Photodiode liegen n-Gebiete mit geringerer Dotierung (im Vergleich zum p+) an der Oberfläche. Die Verdrängung von Elektronen ist weniger stark ausgeprägt und die Rekombinationsrate an der Grenzfläche ist erhöht. Hinzu kommen Ladungseffekte der SiO₂ Schicht. Es ist bekannt, dass sich in thermischen SiO₂ auf Silizium negative statische Ladungen bilden (Q_f im Bereich 10¹⁰–10¹¹ cm²). Die „ziehen“ im Fall von n-dotiertem Material zusätzliche Löcher zur Oberfläche. Da diese in limitierenden Konzentrationen auftreten wird somit die Rekombinationsrate erhöht. Auf p-type Silizium ist der Effekt umgekehrt.

Bei den Referenzwafern mit Rückseitenpassivierung ist das Grundniveau der Lebensdauer so hoch, dass die vergleichsweise geringen Effekte auf der Vorderseite nicht mehr auflösbar sind. Die „Wolke“ im Bildausschnitt aus Abbildung 26 ist auf andere Effekte zurückzuführen und zeigt keine mit der Photodiodenprozessierung im Zusammenhang stehende Strukturen.

Des Weiteren wurde ein thermisch regelbarer Testplatz der Fa. OptoPolymer zur Bestimmung der Zelleffizienzen unter normierten Bedingungen installiert. Hiermit können Wafer bis zu einer Größe von 6“ bzw. 8“ charakterisiert werden.

Homogenitätsuntersuchungen

In Vorbereitung auf die Skalierung des Nano-SIS Prozesses ist die homogene Abscheidung der TCO-Schichten unabdingbar. Die Prozessparameter sowie das Magnetsystem wurden angepasst, um möglichst geringe Variationen der Schichtdicke zu erreichen. Die erste Stufe stellte die Abscheidung von dünnen Schichten auf 3“ Si-Wafern dar. Um die Homogenität der Schichtdicke zu überprüfen, erfolgte eine optische Charakterisierung mittels spektraler Ellipsometrie (Mapping). Die Ergebnisse sind in Abbildung 27 dargestellt.

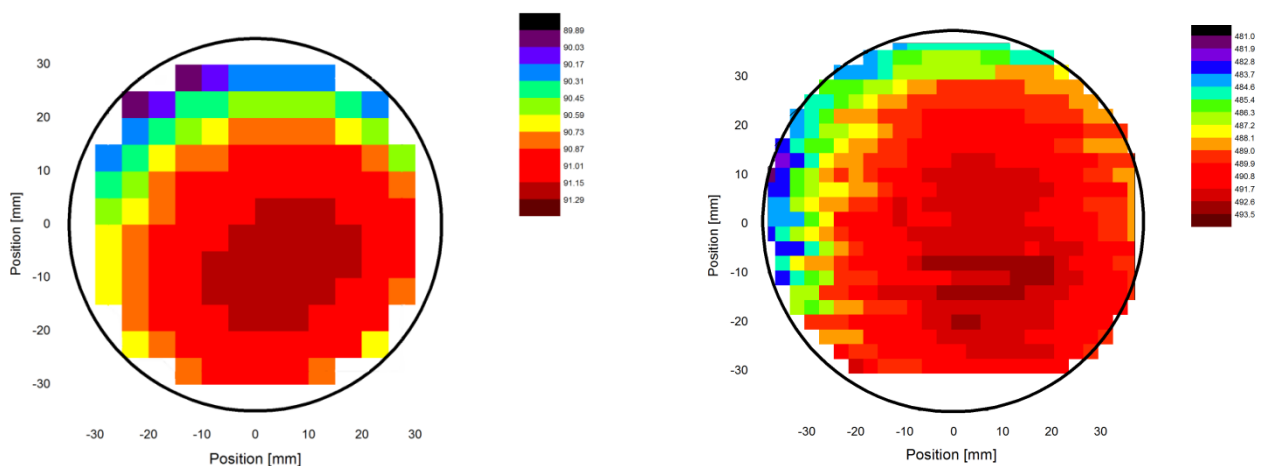


Abbildung 27. Ellipsometer-Mapping von AZO-Schichten auf 3" Si-Wafern. (links: d=90nm; rechts: d=490nm).

Es wurden ca. 90 nm AZO abgeschieden. Dies entspricht den typischen Entspiegelungs-Schichtdicken auf Silizium. Die Schichtdicke ist sehr homogen über den Wafer verteilt. Zum Rand hin ist ein leichter Abfall von 91,3 nm auf 89,9 nm zu verzeichnen, die Abweichung ist mit 1,5% jedoch sehr gering und z.T. auch durch Messungenauigkeiten bedingt. Bei einer Gesamtschichtdicke von knapp 500 nm zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Auch hier gibt es nur in den äußeren Randbereichen eine Abnahme der Dicke um maximal 2,5%.

Den nächsten Schritt stellte die Homogenitätsuntersuchung auf einer beschichteten Fläche von 6" x 6" dar. Um gleichzeitig auch die elektrischen Eigenschaften zu erfassen, wurde der Substratträger auf einer Fläche von 15 x 15 cm² mit 1" Glassubstraten ausgelegt und beschichtet. Anschließend erfolgten eine optische Charakterisierung mittels Spektralphotometrie sowie die Messung des Schichtwiderstandes. Resultierend sind in Abbildung 28 sowohl die Schichtdicke als auch der spezifische Widerstand auf verschiedenen Punkten der Testfläche zu sehen.

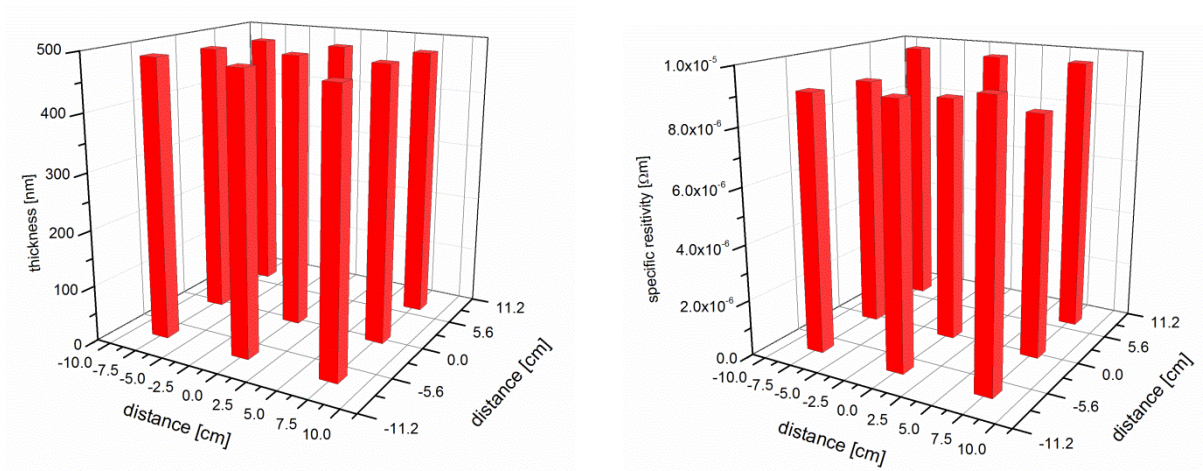


Abbildung 28. Räumliche Verteilung von Schichtdicke (links) und spezifischem Widerstand (rechts) von AZO-Schichten auf einer Fläche von 6" x 6" .

Die Abweichung der Schichtdicke beträgt ebenfalls nur ca. 2,5% auf der 6" großen Fläche. Beim spezifischen Widerstand sind etwas größere Schwankungen von etwa 10% zu beobachten. Unter Einbeziehung der Messungenauigkeit liegen diese jedoch in einem noch akzeptablen Rahmen.

Ionenquelle zur Unterstützung der Schichtabscheidung und Substratvorbehandlung

Weiterhin wurde eine Studie darüber durchgeführt, wie sich die Eigenschaften der TCOs durch eine zusätzliche Ionenstützung während der Beschichtung beeinflussen lassen. Dazu wurde während der Beschichtung ein Argon-Sauerstoff-Plasma mithilfe der Ionenquelle auf einer benachbarten Targetstation gezündet. Durch den dynamischen Beschichtungsprozess erfolgte nach jedem Pendelschritt des Substrates durch das Plasma der Ionenquelle ein Energieeintrag in die Schicht. Eine deutliche Verbesserung der Schichteigenschaften konnte bei Raumtemperatur abgeschiedenen ITO-Schichten beobachtet werden (im folgenden Text als „kalt“ bezeichnet). Während bei optimierter Abscheidung ohne direkte Substratheizung ein spezifischer Widerstand von 13 $\mu\Omega\text{m}$ und eine visuelle Transmission von nur 67% erreicht werden, verbessern sich die Werte bei optimalen Leistungs- und Gaszufuhrparametern der Ionenquelle auf 8.1 $\mu\Omega\text{m}$ bzw. 79.9%. Besonders die erhöhte Transmission ist von großer Bedeutung, da somit auch bei niedrigen Prozesstemperaturen gute optische Eigenschaften erreicht werden können. Die Veränderung in den optischen Spektren ist in Abbildung 29 zu sehen. Die

Transmissionserhöhung entspricht einer Reduktion des mittleren Extinktionskoeffizienten im visuellen Spektralbereich von $6,5 \cdot 10^{-2}$ auf $1,9 \cdot 10^{-2}$. Abbildung 29 zeigt auf der linken Seite die Transmission der dünnen Schichten, rechts ist der Verlauf des Extinktionskoeffizienten zu sehen. Es wird deutlich, dass dieser über den gesamten visuellen Spektralbereich reduziert werden konnte.

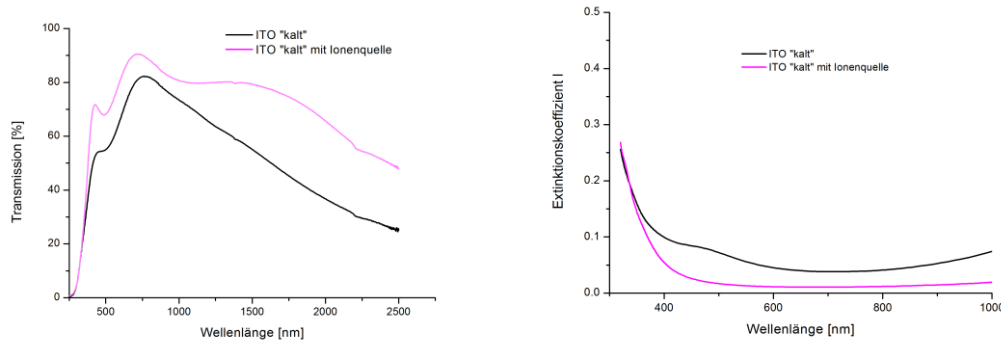


Abbildung 29. Transmission (links) und Absorptionskoeffizient (rechts) für ITO-Schichten, abgeschieden bei Raumtemperatur mit und ohne Ionenquellenunterstützung.

Die Ionenquelle wurde ebenfalls dazu eingesetzt, eine homogene Substratvorbehandlung bei der Prozessierung der SIS-Zellen zu erreichen. Die Ionenquelle kann in 2 verschiedenen Modi betrieben werden: dem „constant Gas-Mode“ sowie dem „Gas regulation Mode“. Es können sowohl das Gasgemisch (Ar/O₂) als auch der Ionenstrom des Plasmas verändert werden. Beides führt zu einer Änderung der resultierenden Spannung und somit zu einer Variation der Energie der Ionen, welche auf das Substrat auftreffen. Im niederenergetischen Bereich („diffuse Mode“) sind Spannungen von etwa 0,4 kV bis 1 kV möglich. Im hochenergetischen Bereich kann eine Spannung von maximal 2,7 kV eingestellt werden.

Die Arbeiten wurden im „constant Gas-Mode“ durchgeführt, um immer eine gleiche Ar/O₂-Zusammensetzung des Prozessgases zu gewährleisten. Ausgewählte Ergebnisse der Variation von Leistungs- und Gaszufuhrparametern sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die Abtragraten des Materials wurde im Anschluss an die Vorbehandlung mittels Weißlichtinterferometrie bestimmt. Die Kennlinien bzw. Leerlaufspannungen wurden anschließend mit Hilfe eines Solarsimulators bestimmt.

Tabelle 3. Zusammenfassung der Variation der Leistungs- und Gaszufuhrparameter der Ionenquelle bei der Herstellung von SIS-Bauelementen.

p [Pa]	Ar:O ₂	I [A]	U [kV]	P [kW]	Ätzrate [nm/s]	Voc [mV] SIS	Voc [mV] Nano-SIS
3,5	20:0	0,35	2,33	0,81	0,05	220	280
3,9	20:5	0,35	2,15	0,65	0,02	160	320
4,5	20:9	0,35	0,47	0,15	Nicht messbar	60	120
2.9	13:4	0,35	2,74	0,93	0,04	340	360

Durch den Einsatz der Ionenquelle konnten Leerlaufspannung von max. 360 mV erzielt werden. In der folgenden Abbildung 30 sind die Hell- und Dunkelkennlinien für planare und strukturierte SIS-Systeme abgebildet. Aufgrund der Oberflächengeometrie erhöhte Parallelwiderstände verschlechtern den Füllfaktor des nanostrukturierten Systems und verringern damit die Leistung der Zellen.

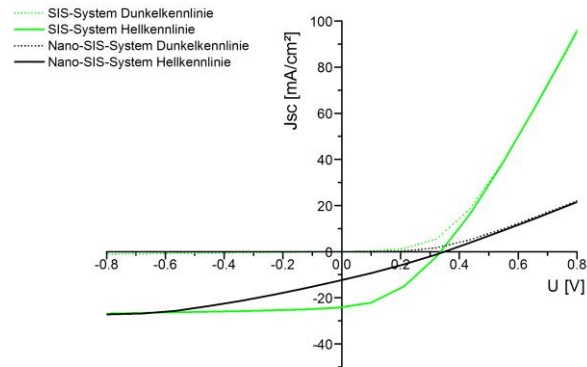


Abbildung 30. Hell- und Dunkelkennlinien von planaren und Nano-SIS Solarzellen mit Ionenquellenunterstützung.

Die Herstellung von SIS-Systemen auf Standardwafern der Photovoltaik-Industrie konnte erfolgreich durch den Einsatz einer in der Anlage vorhandenen Hochfrequenz-Ätzstation zur Substratvorbereitung erfolgen. Die Zellen auf einer Größe von 15,6 x 15,6 cm² wurden vollständig kontaktiert und anschließend charakterisiert. Die Kennlinien sind in

Abbildung 31 zu sehen.

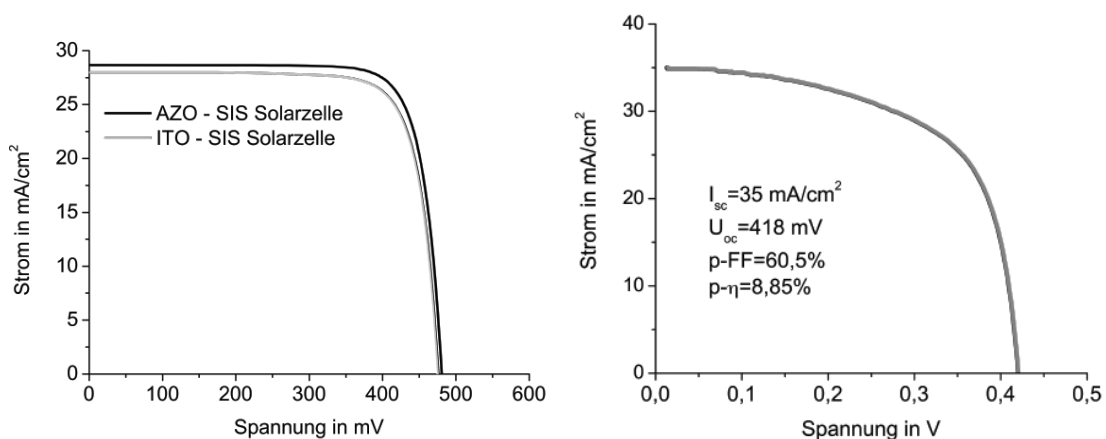


Abbildung 31. Kennlinien von Bauelementen auf Standardwafern der PV-Industrie mit einer Größe von 15,6x15,6 cm²; links) unstrukturierte ITO und AZO SIS-Solarzellen; rechts) Nano-SIS Solarzellen

Team IR-Sensorik

6.1.4 Optimierte Grenzflächen für 1 – 1,2 µm und 1,5 µm

Die Optimierung Silizium-basierter Photodioden für den nahinfraroten Spektralbereich (NIR) in der Nähe des Bandlücken-induzierten Cut-offs (1000 ... 1200 nm) erfordert speziell angepasste Black Silicon Nanostrukturierungen. Die Herstellung mittels maskenlosem ICP-RIE-Ätzen ermöglicht verschiedene Strukturgeometrien (z.B. Nadelhöhe und -abstand, Morphologie der Nadeln), die durch Wahl geeigneter Ätzparameter (Gaskomposition, Druck, Platenspannung, ICP-Leistung, Ätzdauer) gezielt eingestellt werden können. Abbildung 32 zeigt REM-Querschnitte unterschiedlicher hergestellter Strukturen und die dazugehörigen optischen Absorptionsspektren im NIR. Zum Vergleich sind zusätzlich die theoretischen Spektren eines Si-Wafers mit perfekter, breitbandiger Antireflexbeschichtung (AR) und eines ebensolchen Si-Wafers mit zusätzlichem idealem lambertschen Vorwärtstreuerhalten dargestellt. Letzteres kann als theoretische Obergrenze für das erzielbare Light-Trapping der untersuchten stochastischen Strukturen betrachtet werden.

Aus den Spektren wird ersichtlich, dass jede der dargestellten Strukturen eine nahezu perfekte Entspiegelung bewirkt und im Bereich verschwindender Si-Absorption (d.h. im Bereich der Bandlücke um etwa 1100 nm) eine deutliche Absorptionserhöhung ermöglicht, die auf die Streuung einfallenden Lichts in höhere Winkel zurück zu führen ist: Durch die Verlängerung des Lichtwegs im Silizium um das Reziproke des Sinus des Streuwinkels und ggf. auftretende Totalreflexion für Streuwinkel größer als 11°, wird einfallendes Licht effektiv im Material gefangen und erfährt starke Absorption trotz des geringen intrinsischen Absorptionskoeffizienten.

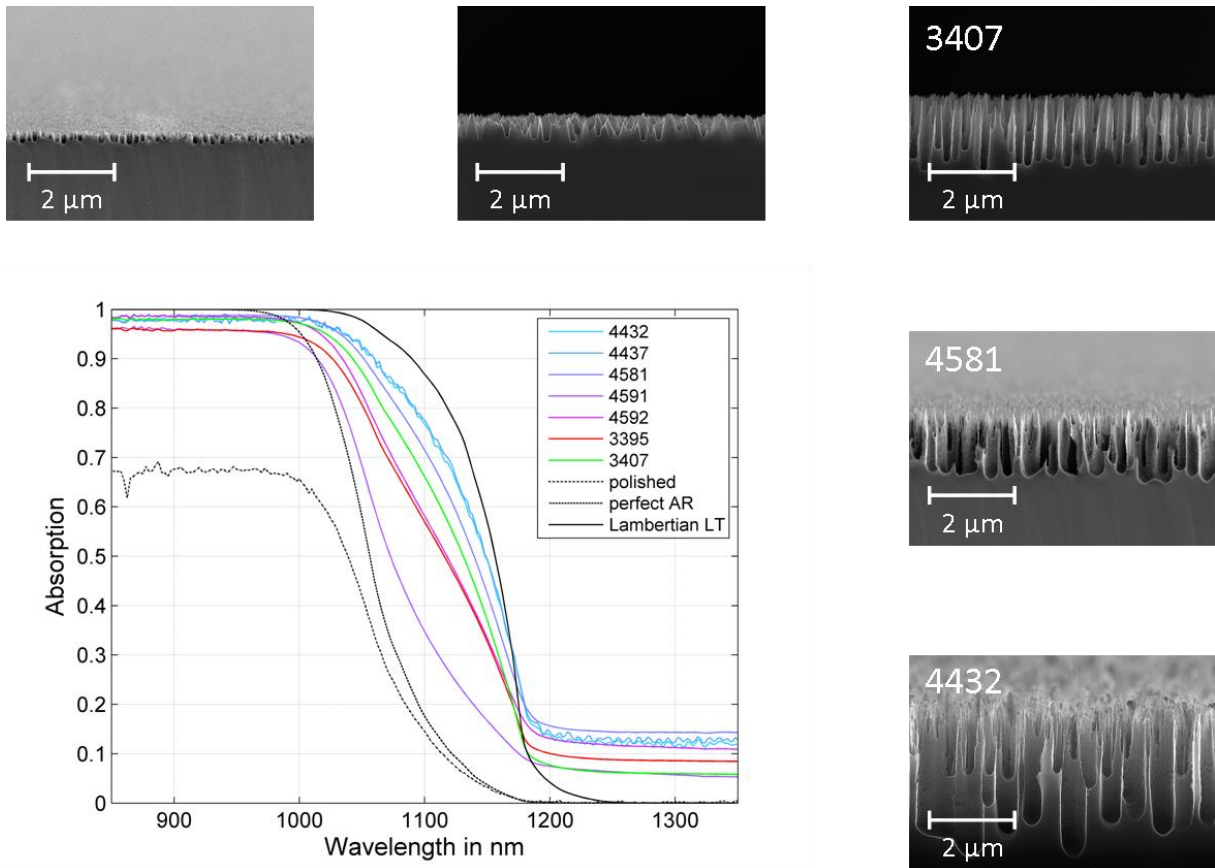


Abbildung 32. Übersicht Strukturgrößenvariation.

Es konnte gezeigt werden, dass Strukturen mit größerem mittleren Nadelabstand und gleichzeitig größeren Strukturweiten in der Tendenz bessere Streueigenschaften aufweisen und durch größere interne Totalreflexion an der Absorberrückseite für eine maximale Absorption im Bereich von 1000 bis 1200 nm und für 1500 nm vorteilhaft sind (siehe auch Abbildung 33). Weiterhin ist eine zusätzliche „Überstruktur“ aus fransigen Nadelspitzen vorteilhaft, da diese eine besonders effektive AR-Wirkung zeigen.

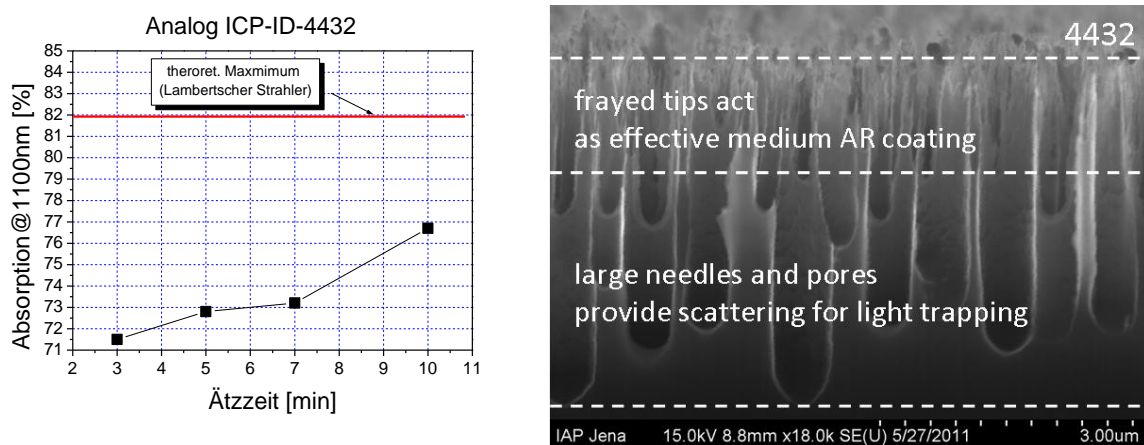


Abbildung 33. Links: Einfluss der Ätzeit/Strukturweite auf NIR-Light-Trapping (Man beachte die Skalierung der Ordinate). Rechts: Optimale Black Silicon Struktur „4432“ für 1000-1200 nm und 1500 nm mit großen Nadeln und fransigen Nadelspitzen.

Bezüglich der Maskierbarkeit des Black Silicon Strukturierungsprozesses konnte gezeigt werden, dass sowohl SiO_2 - (ca. 250 nm für flaches sowie ca. 750 nm für tiefes Black Silicon) als auch AZ-Lack-Masken (einige μm) verwendet können. Erstere sind vorteilhaft, da sie eine deutlich höhere Ätzelektivität aufweisen.

Ein interessanter Effekt ist bei unzureichender SiO_2 -Maskendicke zu beobachten: Nach dem Verbrauch des SiO_2 entstehen im maskierten Bereich sehr feine Black Silicon Strukturen geringer Strukturdimension, die im normalen Ätzregime nicht erzeugt werden können. Diese könnten sich für weitere Applikationen eignen, wie z.B. der optischen Entspiegelung im UV-Bereich (Abbildung 34).

Durch den Einbau eines neuen, besseren Thermostats im Kühlkreislauf der ICP-RIE Ätzanlage konnte die zur Strukturierung nötige Einkühlzeit drastisch verringert werden. Dadurch konnte die Prozesszeit pro Wafer bei gleichbleibender Qualität der Strukturierung um 70% verringert werden, was hinsichtlich einer auf Durchsatz optimierten, industriellen Prozessführung von großem Vorteil ist. Alternativ werden bei sonst üblichen Einkühlzeiten weitaus tiefere Temperaturen (bis -50°C) als bisher erreicht. Dies resultiert in Si-Strukturen mit noch geringerer Rest-Reflektivität im angestrebten Wellenlängenbereich.

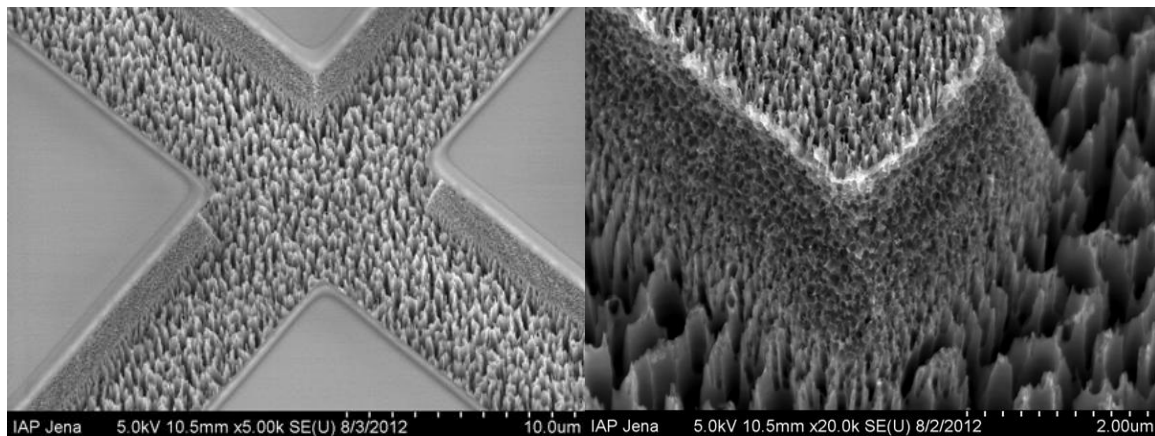


Abbildung 34. Tiefe, maskiert erzeugte Black Silicon Struktur mit ausreichend dicker SiO_2 -Maske (li.) und mit zu geringer Maskendicke (re.). Bei unzureichender Maskierung entstehen im Bereich der verbrauchten Schutzmaske sehr feine Nadelstrukturen mit geringen Strukturdimensionen (Nadelabstand, Tiefe, ...).

Zur Entspiegelung im noch langwelligeren Spektralbereich bieten sich deterministische, monolithische Si-Strukturen an. Die Herstellung erfolgt durch Herstellung einer lithographisch definierten Cr- oder Lack-Ätzmaske und anschließendes anisotropes Trockenätzen mittels ICP-RIE. Die benötigten hohen Aspektverhältnisse können durch Einsatz Gas-gechopperter (Bosch-Prozess) Ätzverfahren erreicht werden. Exemplarisch zeigt Abbildung 35 derart hergestellte Antireflexstrukturen für den THz-Bereich ($\lambda = 100 \mu\text{m} \dots 1 \text{mm}$).

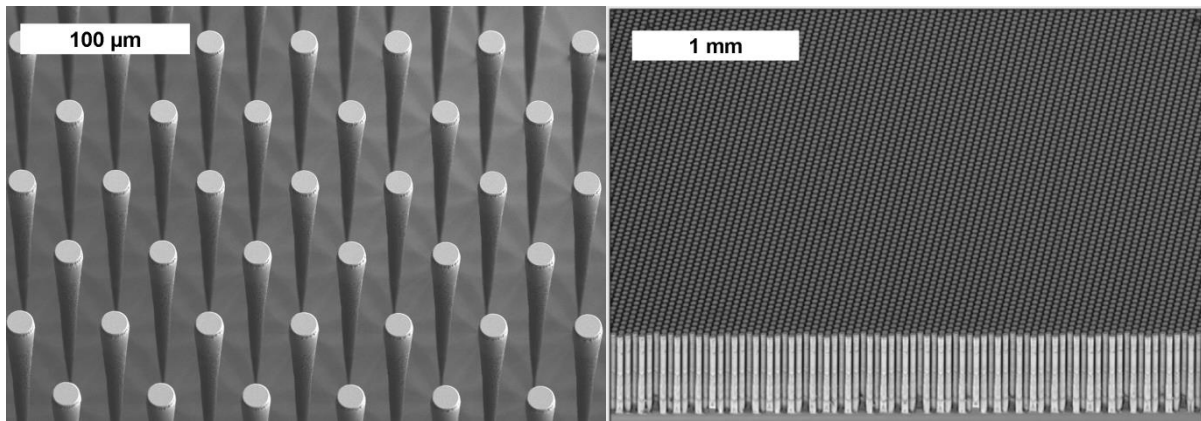


Abbildung 35. Deterministisch hergestellte Black Silicon Antireflexstruktur für den THz-Bereich.

6.1.5 Nanostrukturierte Standarddiode

6.1.5.1 Nanostrukturierte Standarddioden (CiS Erfurt)

Die vom CiS gefertigten pin-Photodioden weisen die Black Silicon Strukturierung auf der lichtabgewandten Wafer(rück)seite auf. Hierdurch wird die Empfindlichkeit vor allem im Wellenlängenbereich nahe des Cut-off deutlich verbessert, da bei Einmaldurchgang nicht absorbiertes Licht mit erhöhter Wahrscheinlichkeit an der strukturierten Waferrückseite reflektiert wird. Die Absorption des Bauteils nimmt dadurch in diesem Spektralbereich zu und die Cut-off-Wellenlänge kann um ca. 100 nm, von 1050 nach 1150 nm geschoben werden.

Gleichzeitig ist eine ausgeprägte Spannungsabhängigkeit der Response zu beobachten, die ihre Ursache in der erhöhten Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit an der Waferrückseite hat. Moderate Spannungen von 20 V genügen allerdings, um die verbesserte Empfindlichkeit zu gewährleisten. Es kann darüber hinaus angenommen werden, dass diese Spannungsabhängigkeit durch den Einsatz einer zusätzlichen rückseitigen Passivierungsschicht (SiO_2 , SiN , Al_2O_3) eliminiert werden kann.

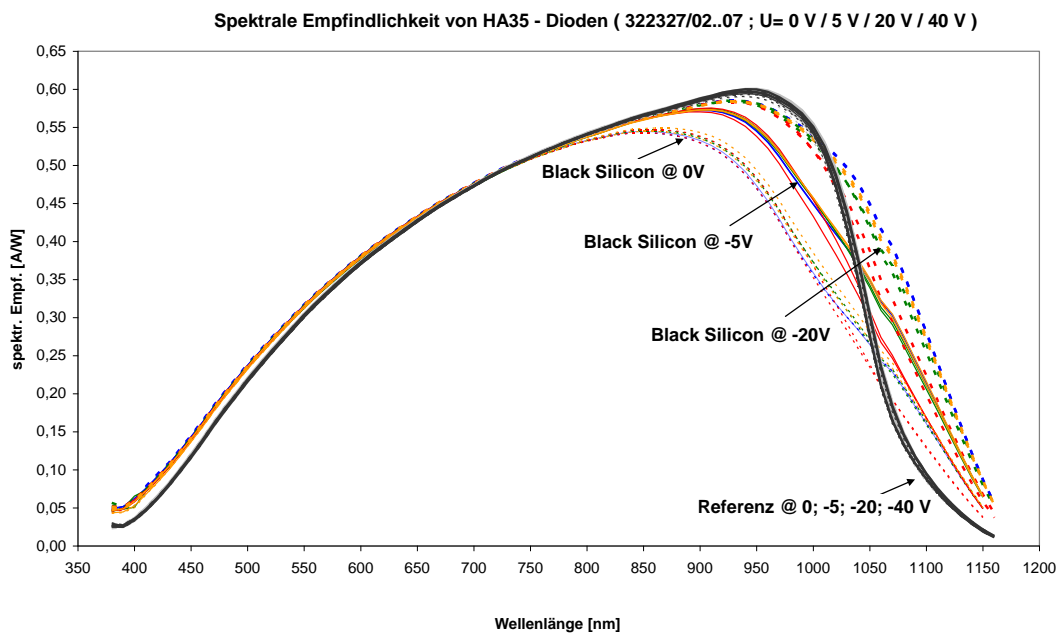
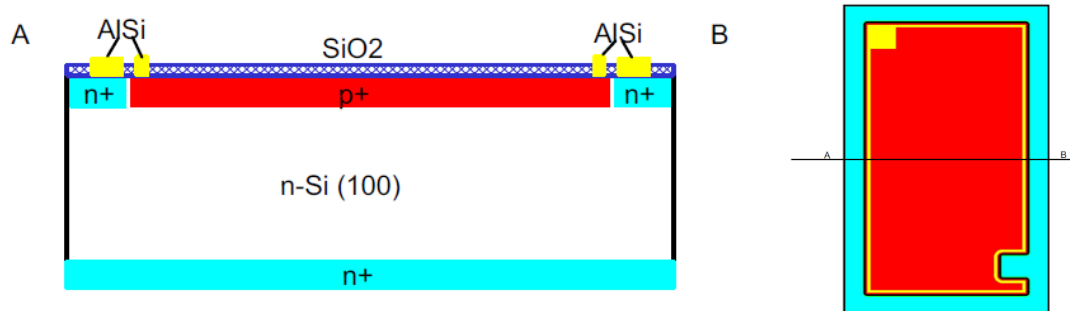


Abbildung 36. Skizzen der am CiS gefertigten Si-pin-Dioden mit Black Silicon Strukturierung und spektrale Empfindlichkeiten.

6.1.5.2 Standarddioden mittels Spin-on-Dotierung (SOD)

Über die vom CiS hergestellten pin-Dioden hinaus wurden am IAP weitere Black Silicon-basierte Detektoren hergestellt. Dazu wurden höchstreine, schwach dotierte ($> 1 \text{ k}\Omega\text{cm}$) Si-Wafer mittels Spin-on-Dotierung aus gelösten P- oder B-haltigen Silikatpartikeln prozessiert. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass die Black Silicon Strukturen trotz ihrer hohen Aspektverhältnisse und geringen Nadelabstände strukturkonform dotiert werden können, da das – den Dotierstoff enthaltene - Silikat die Struktur nach dem Aufspinnen perfekt „einbettet“.

Die erhaltenen Photodioden zeigen ein niedrigen Dunkelstrom und eine exzellente Gleichrichtung (Abbildung 37 links). Zugleich weisen sie allerdings auch einen endlichen Parallelwiderstand von ca. $200 \text{ k}\Omega$ auf, der vermutlich auf lokales Shunting durch mechanische Beschädigung der dotierten Struktur unterhalb der Metallisierung zurück zu führen ist. Auffällig ist, dass die Photodiode im „photovoltaic mode“ (0 V Bias) keinen Photostrom liefert, sondern vielmehr in Sperrichtung vorgespannt werden muss, um den Photostrom zu extrahieren (Abbildung 37 rechts).

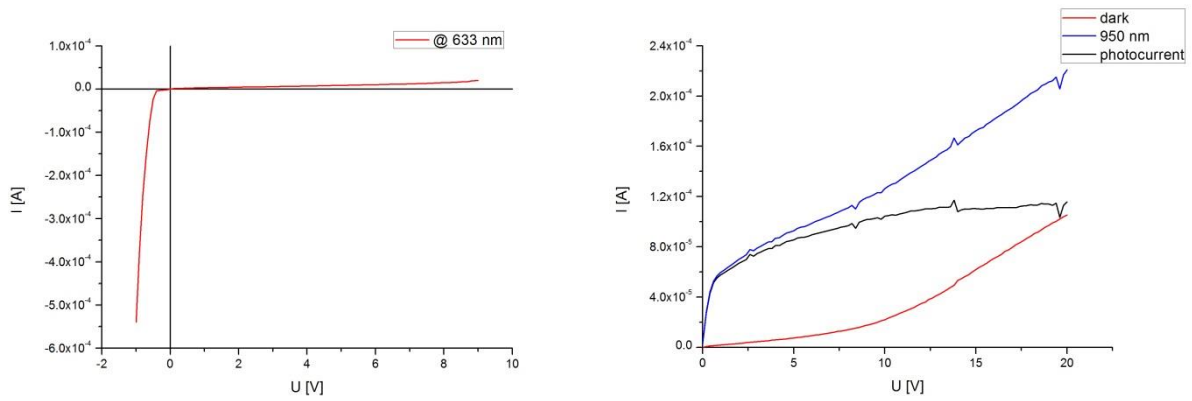


Abbildung 37. I-V-Kennlinien der spin-on dotierten pin-Photodioden. Rechts ist nur der Sperrbereich dargestellt (dunkel und unter Beleuchtung bei 950 nm). Die Differenz entspricht dem eigentlichen Photostrom.

Weiterhin zeigen die Dioden ein verbessertes Starklichtverhalten im Vergleich zu der verwendeten Referenz-Photodiode, was in Kombination mit dem angewendeten Quanteneffizienz-Messverfahren (keine konstante Intensität des einfallenden Lichts) zu Peaks im Quanteneffizienzspektrum der Proben führt, der sich jeweils exakt an den Punkten erhöhter Lichtintensität der als Lichtquelle verwendeten Xenonlampe (Abbildung 38) ausbildet. Die kompletten Quanteneffizienz-Spektren der Proben (Abbildung 39) spiegeln dieses verbesserte Starklichtverhalten wider. Die Quanteneffizienz steigt mit steigender Bias-Spannung, insbesondere im Kurzwelligen, und sättigt schließlich bei ca. 20 V. Im Bereich kleiner Lampenintensitäten (z.B. bei 800 nm) strebt die Quanteneffizienz gegen 150%, d.h. es liegt ein interner Verstärkungsmechanismus von ca. 1,5 vor, der bei gewöhnlichen Si-Photodioden nicht beobachtet wird. Es wird vermutet, dass es sich bei dem zugrunde liegende Verstärkungsmechanismus um den sogenannten „photoconductive gain“ handelt, der klassischerweise in Photoleitwiderständen eine große Rolle spielt. Was die mikroskopische Ursache des Gains betrifft, kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur spekuliert werden. In Betracht kommen beispielsweise „sweep-out“-Effekte von Minoritätsladungsträgern (Löchern), was den maximal erreichbaren Gain von ca. 1,5 als Folge der größeren Elektronenbeweglichkeit $\mu_e \approx 1,5 \cdot \mu_h$ erklären könnte.

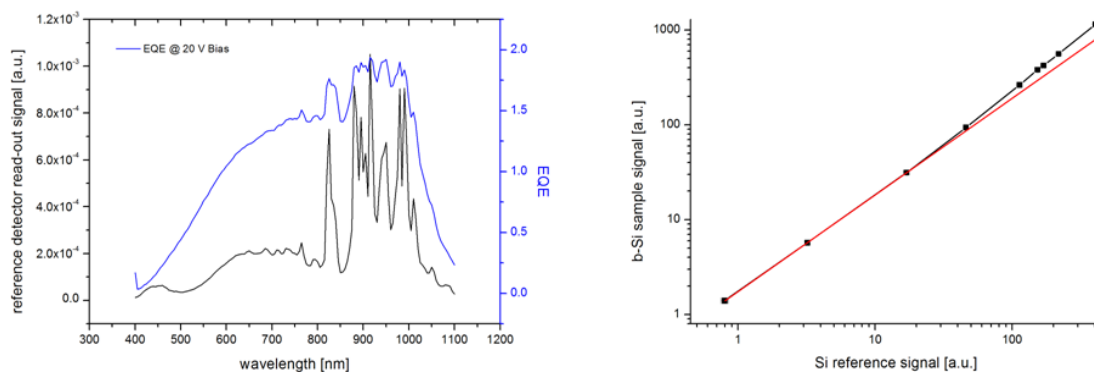


Abbildung 38. Charakteristisches Lampenspektrum und Pseudo-EQE der Black Silicon n-p-i-Diode, bezogen auf eine Standard-pin-Diode als Referenz (links). Probensignal über Referenzdiodensignal bei variierender Lichtintensität bei 950 nm (rechts). Das Abweichen von der Geraden mit Anstieg 1 zeigt deutlich das verbesserte Starklichtverhalten.

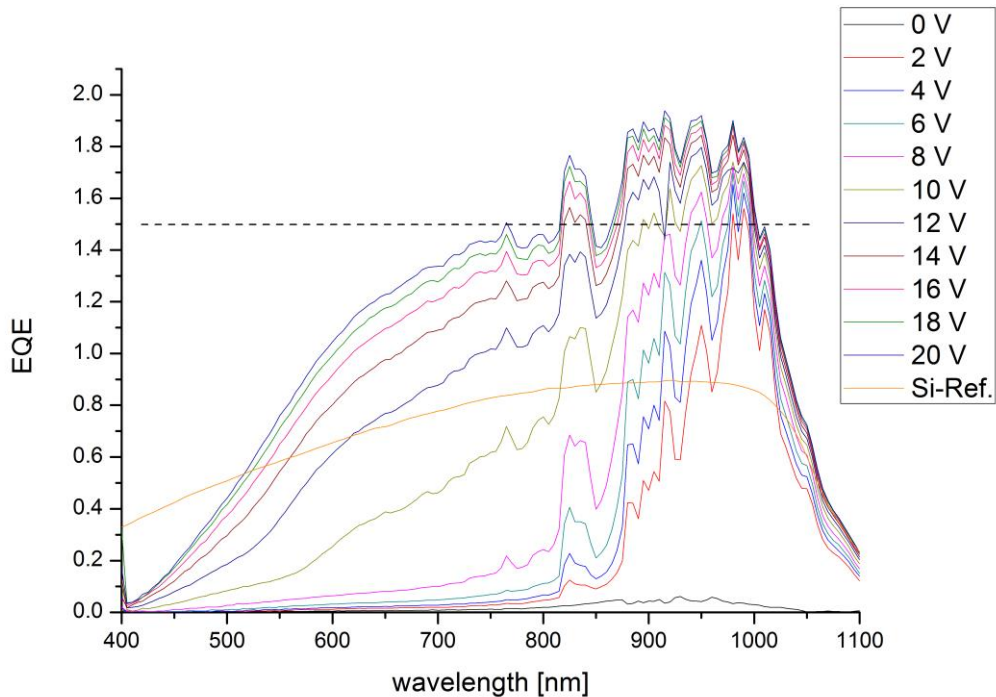


Abbildung 39. Externe Quanteneffizienz als Funktion von Wellenlänge und Bias-Spannung für spin-on-dotierte Black Silicon nip-Dioden. Die Peaks koinzidieren mit den charakteristischen Lampenpeaks und deuten auf ein verbessertes Starklichtverhalten der Black Silicon Detektoren hin.

6.1.6 Nano-SIS IR-Dioden

Zur Herstellung von derartigen Dioden ist eine Anpassung der TCO-Eigenschaften im nahen infraroten Spektralbereich (NIR) notwendig. Aufgrund der freien Ladungsträger findet bei hochdotierten TCO-Schichten eine hohe Absorption im relevanten Spektralbereich statt. Daher war zunächst die Anpassung der TCO-Eigenschaften Schwerpunkt der Arbeiten. Es wurden unterschiedliche Targetdotierungen für verschiedene TCO-Materialien wie ITO und AZO ausgewählt.

ZnO:Al wurde von einem Target mit einer Grunddotierung von 0,5wt% Al_2O_3 hergestellt. Die Ladungsträgerdichten, die damit erreicht wurden, sind daher geringer als die des hochdotierten ZnO:Al aus Abschnitt 6.1.1. Dadurch erhöht sich die Transmission im NIR-Bereich, da die Absorption der freien Ladungsträger verringert wird. Sie beträgt im Spektralbereich zwischen 1000 nm und 1500 nm unter 2%. Dies wird durch eine Ladungsträgerdichte von $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und eine Ladungsträgermobilität von $27 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht.

Für ITO wurde die Optimierung ebenfalls für eine verringerte Targetdotierung von 7wt% SnO_2 durchgeführt. Auch hier ergab sich wie beim ZnO:Al eine Verringerung der Ladungsträgerdichte, was zu einer erhöhten Transmission im NIR-Bereich führt. Die Absorption im Spektralbereich von 1000 nm bis 1500 nm beträgt ca. 4% und ist damit etwas höher als im AZO. Dies ist auf eine etwas höhere Ladungsträgerdichte von $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ zurückzuführen, was gleichzeitig aber auch eine etwas bessere Leitfähigkeit nach sich zieht. Abbildung 40 zeigt vergleichend die Transmissions- und Reflexionsspektren der IR-transparenten AZO und ITO-Schichten. Die Transmission der Schichten liegt im NIR bis zu einer Wellenlänge von 1700nm oberhalb von 80%.

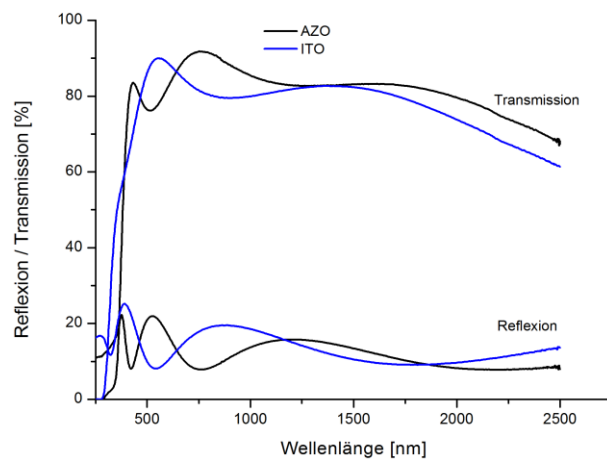


Abbildung 40. Reflexion und Transmission der für den IR-Bereich optimierten ITO und AZO-Schichten.

Weiterhin wurden ITO-Schichten mittels ionengestützter Verdampfung hergestellt. Hierbei konnte die Mobilität der Schichten sogar noch gesteigert werden, was sich in einem spezifischen Widerstand von $7,3 \mu\Omega\text{m}$ niederschlägt.

Basierend auf dem SIS-Konzept und ICP-RIE-strukturiertem Black Silicon wurden erfolgreich Tunnelioden hergestellt, die eine verbesserte Empfindlichkeit im NIR gegenüber unstrukturierten Bauelementen aufweisen (Abbildung 41).

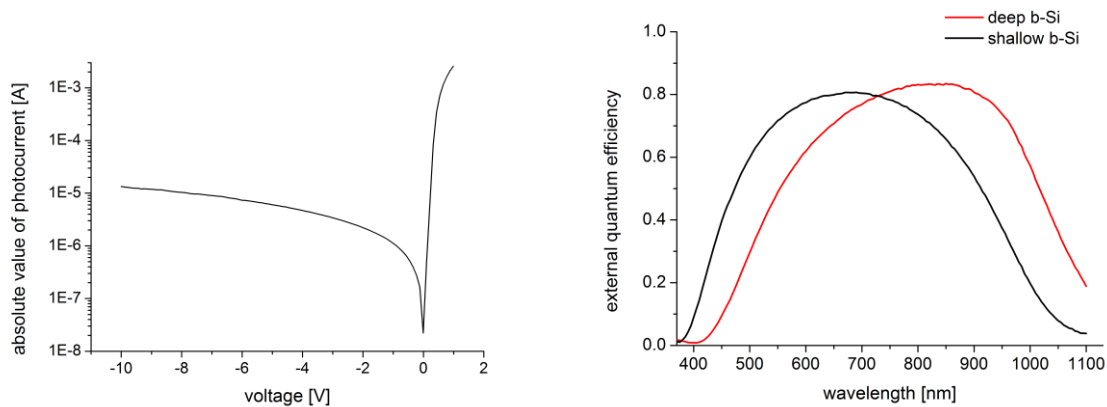


Abbildung 41. Typische Dunkel-I-V-Kennlinie einer Nano-SIS-Photodiode (links) und Quanteneffizienzen zweier Nano-SIS-Photodioden mit flacher und tiefer Black Silicon Struktur (rechts).

Dazu wurden vorstrukturierte p-Typ Si-Substrate mit einem dünnen Tunneloxid und einer NIR-optimierten Indiumzinnoxid (ITO)-Schicht beschichtet. Die erhöhte Transparenz im NIR beruht auf der Reduzierung der Dichte freier Ladungsträger im ITO und impliziert eine verringerte Leitfähigkeit der transparenten Elektrode. Gleichzeitig ist sie jedoch noch hoch genug, um eine ungehinderte Abführung des Photostromes auf relevanten Detektorflächen zu gewährleisten. Die erzielten Ergebnisse für unterschiedliche Black Silicon Strukturen entsprechen den grundsätzlichen Erwartungen. Während flachere Strukturen aufgrund geringerer Oberflächenzustandsdichten (und ergo geringerer Oberflächenrekombination) eine höhere Quanteneffizienz NUV / blauen Spektralbereich aufweisen, zeigen tiefere Strukturen aufgrund des deutlich verbesserten Light-Trappings im NIR eine verbesserte Quanteneffizienz. Aufgrund ihrer einfachen und daher kostengünstigen Herstellung und gleichzeitig

sehr guten Performance eignen sich beide hervorragend zur optischen Detektion in Massenmarkt-anwendungen.

6.1.7 Dotierung mittels Kurzpuls-Laser

Gewöhnliche Silizium-Photodioden zeigen aufgrund ihres allmählich verschwindenden intrinsischen Absorptionskoeffizienten einen Cut-off der Empfindlichkeit bei ca. 1100 bis 1200 nm. Langwelligere Photonen tragen nicht genug Energie, um Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband anzuregen und können daher nicht vom Si absorbiert werden. Demgegenüber stehen die extrinsischen Absorptionsmechanismen, die auf die Anregung von Fremdatomen im Halbleiter zurückzuführen sind. So wurden bereits seit den 70er Jahren erfolgreich extrinsische Silizium-Photoleitwiderstände hergestellt, deren Funktion auf der gezielten Dotierung des Si-Kristalls mit Fremdstoffen wie Al, Tl, Ga, In, Bi oder auch S beruhen und die zur Detektion bis in den MIR-Bereich (einige 10 μm) genutzt werden können. Dabei wird entweder ein Elektron aus dem Defektniveau innerhalb der Bandlücke in das Leitungsband - oder ein Elektron aus dem Valenzband in das Defektniveau hinein – durch Absorption eines niederenergetischen Photons angeregt. Aufgrund sehr niedriger erzielbarer Quanteneffizienzen, sowohl durch die vergleichbar niedrigen Absorptionskoeffizienten dieses Mechanismus, als auch durch die starke Rekombinationsaktivität der eingebrachten Defekte, können derartige Detektoren allerdings nur unter kryogenen Temperaturen (in der Regel $< 77\text{ K}$) sinnvoll betrieben werden und disqualifizieren sich daher für den Großteil ziviler Anwendungen.

Seit 2004 erregten experimentelle Befunde der Gruppe um Eric Mazur aus Harvard große Aufmerksamkeit in der weltweiten Forschungsgemeinde [55, 56, 57]. Durch eine kombinierte Laserstrukturierung und -dotierung von Silizium in SF_6 -Atmosphäre gelang den Autoren die Herstellung von Photodetektoren mit breitbandigem Absorptionsvermögen von *über 90% bis ins MIR* und einer nicht-verschwindenden Empfindlichkeit bis 1650 nm. Weiterhin zeigten die Detektoren eine zum Teil mehr als *10mal höhere Empfindlichkeit* (bei Bias-Spannungen unter 5 V) als gewöhnliche Si-Photodioden, was auf die Existenz eines neuartigen Verstärkungsmechanismus zurückzuführen ist. Die genannten Effekte (Absorption und Empfindlichkeit im Subbandlücken-Bereich und intrinsischer Gain) wurden mit einer überaus starken Dotierung der Si-Oberfläche mit Schwefel im Bereich 0,1 ... 1,0 at.% begründet, die einer starken Übersättigung des Si-Kristalls mit S im thermodynamischen Nichtgleichgewicht entspricht und nur durch den angewandten „schnellen“ Laserdotierprozess (das sogenannte „Pulsed Laser Melting“) erreicht werden kann.

Aufbauend auf diesen empirischen Erkenntnissen sollte im Rahmen des Nano-SIS-Projektes eine Laser-Vakuumdotierkammer aufgebaut werden, um an die genannten, bisher publizierten Arbeiten anschließen zu können. Darüber hinaus sollte untersucht werden, inwieweit sich die Strukturierung des Si von der Dotierung mittels Laserbestrahlung entkoppeln lassen und was als Ausgangsdotiermaterial verwendet werden kann (Gase, Feststoffe, Dispersionen; welche Elemente). Ausgehend von diesen experimentellen Befunden sollten außerdem physikalische Modelle zur Störstellendotierung mittels Laser und ein Demonstrationsdetektor mit Response bei 1500 nm entwickelt werden.

Abbildung 42 zeigt das Schema der aufgebauten Vakuumkammer zur Laserdotierung und -strukturierung.

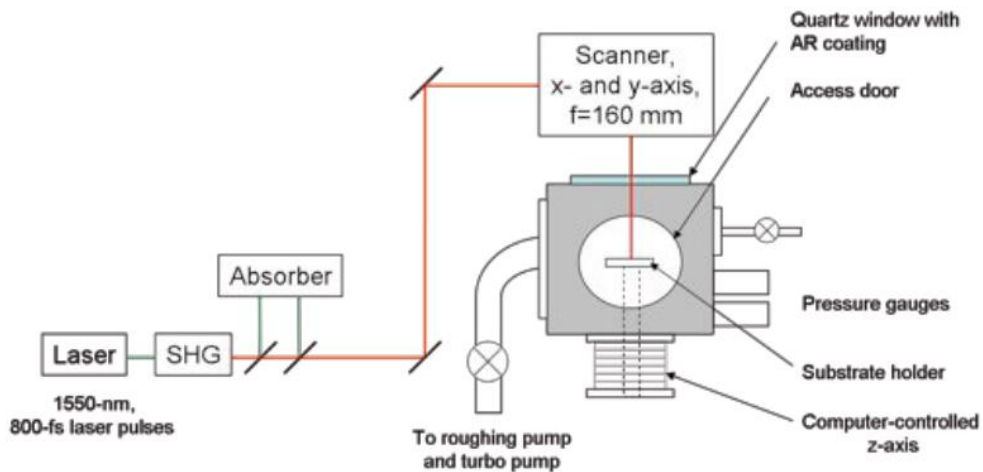


Abbildung 42. Schema des verwendeten Aufbaus zur Laserstrukturierung und –dotierung.

Als Laser wurde ein *Radiance Smart Light 50* mit einer Pulslänge von 800 fs (FWHM), einer Wellenlänge von 1550 nm und einer Repetitionsrate von 30 kHz verwendet. Da Silizium bei der Wellenlänge der Grundmode transparent ist, wird der Laser frequenzverdoppelt bei 775 nm betrieben. Zum Auskoppeln der Rest-Grundmode hinter dem SHG-Kristall dienen 2 dichroitische Spiegel. Die Einkopplung des Lasers in die Vakuumkammer und das Abrastern der Probe erfolgt über einen Laserscanner mit f- θ -Optik (d.h. der Fokus bleibt bei Strahlverkipfung konstant in der Probenebene) und ein AR-beschichtetes Einkoppelfenster. Zur Einstellung der Laserspotgröße kann die Probenposition in der Kammer durch ein Höhenpositioniersystem eingestellt werden. Der Laser besitzt ein nahezu gaußförmiges Strahlprofil und erreicht eine Spotgröße im Fokus von 35...40 μm Durchmesser. Die damit erreichbare Laserfluenz auf der Probe beträgt mindestens 20 kJ/m^2 bei 30 kHz Repetitionsrate.

Zur Vakuumerzeugung in der Kammer dient ein 2-stufiges Pumpsystem aus Drehschieber- und Turbomolekularpumpe, mit dem Basisdrücke von unter 10^{-5} mbar erreicht werden können. Die an der Kammer verfügbaren Gase sind Luft, N_2 , Ar und SF_6 , die bis zu einem Partialdruck von 1 bar eingelassen werden können.

Ein technisches Problem bei der Laserstrukturierung stellt der Siliziumabtrag in Folge der wiederholten Laserbestrahlung unter hohen Fluenzen dar: Ablatiertes Material kondensiert an den Kammerwänden (vor allem im Vakuum wegen der großen freien Weglänge der Atome / Atomcluster) und / oder bildet feine Stäube (verstärkt bei höheren Partialdrücken), die sich an den Kammerwänden und auf dem Substrat niederschlagen. Ersteres kann als ungewollte Pulsed Laser Deposition (PLD) verstanden werden und führt dazu, dass allmählich ein siliziumhaltiger Film an der Innenseite des Einkoppelfensters entsteht, der mit zunehmender Dicke die Transmission der Laserstrahlung verringert und somit eine Störquelle darstellt. Bei den hier durchgeführten Experimenten wurde dieses Problem durch regelmäßige Reinigung der Vakuumkammer und des Einkoppelfensters (Entfernen des Si-Films z.B. in KOH) umgangen. Eine Anlage abseits des F&E-Maßstabes sollte hingegen eher die Möglichkeit bieten, ein Reinigungsplasma aus SF_6 zu erzeugen, um die Kammerverunreinigungen in regelmäßigen Abständen zu beseitigen, ähnlich wie es in CVD-Anlagen zur Si-Abscheidung Standard ist.

Mit Hinblick auf die bereits erwähnten vielversprechenden Ergebnisse der Mazur-Gruppe in Harvard wurde zunächst die gleichzeitige Strukturierung und Dotierung in SF₆-Atmosphäre untersucht. Abbildung 43 stellt die entsprechende Strukturentwicklung bei wiederholter Bestrahlung mit Laserpulsen dar. Offenbar sind mindestens ca. 100 Pulse nötig (Bild d), um einen vernünftigen Strukturierungseffekt zu erzielen, wobei sich die Struktur unter zunehmender Pulszahl tendenziell vertieft. Da die Strukturierungsfluenz oberhalb der Ablationsfluenz liegt, kommt es bei fortwährender Bestrahlung in Folge des Materialabtrags zu einem unerwünschten „Laserbohren“. Ergo kann unter den gegebenen Laserparametern (Wellenlänge 775 nm, 800 fs Pulslänge, ca. 8 kJ/m² Fluenz) der Parameterraum zu 100...1000 Pulsen pro Probenpunkt eingeschränkt werden. Den REM-Aufnahmen kann auch entnommen werden, dass die mittlere Strukturgröße grob mit der Fluenz skaliert, da diese im zentralen Bereich höherer Pulsfluenz (aufgrund des gaußförmigen Intensitätsprofils des Lasers) größer ist als im äußeren Bereich.

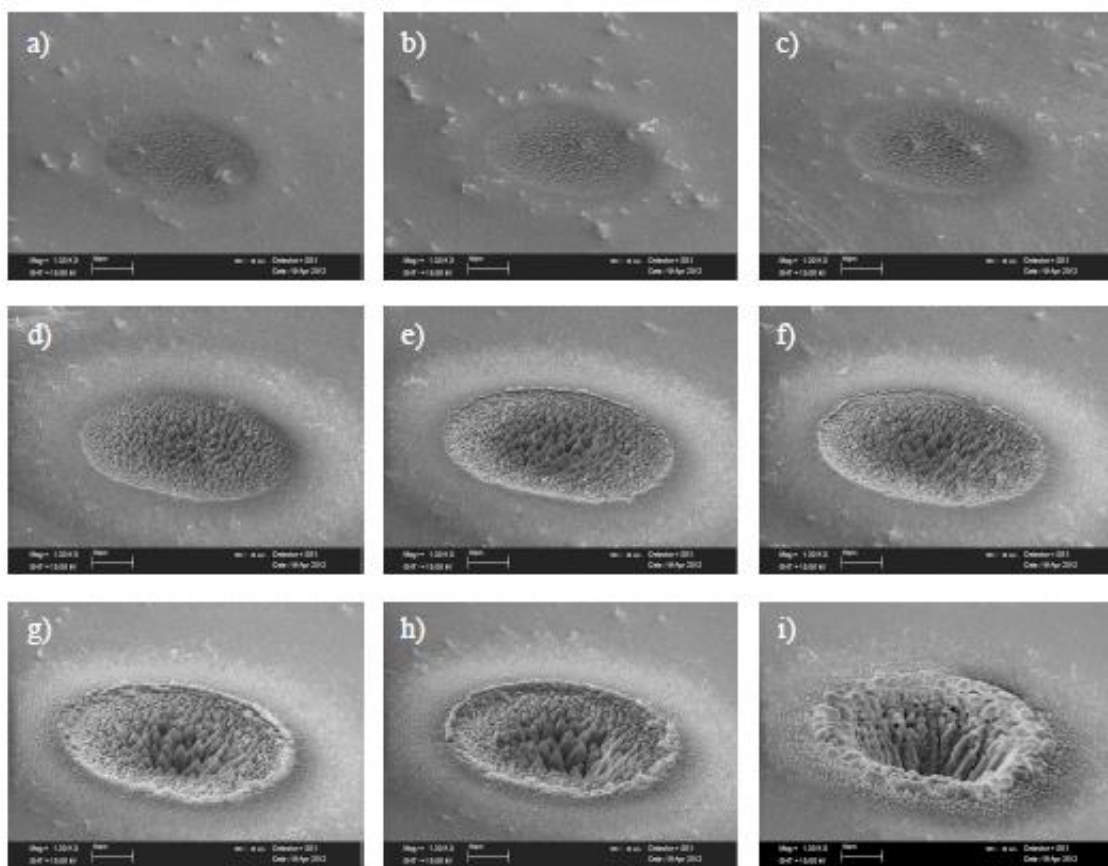


Abbildung 43. Strukturentwicklung bei wiederholter Bestrahlung bei 775 nm (800 fs, 500 mbar SF₆, 8 kJ/m²): a) 5, b) 10, c) 50, d) 100, e) 250, f) 500, g) 750, h) 1000, i) 5000 Pulse. Durchmesser der strukturierten Ringstruktur ca. 40 µm.

Auch konnte festgestellt werden, dass die Prozessierung in SF₆ eher zu spitzen Nadelstrukturen führt, während Herstellung in N₂, Vakuum oder Luft eher eine bläschenartige Morphologie hervorruft. Eine mögliche Ursache für diesen Effekt ist die hohe Reaktivität der im Laserpuls erzeugten Fluor-Radikale und -ionen mit Silizium, die zum chemischen Ätzen von Silizium, z.B. unter Bildung von gasförmigen Siliziumtetrafluorid (SiF₄) führt.

Zur Herstellung ausgedehnter strukturierter Gebiete kann der Laserstrahl linienweise über das Substrat gerastert werden. Bei zu großem Linienabstand ($> 5 \mu\text{m}$) ergibt sich in Folge der genannten Fluenzabhängigkeit und des Intensitätsprofils des Lasers eine inhomogene Strukturierung aus abwechselnden Streifen größerer und kleinerer Strukturparameter (Abbildung 44). Für die weiterführenden Untersuchungen wurde daher ein fester Rasterlinienabstand von $1 \mu\text{m}$ verwendet.

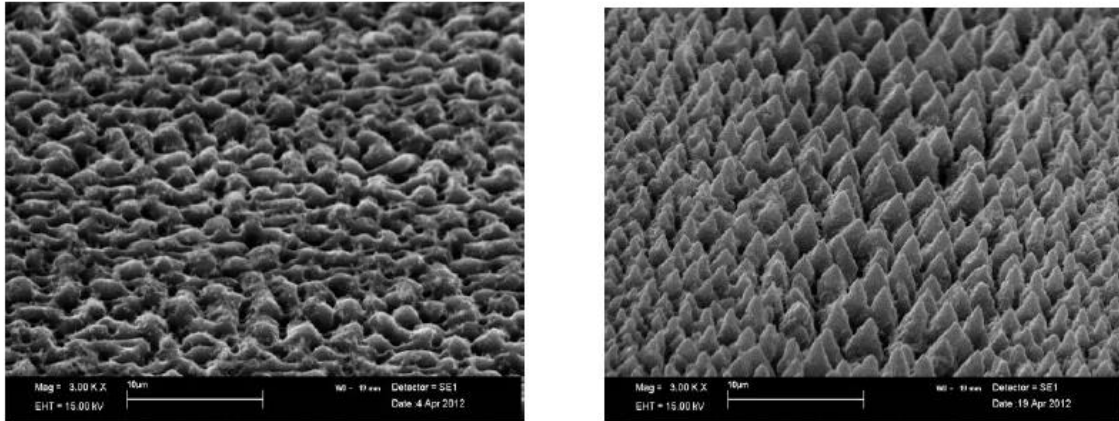


Abbildung 44. Großflächig laser-strukturierte Si-Oberflächen (li. in N_2 , re. in SF_6) mit inhomogener Morphologie durch zu großen Linienabstand von $15 \mu\text{m}$ (rechts gut sichtbar).

Auf diese Weise behandelte Proben zeigen ein sichtbar homogenes, dunkelgraues bis schwarzes Erscheinungsbild als Resultat einer verminderten Grenzflächenreflexion des einfallenden Lichtes, welche im Prinzip auf dieselben physikalischen Ursachen zurück geführt werden kann wie im Falle des ICP-RIE geätzten Black Silicon.

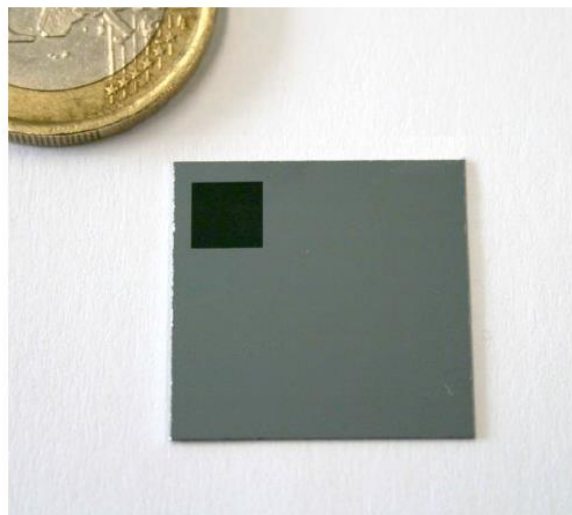


Abbildung 45. Foto einer teilweise laser-strukturierten Probe (schwarzes Quadrat).

Eine maximale Lichtabsorption strukturierter Si-Oberflächen wird für eine Bestrahlung mit 200...400 Pulsen pro Punkt auf der Probenfläche und Fluenzen im Bereich $12...16 \text{ kJ/m}^2$ erzielt (Abbildung 46). Die hemisphärische Reflexion beträgt dann nur noch rund 10% im Bereich intrinsischer Si-Absorption, was niedriger ist als bei der nasschemischen Strukturierung von Silizium in KOH-IPA -Lösung, wie sie standardmäßig in der Photovoltaik eingesetzt wird. Auffällig ist die zusätzliche Lichtabsorption von 70...80% im Sub-Bandlückenbereich ($> 1100 \text{ nm}$) des Siliziums, die – in Übereinstimmung mit den

Ergebnissen von [55, 56] durch das Einbringen von Schwefel-Dotanden bzw. das Erzeugen regelrechter Si-S-Verbindungen oder -Legierungen hervorgerufen wird.

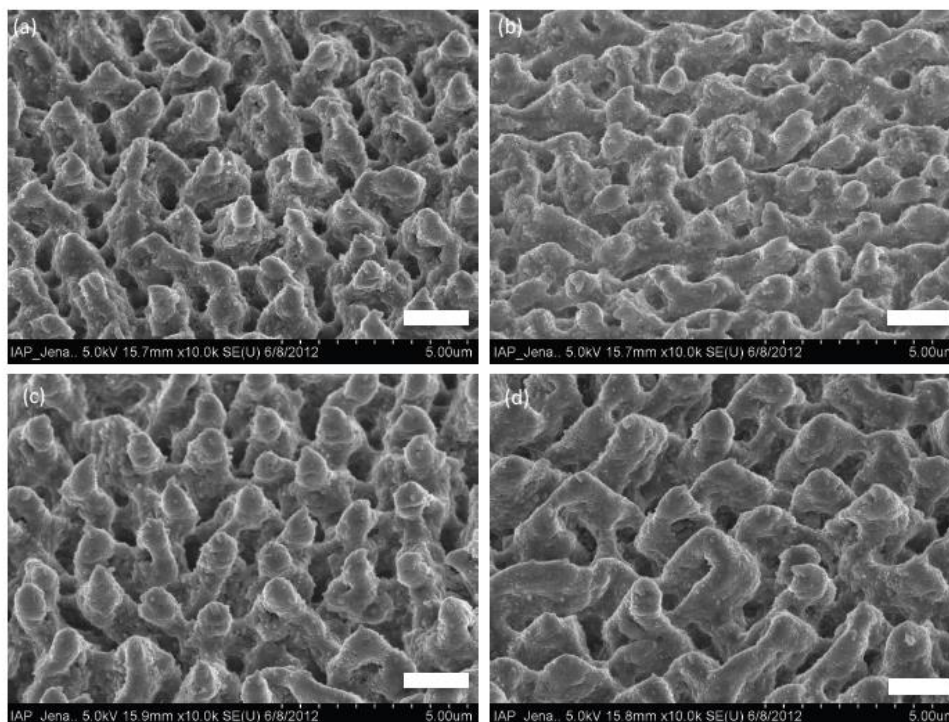
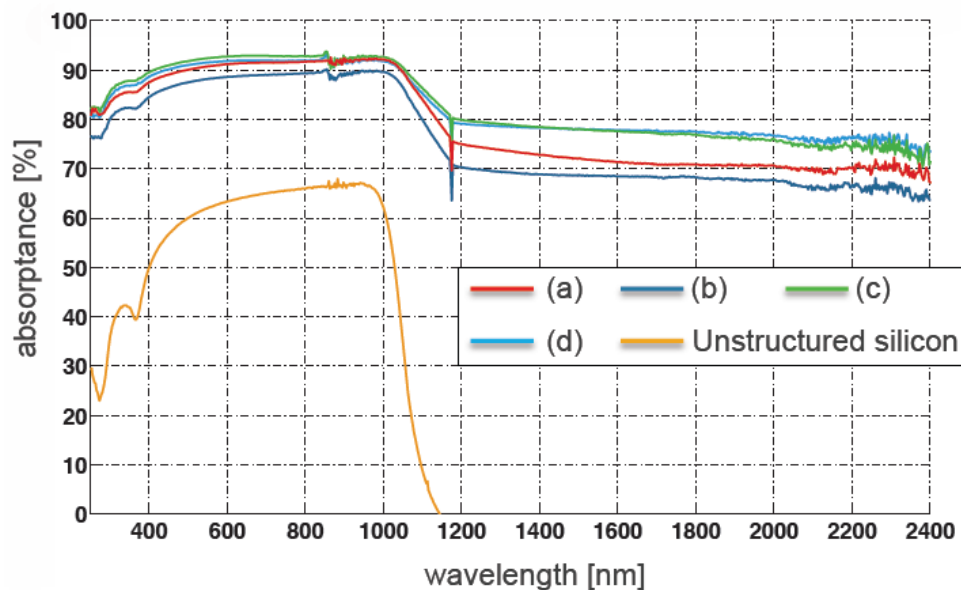


Abbildung 46. Absorptionsspektren und zugehörige Morphologien ausgedehnter Black Silicon Strukturen, hergestellt in SF_6 . a) $12,7 \text{ kJ/m}^2$, 200 Pulse pro Punkt; b) $12,7 \text{ kJ/m}^2$, 400 Pulse pro Punkt; c) $15,2 \text{ kJ/m}^2$, 200 Pulse pro Punkt; d) $15,2 \text{ kJ/m}^2$, 400 Pulse pro Punkt. Skala: $2 \mu\text{m}$.

In einer ausgedehnten Hochauflösungs-TEM-Studie wurde in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer IWM die Gefügestruktur der lasererzeugten Strukturen untersucht (Abbildung 47). Es zeigt sich, dass die entstehenden Si-Nadeln in ihren Spitzen stark gestört sind. Sowohl amorphe Gebiete, als auch Kavitäten können nachgewiesen werden. In letzteren konnte mit Hilfe eine STEM-EDX Mappings (welches in einer Art „Elementkarte“ resultiert) eine erhöhte Konzentration von Schwefel und Fluor gezeigt werden, was darauf hindeutet, dass sich diese Hohlräume während der Strukturierung bilden

und durchaus auch komplett geschlossen sein können. Diese Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass derart hergestellte Si-Strukturen ohne zusätzliche thermische Schädigungsausheilung kaum für optoelektronische Bauelemente genutzt werden können. Aufgrund des unterliegenden einkristallinen Si-Substrats kann allerdings davon ausgegangen werden, dass die benötigten Ausheiltemperaturen aufgrund epitaktischen Wachstums eher niedrig sind; vergleichbar mit den Temperaturen zur Schädigungsausheilung in Anschluss an hochenergetischen Ionenbeschuss (z.B. bei Ionenimplantation).

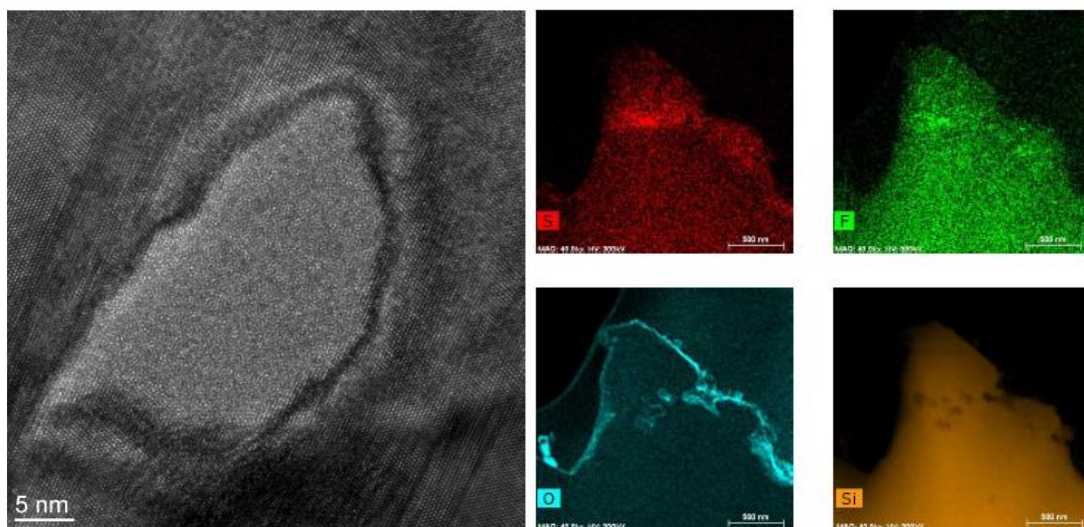
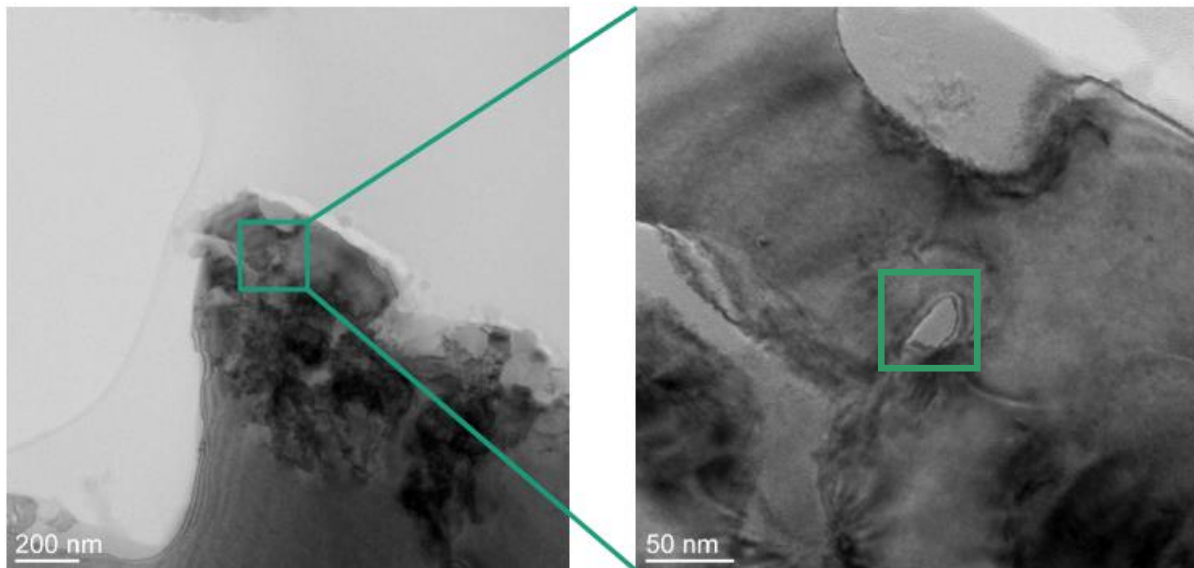


Abbildung 47. HR-TEM-Studie zu Gefüge und Zusammensetzung der laserstrukturierten Si-Nadeln. Ein stark gestörtes Kristallgefüge mit amorphen Gebieten ist erkennbar. S und F können vermehrt in kleinen Kavitäten nachgewiesen werden, O an jeglichen Oberflächen (natürliche Oxidation).

Ähnliche Ergebnisse wie bei der Strukturierung in SF_6 -Atmosphäre wurden unter Verwendung fester Dotierquellen erzielt. Dazu wurden Silizium mit metallischen Indium-/Titan-/Chrom-Schichten von je 100 nm bedampft und anschließend entweder in Vakuum oder in einer Atmosphäre von 500 mbar N_2 laserbestrahlt. Im Falle aller 3 Metalle gelingt die Strukturierung, wobei sich eher bläschenförmige Morphologien ausbilden. Ebenso erhält man in allen 3 Fällen eine zusätzliche Lichtabsorption im Sub-Bandlückenbereich des Si, was auf die Entstehung von Si-Metall-Mischphasen sowie eine gelungene Dotierung schließen lässt. Abbildung 48 zeigt exemplarisch die erhaltenen Strukturen und die zuge-

hörigen Absorptionsspektren einer im Hochvakuum strukturierten, Indium-beschichteten Probe. Im Vergleich zur Strukturierung in SF₆ ist die hemisphärische Restreflexion im Si-Bandlückenbereich ca. 10% höher, was aus der veränderten Oberflächenmorphologie resultiert.

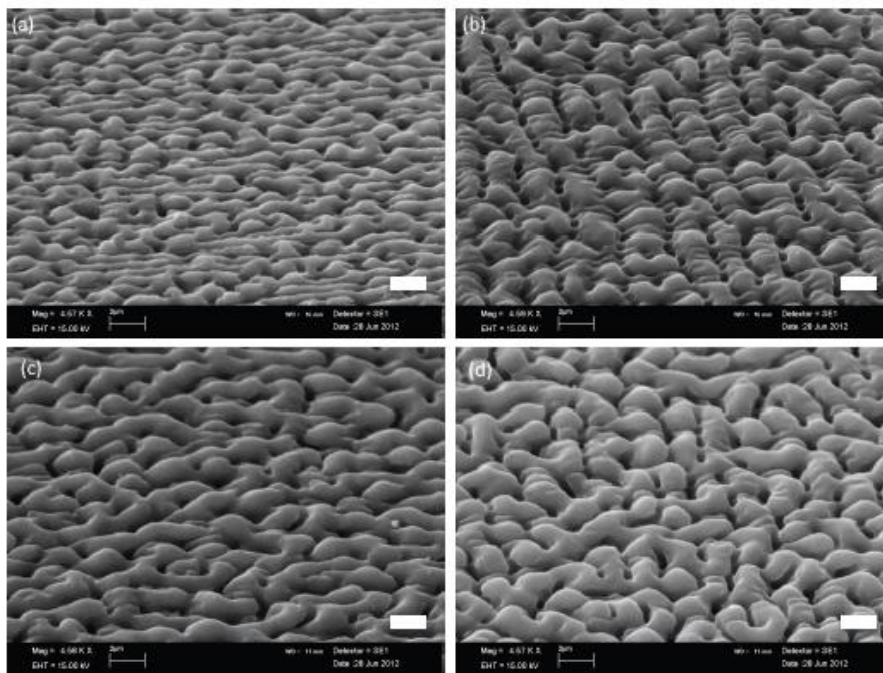
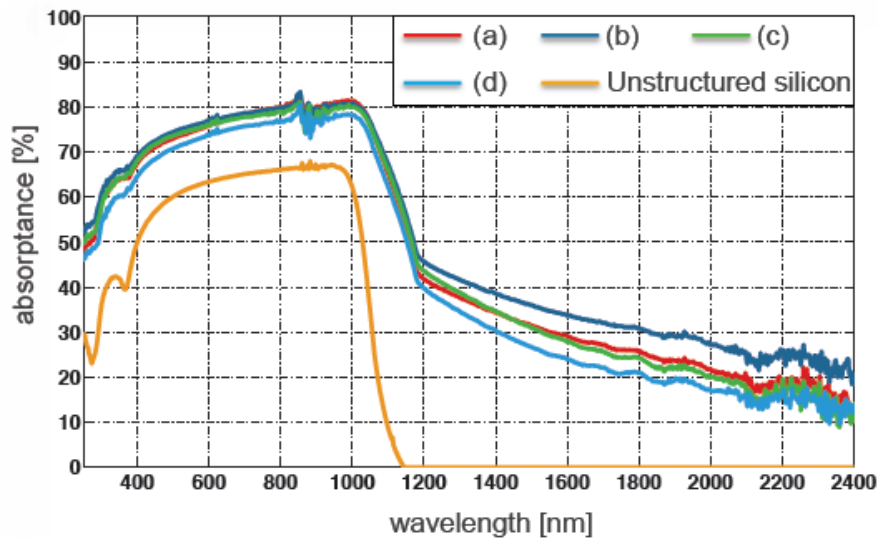


Abbildung 48. Absorptionsspektren und Morphologien von Black Silicon, hergestellt mit In-Schicht als Dotierquelle im HV. a) 14,4 kJ/m², 400 Pulse pro Punkt; b) 18,9 kJ/m², 100 Pulse pro Punkt; c) 18,9 kJ/m², 200 Pulse pro Punkt; d) 18,9 kJ/m², 400 Pulse pro Punkt. Skala: 2 µm.

Bei der Strukturierung in N₂-Atmosphäre wird starke Staub-/ Partikelbildung beobachtet. Die Stäube entstehen vermutlich in Folge von Clusterbildung ablatierten Materials unter dem relativ hohen N₂-Partialdruck und lassen sich nicht – im Gegensatz zu den reinen Metallfilmen – in metalllösendem Königswasser (aqua regia) entfernen. Daraus kann auf den metall-nitridischen Charakter der Stäube geschlossen werden.

Die nachgewiesene Verwendbarkeit dünner Filme als Dotierquelle ist von großer Bedeutung, da sich dadurch die Auswahl möglicher Dotiermaterialien entscheidend erhöht.

Aufbauend auf in SF₆ laserstrukturierten Oberflächen wurden erfolgreich erste Detektoren hergestellt. Neben der Strukturierung sind die modifizierten Oberflächen stark Schwefel-dotiert und zeigen ausgeprägte n-Leitung. Die Herstellung umfasste eine nachträgliche Temperung für 30 min nach der Lasermodifikation, um die gezeigten Kristallschäden auszuheilen, das Entfernen des gewachsenen SiO₂ von den Probenoberflächen mittels wässriger Flusssäure und schließlich das Bedampfen von Cr/Au-Kontakten. Proben, die kein Annealing erhielten, zeigten praktisch keinerlei Funktion. Abbildung 49 zeigt gemessene Quanteneffizienzen (EQE) eines derart hergestellten Detektors für verschiedene Bias-Spannungen. Im photovoltaischen Modus (0 V) ist die gemessene EQE gering. Bereits für geringe Spannungen steigt sie stark an und erreicht bei 2 V ein breites Maximum von 300% im Bereich 800...1050 nm. Ein schlechteres Starklichtverhalten im Vergleich zur Referenzdiode kann aus den Kurveneinbrüchen im Bereich der intensitätsstarken Spektrallampe, die zur Messung verwendet wird, geschlossen werden.

Als Ursache für den internen Verstärkungsmechanismus kommt ein „photoconductive gain“ in Betracht: Schwefel-Defektniveaus binden durch Lichteinfall erzeugte Löcher, während die Elektronen frei beweglich bleiben. Gelangen letztere zur Elektrode, muss zur Ladungserhaltung ein zusätzliches Elektron an der anderen Elektrode generiert werden. Unterm Strich kann auf diese Art und Weise ein Überschusselektron mehrfach den Detektor durchlaufen, solange die Löcher in den S-Defekten gefangen sind. Der Gain hängt somit vom Verhältnis der Lebensdauer eines Lochs im S-Defekt (also der Re-Emissionszeit des Lochs aus dem Defektniveau) und der Elektronentransitzeit ab und kann ausgesprochen hohe Werte erreichen [57,58]. Eine Detektorempfindlichkeit bei 1500 nm konnte bislang noch nicht nachgewiesen werden. Durchgeführte theoretische Rechnungen zur optischen Aktivität der S-Defekte in Si [59] und experimentelle Befunde anderer Forschergruppen [56,57] lassen jedoch den Schluss zu, dass bei einer weiteren Verbesserung der S-dotierten Detektoren durch Maximierung des Gains eine Empfindlichkeit im Sub-Bandlückenbereich erwartet werden kann.

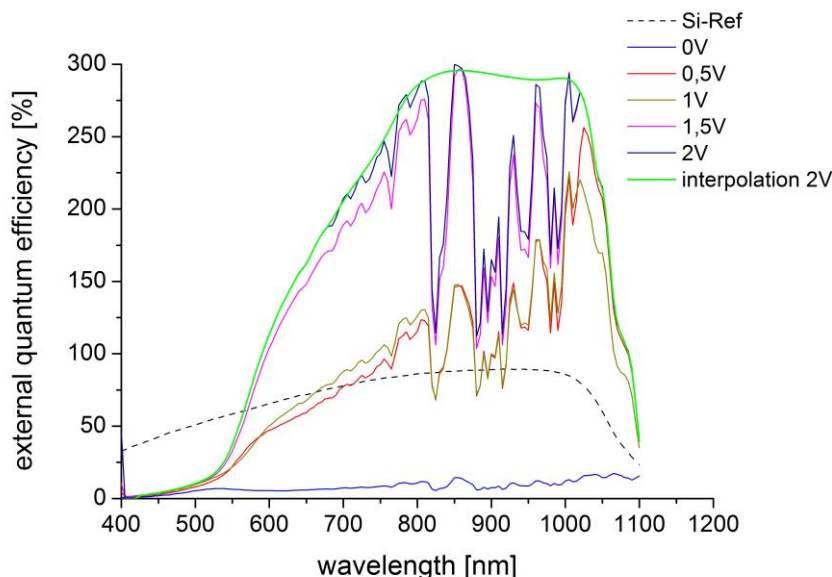


Abbildung 49. Externe Quanteneffizienzen erster hergestellter S-dotierten Detektoren. Die scharfen Dips in den Messkurven im Bereich 800...1000 nm resultieren aus dem Messverfahren und sind kongruent zu den charakteristischen Emissionslinien der verwendeten Spektrallampe. Der „wahre“ Kurvenverlauf entspricht der Einhüllenden der Kurve (grün) und erreicht ein ausgedehntes Maximum von ca. 300% im NIR für den besten bisher hergestellten Detektor.

Team Laserstrukturierung

6.1.8 Strukturierung von TCOs

Im Rahmen der Laserstrukturierung transparenter, leitfähiger Oberflächenschichten (TCO-Schichten) sollen diese selektiv vom Substrat (Silizium oder Glas) entfernt werden, um eine elektrische Trennung zu erzielen. Dies dient beispielsweise der Randisolation der Nano-SIS-Zellen, ist aber auch für Verschaltungen von Bedeutung.

Zunächst wurde hierfür untersucht, welche Modifikationen eine Laserbestrahlung in der TCO-Schicht hervorruft und ab welcher Schwellfluenz diese auftreten. Eine Charakterisierung erfolgte anhand licht- und elektronenmikroskopischer Aufnahmen. Abbildung 50 zeigt die Veränderung der laserinduzierten Modifikation mit zunehmender Fluenz.

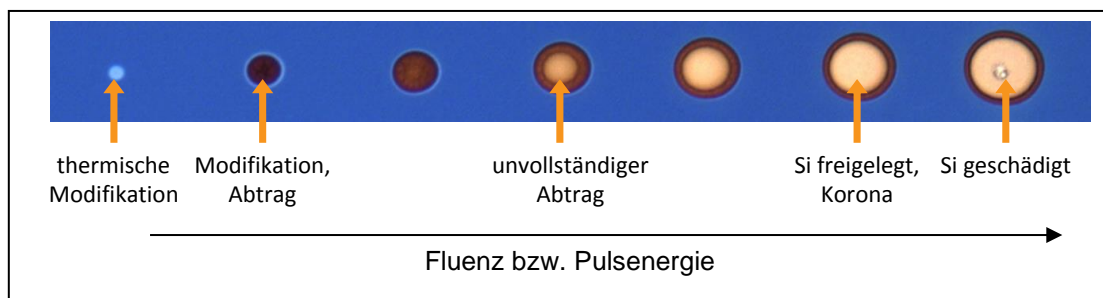


Abbildung 50. Modifikation von 90 nm ITO auf Si, ps-Pulse, 1030 nm.

Bei niedriger Fluenz (nahe der Schwelle) tritt nur eine reine Modifikation der TCO-Schicht ohne Abtrag auf, die sich durch eine Verfärbung im Mikroskopbild äußert. REM-Aufnahmen zeigen bereits die Ausbildung von Rissen innerhalb der Schicht. Eine Erhöhung der eingestrahelten Fluenz führt zu einem teilweisen Abtrag im Zentrum bis hin zur vollständigen Freilegung des Substratmaterials im Inneren des Laserspots. Der Abtrag ist selektiv und es ist keine Schädigung des Substrats zu erkennen. Eine Schädigung des Substrates tritt jedoch bei weiterer Erhöhung der Fluenz im Zentrum des Spots auf. Die graduelle Änderung der Modifikation vom Inneren des Spots nach außen ist durch die Gaußförmige Intensitätsverteilung des Laserstrahls bedingt.

Tabelle 4 zeigt eine Übersicht der Schwellfluenzen für eine Modifikation der Schicht für ps-Pulse bei 1030 nm und 51 nm Wellenlänge, sowie ns-Pulse bei 1064 nm.

Tabelle 4. Schwellfluenzen für Modifikation einer 250 nm AZO-Schicht.

	ps-Pulse, 1030 nm	ps-Pulse, 515 nm	ns-Pulse, 1064 nm
AZO auf Glas	1,14 J/cm ²	0,58 J/cm ²	2,37 J/cm ²
AZO auf Silizium	0,73 J/cm ²	0,16 J/cm ²	1,73 J/cm ²

Für das Silizium-Substrat ergeben sich jeweils niedrigere Schwellfluenzen im Vergleich zum Glassubstrat. Dies kann auf die Absorption an der Grenzfläche von TCO-Schicht und Silizium, sowie die Rückreflexion von der Grenzfläche in die TCO-Schicht zurückgeführt werden, welche den Energieeintrag in die TCO-Schicht erhöhen. Bei 515 nm zeigen sich ebenfalls geringere Modifikationsschwellen im Vergleich zum Nahinfrarotbereich, da sich hier aufgrund der höheren Photonenenergie die nichtlineare

Absorption der TCO-Schicht verbessert. Bei ns-Pulsen ergeben sich umgekehrt höhere Schwellfluenzen, da die längere Pulsdauer die nichtlineare Absorption wesentlich verringert und die Einkopplung in die Schicht hauptsächlich von deren intrinsischer Absorption abhängt. Dementsprechend ist der Abtragsprozess hier sehr instabil und wenig reproduzierbar. Der Einsatz eines Lasersystems mit ns-Pulsen zur Strukturierung ist daher in diesem Zusammenhang nicht sinnvoll und wurde nicht weiter verfolgt.

In Tabelle 5 sind beispielhaft Werte für Schwellfluenzen einer Modifikationen der TCO-Schicht auf mikrostrukturiertem Substrat (Black Silicon) zusammengestellt.

Tabelle 5. Schwellfluenzen für Modifikation einer 540 nm ITO-Schicht auf mikrostrukturiertem Substrat.

	ps-Pulse, 1030 nm	ps-Pulse, 515 nm
ITO auf Black Silicon	0,13 J/cm ²	0,21 J/cm ²

Die ermittelten Werte sind wesentlich geringer als die Schwellfluenzen für ein planares Substrat (siehe Tabelle 4). Dies ist höchstwahrscheinlich auf die Struktur der Oberfläche zurückzuführen, welche die Energieeinkopplung in die TCO-Schicht erhöht. Die mikroskopische Charakterisierung zeigt zudem, dass die Modifikation nicht nur punktuell und nicht gleichmäßig über den gesamten Laser-spot erfolgt. Dieser Umstand ist für die Erzielung eines vollständigen, linienweisen Abtrags im Folgenden besonders zu berücksichtigen.

Zusätzlich zur Bestrahlung der Frontseite wurde ebenfalls die Ablation bei Durchstrahlung des transparenten Trägermaterials (Glas) untersucht. Hierbei erfolgt die Absorption der Laserstrahlung an der Grenzfläche TCO-Glas und zu einem direkten Abplatzen der TCO-Schicht führt. Es ergeben sich die in Tabelle 6 zusammengestellten Abtragschwellen. Auch für diese Einstrahlungsrichtung wurde für einen mittleren Fluenzbereich keine Schädigung des Glassubstrates festgestellt. Zudem tritt eine scharfe Trennung zwischen dem abgetragenen Bereich und der Umgebung auf, so dass die Modifikation des nicht abgetragenen Bereiches durch die Strahlflanken im Vergleich zur Frontseitenbestrahlung minimiert ist. Der Abtragsprozess mit Durchstrahlung des transparenten Substrats ist daher für eine Prozessentwicklung zu bevorzugen.

Tabelle 6. Schwellfluenzen für Abtrag einer 250 nm AZO-Schicht bei Rückseitenbestrahlung.

	ps-Pulse, 1030 nm	ps-Pulse, 515 nm	ns-Pulse, 1064 nm
AZO auf Glas	0,43 J/cm ²	0,80 J/cm ²	1,51 J/cm ²

Für die Erzeugung elektrisch getrennter Bereiche wurde die TCO-Schicht in Linien vollständig von der Oberfläche entfernt. Hierbei ist neben der Laserfluenz auch die Prozessgröße Pulsüberlapp bzw. Vorschub ein wesentlicher Parameter. Die Charakterisierung erfolgte zusätzlich zur optischen Begutachtung anhand von Widerstandsmessungen.

Abbildung 51 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen typischer Strukturen, welche mit ps-Pulsen bei 1030 nm erzeugt wurden.

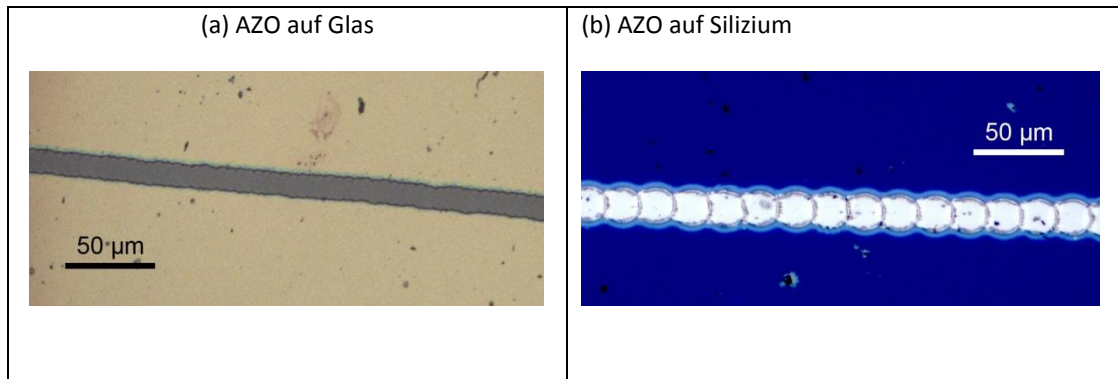


Abbildung 51. Elektrische Trennung der AZO-Schicht mit ps-Pulsen auf (a) Glassubstrat mit $R > 60 \text{ M}\Omega$ und (b) Siliziumsubstrat mit $R > 100 \text{ k}\Omega$.

Für das Glassubstrat kann eine vollständige elektrische Isolation mit Widerstandswerten $> 60 \text{ M}\Omega$ unabhängig von der Art der TCO-Schicht (AZO bzw. ITO) und der Bestrahlungsrichtung erreicht werden. Bei Siliziumsubstraten zeigen sich deutliche erhöhte Widerstandswerte gegenüber der unstrukturierten Schicht im Bereich $> 100 \text{ k}\Omega$. Eine vollständige Isolation lässt sich aufgrund des leitfähigen Substratmaterials prinzipiell aber nicht erreichen.

Weiterhin wurden Strukturierungen auch mit fs-Pulsen bei 1550 nm vorgenommen. Diese zeigen qualitativ gleichwertige Ergebnisse im Vergleich zu ps-Pulsen. Abbildung 52 zeigt beispielhaft laserstrukturierte Trennlinien in einer AZO-Schicht.

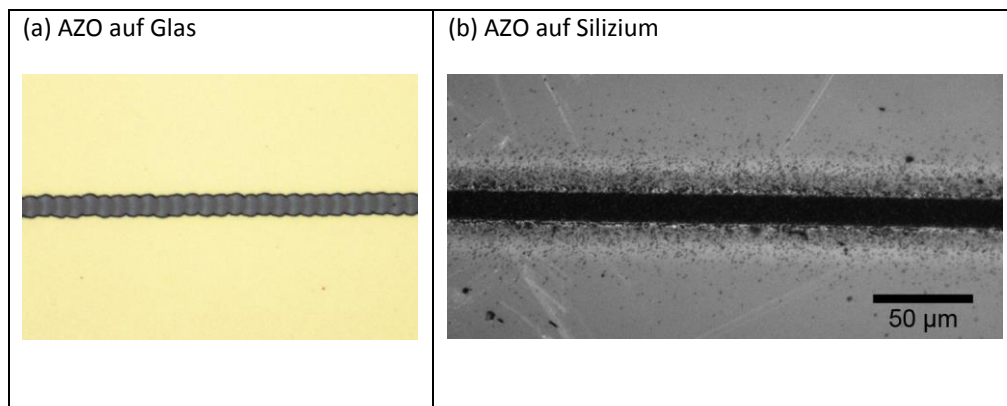


Abbildung 52. Elektrische Trennung der AZO-Schicht mit fs-Pulsen bei 1550 nm (a) auf Glassubstrat mit $R > 60 \text{ M}\Omega$ und (b) auf Siliziumsubstrat mit $R > 600 \text{ k}\Omega$.

Obwohl das Silizium-Substrat ähnlich dem Glas-Substrat für eine Wellenlänge von 1550 nm transparent ist, konnte kein selektiver Abtrag der TCO-Beschichtung bei Durchstrahlung des Silizium-Substrats realisiert werden, wie dies erfolgreich für Glas als Substratmaterial demonstriert wurde. Hierbei kommt es auch immer zu einer Schädigung der unstrukturierten Rückseite. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass die Schwellfluenz für die Modifikation von Silizium unterhalb der notwendigen Schwellfluenz für den Abtrag liegt, anders als bei der Kombination TCO-Glas. Zum anderen liegt die Substratrückseite zwar außerhalb des Fokus, durch die wesentlich geringere Dicke des Substrats im Vergleich zu Glas kann jedoch keine hinreichende Reduzierung der Fluenz erreicht werden. Der Abtrag der TCO-Schicht bei Silizium als Substratmaterial kann daher nur mit Bestrahlung von der Frontseite erfolgen.

Im Folgenden wurden die gewonnen Erkenntnisse auf die Bearbeitung mikrostrukturierter Substrate mit Black Silicon oder Pyramidentextur angewendet. Versuche für eine konventionelle mechanische

Strukturierung (Ritzen mit Stichel) zeigten, dass dieses Verfahren für mikrostrukturierte Oberflächen ungeeignet ist, da es nur zu einem Abtrag an den Spitzen der Struktur und eines Verschmierens der TCO-Schicht kommt und keine Erhöhung des Widerstandes und dementsprechende elektrische Trennung nachgewiesen werden konnte. Die Laserstrukturierung kann sich als besonders vorteilhaft erweisen.

Die ermittelten Schwellfluenzen für eine Lasermodifikation der TCO-Schicht sind vergleichbar oder sogar geringer als bei einem planaren Substrat, vgl. Tabelle 4 und Tabelle 5. Aufgrund der Mikrostruktur der Oberfläche kommt es allerdings zu einem ungleichmäßigen Abtrag der TCO-Schicht innerhalb des Laserspots eines Einzelpulses. Entsprechend bleibt auch bei einem einzelnen Scan (einfache Überfahrt mit dem Laserspot) die TCO-Schicht weitgehend erhalten und es kann keine Erhöhung des Widerstandes festgestellt werden, siehe Abbildung 53(a). Für typische Pulsenergien $> 10 \mu\text{J}$ kann auch mit mehreren Überfahrten keine elektrische Trennung der TCO-Schicht erreicht werden, obwohl sich bereits ein Graben ausbildet, der tiefer als die Schicht und die Oberflächenstruktur ist, siehe Abbildung 4 (b). Hierbei erhöht sich der Widerstand nur um einen Faktor 3-8 gegenüber der unstrukturierten Schicht. In den REM-Aufnahmen zeigt sich, dass es stellenweise zum Aufschmelzen der TCO-Schicht und der Substratoberfläche kommt und sich zusammenhängende, leitfähige Brücken über den Abtrag bilden können. Ein analoges Bild ergibt sich auch für höhere Pulsenergien ($> 10 \mu\text{J}$), sowohl bei einzelnen als auch mehreren Überfahrten.

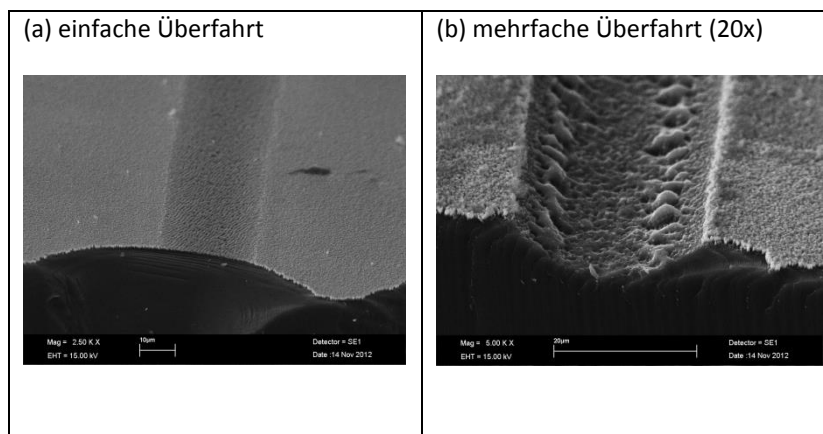


Abbildung 53. (a) Bei Strukturierung mit einfacher Überfahrt kann kein vollständiger Schichtabtrag erreicht werden. (b) Bei mehrfacher Überfahrt wird die Oberfläche vollständig entfernt, aber es treten Schmelzbrücken im Graben auf.

Um dieses Aufschmelzen weitgehend zu verhindern, wurde nur mit sehr geringer Fluenz bzw. Pulsenergie gearbeitet und dafür die Anzahl der Überfahrten wesentlich erhöht. Hierdurch ist ein schonender Abtrag möglich, der jedoch zu Lasten der Prozessgeschwindigkeit geht. Mit diesem Ansatz konnte eine Erhöhung des Widerstandes nach Laserstrukturierung um mehr als zwei Größenordnungen in den $\text{k}\Omega$ -Bereich erzielt werden, d.h. ca. Faktor 600 bei Black Silicon und Faktor 300 für eine Pyramidentextur der Oberfläche. Die Anzahl der Überfahrten bestimmt wesentlich den erzielbaren Widerstand und liegt optimal in einem Bereich von 50x-100x. Der effektive Vorschub für die Strukturierung liegt hierbei im Bereich 10-20 mm/s. Abbildung 54 zeigt REM-Aufnahmen der Strukturen mit optimierten Parametern.

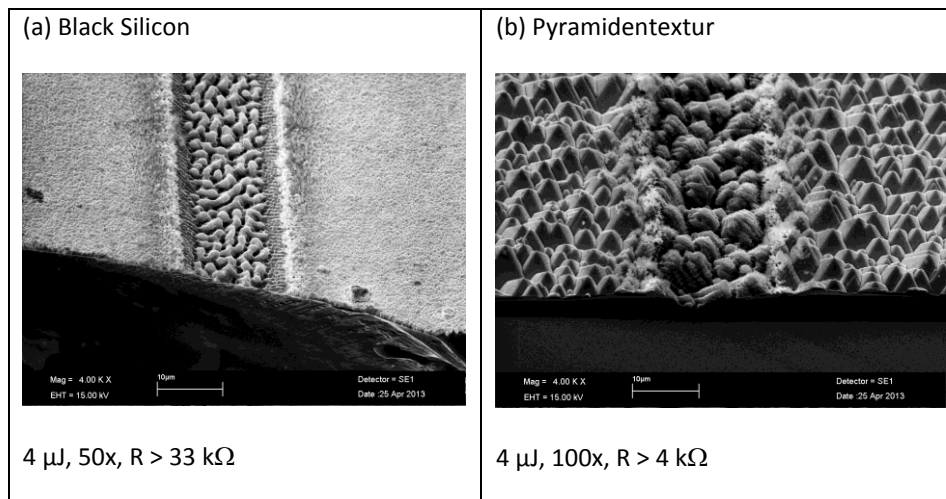


Abbildung 54. Optimierte Strukturierung für hohen elektrischen Widerstand auf mikrostrukturiertem Silizium-Substrat (a) Black Silicon, (b) Pyramidentextur.

Zusammenfassend konnten Prozessstrategien zur Laserstrukturierung elektrischer Trennungen von TCO-Schichten auf Glas- als auch planarem und mikrostrukturiertem Silizium-Substrat entwickelt werden. Die Bearbeitung mit ultrakurzen Pulsen im ps-Bereich bietet hierbei besondere Vorteile im Hinblick auf erreichbare Widerstandswerte und Prozesssicherheit gegenüber mechanischen Verfahren sowie Bearbeitung mit ns-Pulsen.

6.1.9 AP Drop-on-Demand Kontakte

Mithilfe von Drop-on-Demand Inkjet Verfahren wurden Frontgrid-Elektroden für SIS-basierte Solarzellen erzeugt. Dieses digitale Druckverfahren eignet sich zum additiven Auftrag von Dispersionen oder Lösungen von verschiedenen Materialien, die im Gegensatz zu reinen Farbstoffen z.B. elektronische Funktionalitäten aufweisen. Dabei werden Silber-Nanopartikel-Dispersionen („Tinten“) eingesetzt, um elektrisch leitfähige Elektroden zu erzeugen. Abbildung 55 zeigt das verwendete Desktop-Drucksystem sowie den grundlegenden Prozessablauf. Zunächst wird das gewünschte Design mittels CAD Software erzeugt und in Steuersoftware des Druckers gespeist. Anschließend werden kommerziell erhältliche Silber-Nanopartikel-Dispersionen aus der Flüssigphase mit piezoelektrischen Inkjet-Druckköpfen gedruckt. Folgend werden die Strukturen durch eine geeignete Energiezufuhr gesintert. Dadurch verdunsten einerseits die in der Tinte enthaltenen Lösemittel, andererseits versintern die Nanopartikel zu einer durchgängig leitfähigen Struktur. Im einfachsten Fall kann die Energiezufuhr in einem Umluftofen erfolgen, für einen lokal definierten Energieeintrag wurden zusätzlich grundlegende Untersuchungen zu einem laserbasierten Sinterverfahren durchgeführt.

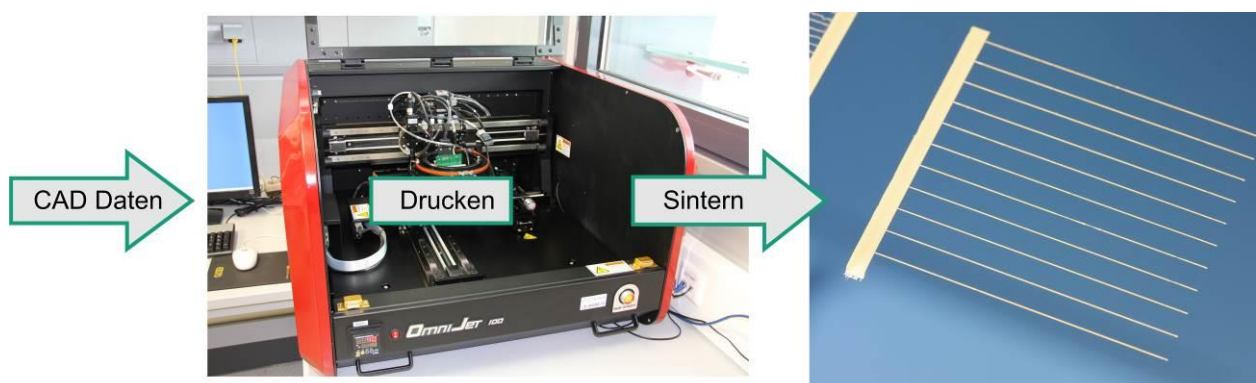


Abbildung 55. Prozessablauf Drop-on-Demand Inkjet.

Die Benetzungseigenschaften der gedruckten Tinten auf dem Substrat bestimmen die erreichbaren Strukturgrößen. Durch angepasste Reinigungsprozesse der SIS-Substrate kann eine reproduzierbare Benetzung eingestellt werden. Abbildung 56 zeigt Frontgrid-Elektroden auf planaren und nanostrukturierten SIS-Substraten. Im Rahmen des Projekts wurden minimale Linienbreiten von ca. 50 μm auf planaren SIS-Substraten und ca. 100 μm auf nanostrukturierten SIS-Substraten erreicht.



Abbildung 56. Gedruckte Frontgrid-Elektroden auf planarem SIS-Wafer (links) und Nano-SIS-Wafer (rechts).

Im Vergleich zu lithographiebasierten Beschichtungsverfahren oder der Siebdruck-Technologie zeichnet sich das Drop-on-Demand Inkjet Verfahren durch eine hohe Flexibilität aus, da keinerlei Kosten für eine Maskierung anfallen. Somit lassen sich für Testreihen oder Kleinserien verschiedenste Elektroden-Designs ohne großen finanziellen Aufwand erzeugen. Ein Anwendungsbeispiel, bei dem sich diese Flexibilität zeigt ist der Demonstrator eines Solarmoduls in Form und Farbe des Logos der Fraunhofer-Gesellschaft. Der Demonstrator besteht aus 25 einzelnen Solarzellen, die jeweils unterschiedliche Designs der Frontgrid-Elektroden aufweisen (Abbildung 57).

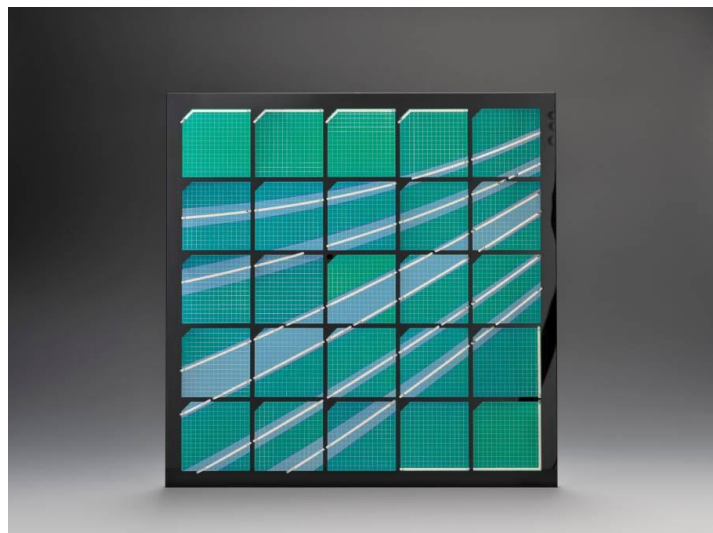


Abbildung 57. Solarmodul im Design des Fraunhofer-Logos mit 25 unterschiedlichen gedruckten Frontgrid-Designs.

Um die gedruckten Strukturen zu sintern, wurden sowohl Ofenprozesse als auch ein lokalisiertes Lasersintern untersucht. Bei einer globalen Temperierung der Proben in einem Umluftofen lassen sich bei einer Sinterdauer von 60 Minuten und einer Temperatur von 150 $^{\circ}\text{C}$ spezifische Widerstände von etwa dem Achtfachen des Wertes für Bulk-Silber erzielen. Höhere Sintertemperaturen ermögli-

chen niedrigere Widerstände. Um allerdings eine Veränderung des SIS-Schichtsystems und der Funktion der Solarzelle zu verhindern, wurden für das Sintern der Frontgrid-Elektroden nach Möglichkeit keine höheren Temperaturen verwendet.

Alternativ zu globalem Sintern wurden Testreihen zu lokalem Lasersintern durchgeführt. Dazu wurde ein cw-Diodenlaser mit einer Wellenlänge von 808 nm, einem Fokussdurchmesser von 290 μm und einer maximalen Leistung von 30 W eingesetzt. Die einstellbaren Leitfähigkeiten wurden anhand von Leiterbahnen mit Breiten zwischen 60 und 70 μm und Höhen von 200 bis 300 nm untersucht. Die Laserleistung wurde im Bereich von 2 bis 20 W variiert, die Verfahrgeschwindigkeit des Lasers über die gedruckten Strukturen im Bereich von 0,3 bis 0,5 mm/s. Aus Leistung, Geschwindigkeit und Fokussdurchmesser wurde die aufgewendete Energiedosis abgeschätzt. Die sich ergebenden Widerstände in Abhängigkeit der Energiedosis sind in Abbildung 58 dargestellt. Bei den vorliegenden Geometrien stellen sich auf Glassubstraten Widerstände zwischen ca. 25 und 75 Ω ein, was etwa dem 1,3- bis 3,5-Fachen des Wertes für Bulk-Silber entspricht. Es lassen sich also im Vergleich zum globalen thermischen Sintern deutlich höhere Leitfähigkeiten einstellen. Auf SIS-Substraten wurden Widerstände im Bereich von 4 bis 15 Ω für Gridlinien mit einer Länge von 20 mm gemessen. Der spezifische Widerstand ist aufgrund der vielfachen Parallelschaltung von mehreren gedruckten Silber-Gridlinien auf dem leitfähigen ITO-Substrat nicht trivial zu errechnen und daher hier nicht dargestellt.

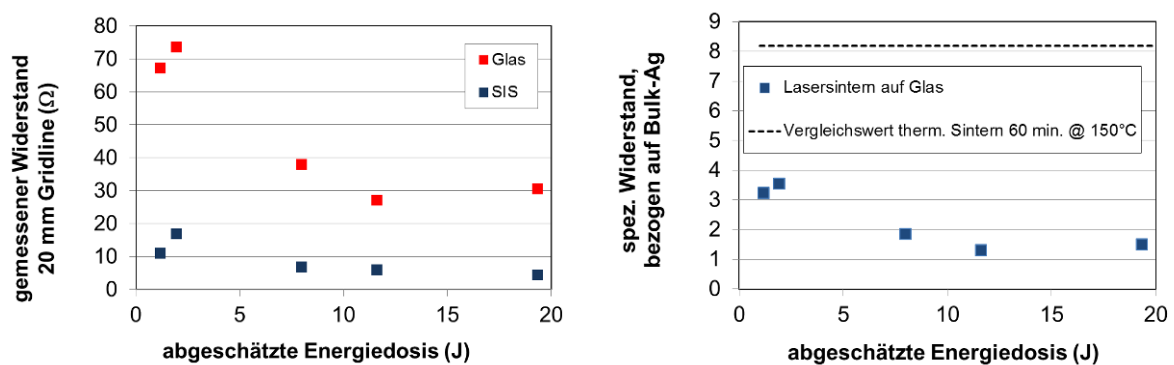


Abbildung 58. Durch Lasersintern einstellbare spezifische Widerstände auf Glas- und SIS-Substraten.

Zusammenfassend konnte im Arbeitspaket Drop-on-Demand Kontakte erfolgreich demonstriert werden, dass sich mit digitalen Druckverfahren Frontgrid-Elektroden für SIS-basierte Solarzellen erzeugen lassen.

6.1.10 AP Verschaltung

Zur Verschaltung wurden mittels Inkjet Drop-on-Demand Silber-Metallisierungen auf SIS/Nano-SIS Solarzellen und Glasträger aufgedruckt und gesintert. Damit die gedruckten Strukturen durch den lokalisierten Energieeintrag beim Laserlöten nicht zerstört werden, sind bislang sehr hohe Sintertemperaturen im Bereich von 450 $^{\circ}\text{C}$ notwendig. Die Metallisierungspads werden mit einer Schichtdicke von 1 bis 2 μm aus mehreren Einzellagen übereinander gedruckt. Vergleichend werden siebgedruckte Benetzungsschichten verwendet.

Die Verschaltung von Einzelzellen zu Solarmodulen ist notwendig, um durch Reihenschaltung die nutzbare Ausgangsspannung des Moduls zu erhöhen. Dem Stand der Technik bei der Modulverschaltung von auf klassischem Silizium basierten Solarzellen entsprechen Löttechnologien, die Front- und Rückseitenkontakte mit sogenannten Zellverbindern leitfähig kontaktieren. Eine entsprechende

Technologie ist das Auflöten von verzinnnten Kupferstreifen, wobei die Erwärmung über die Schmelztemperatur durch IR-Strahler oder durch Laser erzielt wird. Derartige Lötprozesse können unmittelbar mit Laminier Techniken zum Schutz der verschalteten Module kombiniert werden [60]. Das Verfahren setzt allerdings sehr hafteste und typischerweise siebgedruckte Metallisierungsschichten voraus. UV-härtende, vernetzbare und leitfähig gefüllte Klebstoffe können bei niedrigeren Temperaturen prozessiert werden, um Verbindungen mit geringerem mechanischem Stress zu erzeugen [61,62]. Auch Verfahren, die nicht durch Stoffschluss, sondern ausschließlich kraftschlüssig (magnetisch oder durch Federkraft) einen elektrischen Kontakt zwischen Verbinderstreifen und Solarzelle herstellen wurden demonstriert [63]. Nach bzw. während der Verschaltung werden die Solarmodule in Glas- oder Polymerfolienverbänden verkapselt, um einen Schutz gegen Witterungseinflüsse und Feuchtigkeit zu erzielen.

Schwerpunkt der Forschung im Projekt ist die Verschaltung der Module mit neuartigen Solarzellentypen und neuartigen Metallisierungssystemen unabhängig von Aspekten der Verkapselung. Gegenüber der hohen thermische Belastung bei gleichzeitigem Umschmelzen des Lotes über die Gesamtlänge der Solarzellen bietet das im Projekt untersuchte Lötverfahren die Möglichkeit empfindliche Materialien, zum Beispiel nanostrukturierte Oberflächen und Drop-on-Demand gedruckte Metallisierungsschichten, nur punktuell zu erwärmen. Das Solderjet Bumping (vgl. Abbildung 59, links) ist ein laserbasiertes Verfahren, bei dem mit lokal und zeitlich begrenztem Eintrag thermischer Energie, flussmittelfreie Lötverbindungen von metallischen bzw. benetzungsfähig metallisierten Materialien erzeugt werden können. Bei diesem Prozess werden Lotkugeln mit einem Durchmesser 60 µm bis 760 µm vereinzelt, in einer Platzierkapillare umgeschmolzen und durch einen Stickstoffstrom ausgestoßen, um die Fügepartner zu benetzen. Das Verfahren erzeugt ohne mechanischen Werkzeugkontakt stressarm lokalisierte Fügeverbindungen. Aus einer Vielzahl von prozessierbaren Loten wird für die Verschaltung der Solarzellen im Projekt ein bleifreies Zinn-basiertes Lot (Sn3Ag0.5Cu), bei einem Lotkugeldurchmesser von 300 µm verwendet. Löten erzeugt stoffschlüssige, metallische Fügeverbindungen mit hoher mechanischer Festigkeit. Durch das anorganische Fügemedium wird im Vergleich zu polymerbasierten Klebstoffen eine hohe Beständigkeit gegen Bestrahlung mit hochenergetischer Strahlung, z.B. im Sonnenlicht enthaltener UV-Strahlung, erreicht.

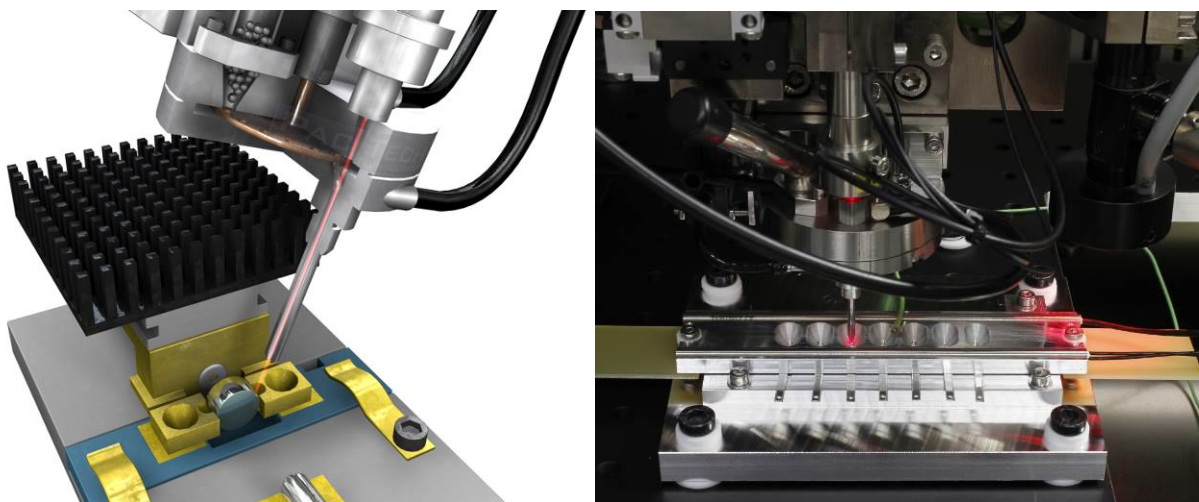


Abbildung 59. Schematische Darstellung des Bondkopfes des Lötlasers zur Vereinzelnung, Umschmelzen und Applikation des Lotes bei der Montage einer typischen mikrooptischen Baugruppe (links), Solderjet Bondkopf in einer Vorrichtung für die Montage von zinnplattierten Kupferstreifen an SIS/Nano-SIS-Solarzellen (rechts).

Für die Verschaltung von Solarzellen, sowie für die Etablierung der Löttechnologie anhand von vereinfachten Testbaugruppen wurden im Rahmen des Projektes Handhabungs- und Lötvorrichtungen entworfen und umgesetzt. Ansprüche der Lötvorrichtungen sind die präzise laterale Ausrichtung der als Zellverbinder genutzten Kupferstreifen relativ zu den gedruckten Benetzungsschichten auf den Solarzellen, die Fixierung der Position der Streifen während des Lötprozesses, sowie die Möglichkeit definierte Substrattemperaturen einzustellen. Abbildung 59 (rechts) zeigt die Vorrichtung für die Montage von Testbaugruppen (u.a. für die zerstörende mechanische Prüfung) im Einsatz unter dem Solderjet.

Ausgehend von bekannten Parametern für das Löten auf edlen Benetzungsschichten (z.B. Gold) wurden Untersuchungen zur Benetzung im Lötprozess auf hoch-silberhalten Drop-on-Demand gedruckten Schichten, sowie Silber-basierten siebgedruckten Schichten durchgeführt. Als Substratmaterialien kommen dabei SIS-Wafer und Glassubstrate für die Etablierung der neuartigen Drucktechnologie zum Einsatz. Laserleistung, Laserpulsdauer und insbesondere die Substrattemperatur wurden variiert und optimiert. Eine ausreichende Benetzung im Rahmen der technisch möglichen Laserparameter wird auf SIS-Wafern nur für eine Substrattemperatur von mindestens 100°C erreicht. Anhand der Benetzungsuntersuchungen und der Bewertung der Haftfestigkeit der so erzeugten Lotbumps wurden die Drop-on-Demand Schichten hinsichtlich Schichtdicke, Schichtanzahl und Sinterregime optimiert.

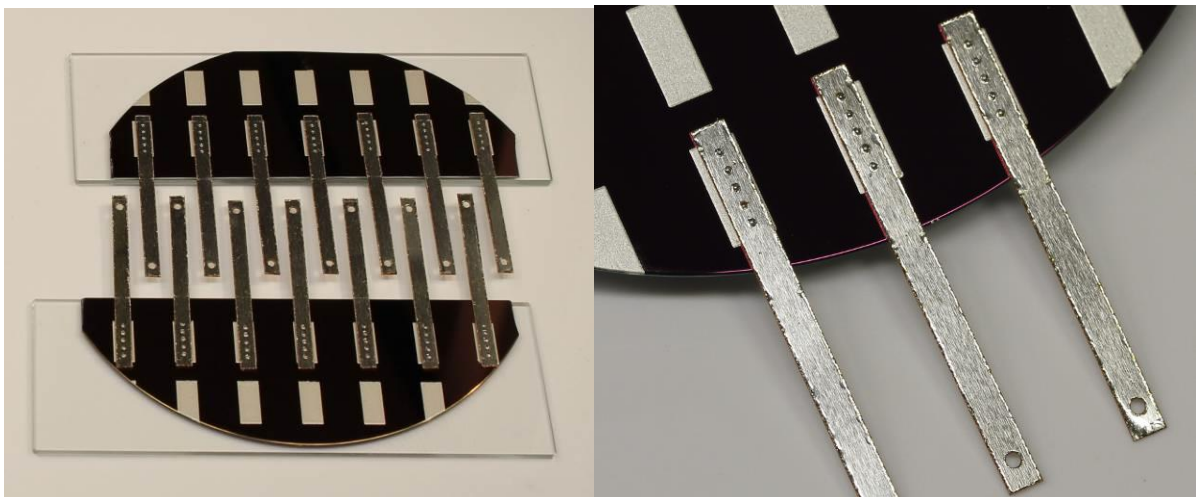


Abbildung 60. Gelötete Teststrukturen zur Demonstration des Fügens von Zellverbindern auf SIS-Zellen und siebgedruckter Metallisierung (links), Detailansicht gefügter Zellverbinder auf SIS-Zellen (rechts).

Die vorgeschlagene Geometrie zur elektrisch leitfähigen und mechanisch stabilen Befestigung von Zellverbindern beinhaltet zylindrische Bohrungen in den Stromsammelschienen. Als Zellverbinder werden zinnplattierte Kupferbänder in einer Breite von 2,4 mm und einer Banddicke von 150 μm eingesetzt. Untersuchte Lochdurchmesser waren 280 μm , 320 μm und 360 μm . Im lokalisierten Lötprozess werden sequentiell in die im Band äquidistant verteilten Bohrungen flüssige Lottropfen platziert, die gleichzeitig Substratmetallisierung und Zellverbinder benetzen und beim Erstarren die Lotverbindung formen. Aufgrund der im Lötprozess begrenzten thermischen Energie ist das Vorheizen von Substrat und Sammelschienen bis auf 150°C notwendig. Die Prozessführung wurde hinsichtlich der erreichbaren Scherfestigkeiten der Zellverbinder (vgl. Abbildung 60 und Abbildung 61) auf Testsubstraten mit siebgedruckten und Drop-on-Demand gedruckten Schichten optimiert. Wesentlicher Versagensfall ist dabei das Ablösen der Metallisierungsschicht vom Substrat. Die Haftfestigkeit

der gedruckten Metallisierungsschichten und die durch den Lötprozess selbst limitierte Benetzungsfläche begrenzt somit die erzielbare mechanische Festigkeit. Für Teststreifen mit je fünf Lotpunkten wurden auf siebgedruckten Metallisierungen Scherkräfte von $(3,4 \pm 1)$ N bis $(4,1 \pm 0,9)$ N für 280 μm Viadurchmesser und $(4,1 \pm 0,8)$ N bis $(4,7 \pm 1,1)$ N für 320 μm Viadurchmesser für variierte Laserparameter erzielt. Auf Drop-on-Demand gedruckten Schichten wurden Scherkräfte zwischen $(1,6 \pm 0,9)$ N bis $(4,9 \pm 1,7)$ N bei dem für optimal befundenen Viadurchmesser von 280 μm erreicht (vgl. Abbildung 62).

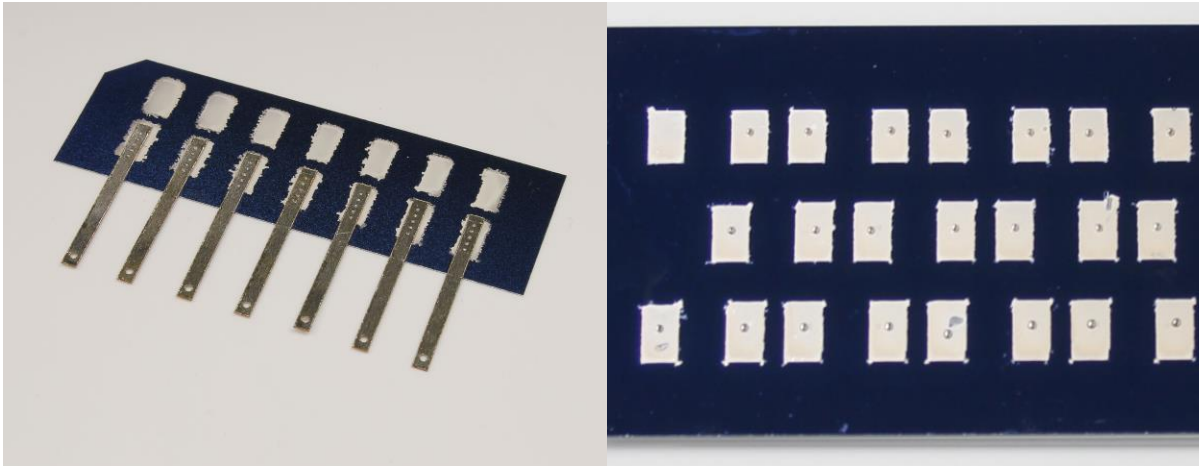


Abbildung 61. Gelötete Teststrukturen zur Demonstration des Fügens von Zellverbindern auf SIS-Zellen mit Drop-on-Demand gedruckter Metallisierung (links) und Benetzungsuntersuchungen auf Drop-on-Demand gedruckter Metallisierung (rechts).



Abbildung 62. Detailansicht einer Lötstelle vor (links) und nach (rechts) dem Lötprozess, sichtbar wird die Platzierung des Lotes und die Benetzung am Umfang des zylinderförmigen Vias (Viadurchmesser 280 μm). Die deutlichen Schmelzränder um das Via gehen auf den laser-basierten Bohrprozess zurück.

Mit den anhand mechanischer Untersuchungen optimierten Lötparametern (Laserreflowenergie, Platzierdruck und Substrattemperatur) wurden SIS-Waferabschnitte mit Drop-on-Demand Metallisierung und siebgedruckter Metallisierung zu Demonstratormodulen verschaltet. Es wurden zwei verschiedene Silbernanopartikel-Dispersionen eingesetzt, um die Frontkontakte mittels Inkjetdruck zu erzeugen. Die Benetzungsflächen bzw. Busbar-Elektroden für den Lötprozess wurden für eine hohe thermische Beständigkeit ausgelegt. Dafür wurde eine Silberdispersion des Herstellers Harima Chemicals Inc. eingesetzt, die im Vergleich zu anderen Tinten bei höheren Temperaturen versintert und somit eine bessere Haftfestigkeit aufweist. Allerdings weist die verwendete Tinte ein

schlecht kontrollierbares Benetzungsverhalten auf den SIS-Substraten auf, was sie zur Erzeugung schmaler und reproduzierbarer Frontgrid-Linien ungeeignet macht. Daher wurden zunächst die Busbar-Elektroden gedruckt und bei hohen Temperaturen (450 °C) gesintert. Anschließend wurden die Frontgrid-Linien mit einer Tinte gedruckt, die bei niedrigen Temperaturen versintert (150 °C) und reproduzierbare Strukturbreiten ermöglicht (Cabot Corp.). Abbildung 63 zeigt ein SIS-Substrat mit gedruckten Busbar- und Frontgrid-Elektroden zur Modulverschaltung.

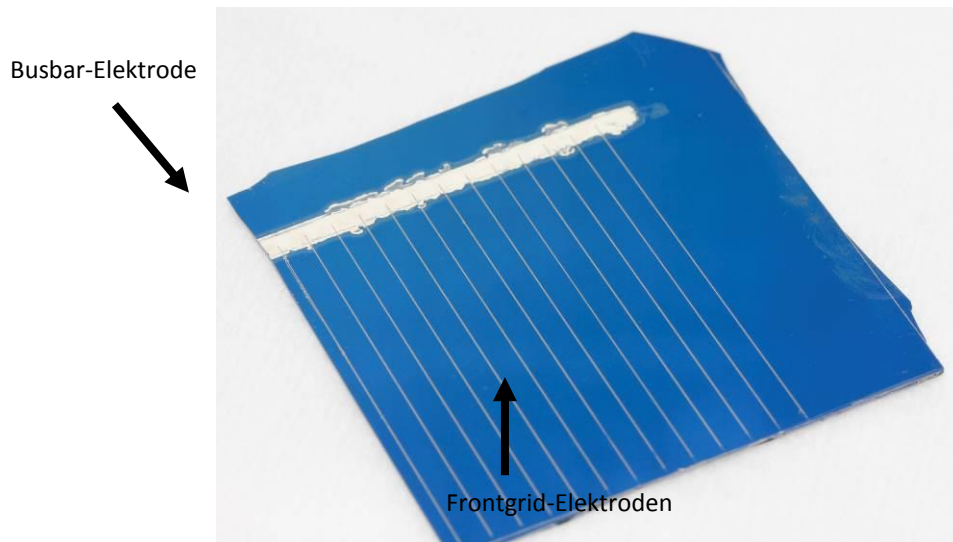


Abbildung 63. Inkjet-gedruckte Frontmetallisierung zum Test der Modulverschaltung von SIS-Substraten mit in unterschiedlichen Druck- und Sinterprozessen erzeugten Frontgrid-Elektroden und Busbar-Elektrode.

Abbildung 64 zeigt SIS-Zellen in Reihenschaltung als Modul für beide Metallisierungsvarianten. Anhand dieser Demonstratormodule wurde die elektrische Kontaktierung und mechanische Fixierung der Zellverbinder mit den gedruckten Busbars gezeigt.

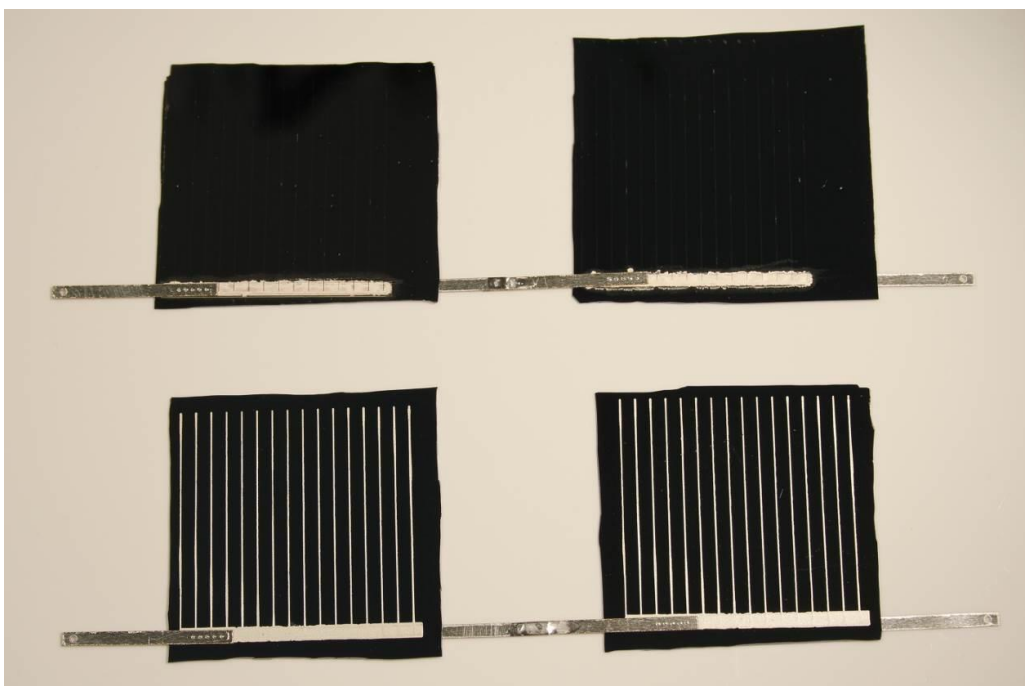


Abbildung 64: Modulverschaltung an SIS-Zellen mit Drop-on-Demand Metallisierung (oben) und siebgedruckter Metallisierung (unten).

Bei der Charakterisierung der Solarzellen mit Drop-on-Demand gedruckte Metallisierung zeigt sich allerdings, dass keine zufriedenstellende Kennlinie mehr messbar ist. Als Grund hierfür wird die hohe thermische Belastung angenommen, die für das Sintern der Busbar-Elektroden notwendig ist. Bei den eingesetzten Temperaturen von bis zu 450 °C ist nicht gewährleistet, dass die elektronischen Eigenschaften des SIS-Schichtsystems unbeeinflusst bleiben. In zukünftigen Untersuchungen müsste daher das Temperaturprofil modifiziert werden bzw. lokales Lasersintern eingesetzt werden, um die Performance der Solarzellen nicht zu beeinträchtigen.

Die Messung der solaren Kenndaten zweier siebgedruckter und mittels Laserlötten verbundener SIS-Zellen ist in Abbildung 65 zu sehen. Die Messung der Einzelzelle (ca. 5x5 cm²) wurde mit bereits ange-lötetem verzinnem Kupferband durchgeführt. Anschließend erfolgte die Verbindung dieses Metallisierungstreifens von der Frontseite (Zelle 1) auf die Rückseite von Zelle 2, sodass sich eine Reihenschaltung ergibt. Anhand der Kennlinien ist zu erkennen, dass sich dadurch die am Modul abgreifbare Spannung erwartungsgemäß verdoppelt.

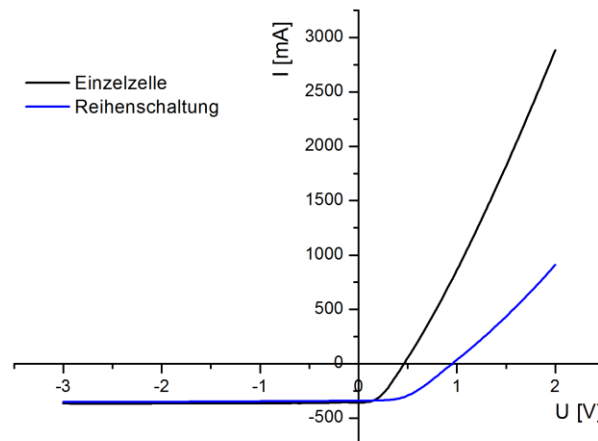


Abbildung 65. Kennlinien von SIS-Zellen, welche durch Laserlötten verbunden wurden. Die Reihenschaltung der beiden Zellen zu einem Modul ist erkennbar. Während der Strom konstant bleibt, verdoppelt sich wie erwartet die Leerlaufspannung des Moduls.

Im Rahmen des Projektes konnte die Einsatzfähigkeit des Lötverfahrens Solderjet Bumping für das Löten von Kupferbändern als Zellverbinder für Solarzellen gezeigt werden. Einschränkungen der technisch möglichen und sinnvollen Reflowparameter des Lasers führen dabei allerdings zur Notwendigkeit der Vorheizung von Substrat und Verbinderstreifen. Die vorgeschlagene und untersuchte Geometrie zylinderförmiger Löcher im Zellverbinder ermöglicht die Zuführung des Lotes und das eigentliche Löten in einem Prozessschritt. Die dabei realisierten mechanischen Scherkräfte sind für Drop-on-Demand und siebgedruckte Metallisierungsschichten typisch durch die Haftfestigkeit der Schichten und nicht durch die Lötstelle bzw. die Geometrie der Zylindervias begrenzt.

7 Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Fördermittel wurden im Bearbeitungszeitraum entsprechend der Antragstellung verausgabt. Die Mittel werden im zahlenmäßigen Nachweis detailliert dargestellt. Hier sollen nur die wesentlichen Punkte umrissen werden:

	ca. Antragssumme	ca. Verausgabung
wissenschaftliches Personal	1.037 T€	1.073 T€
Hilfskräfte	32 T€	30 T€
Geräte	28 T€	23 T€
Unteraufträge	168 T€	168 T€
Verbrauchsmittel	100 T€	112 T€
Geschäftsbedarf	13 T€	5 T€
Literatur	3 T€	2 T€
Weiterbildung	11 T€	0 T€*
Reisen	31 T€	23 T€
Investitionen	260 T€	254 T€
Insgesamt	1 683 T€	1 690 T€

*Die Buchungen zur Position „Weiterbildung“ erfolgten formal innerhalb der Position „Reisen“.

8 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Da die entsprechend des bei der Beantragung vorgelegten und bewilligten Arbeitsplans durchgeführt wurden, kann von der Angemessenheit der geleisteten Arbeiten ausgegangen werden. Die Gesamtziele wurden im Wesentlichen erreicht, d.h. die untersuchten Prozesstechnologien wurden etabliert und ausreichend getestet, sowie funktionsfähige Demonstratoren hergestellt.

9 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Als Forschungseinrichtung verwertet das Institut für Angewandte Physik die Ergebnisse nicht unmittelbar, sondern sie sind ein unverzichtbares Verbindungsglied zwischen grundlagenorientierter oder angewandter Forschung und der praktischen Umsetzung in neue Produkte oder Verfahren.

Die Verwertung von Ergebnissen erfolgt vorrangig im Rahmen von Publikationen, Vorträgen und Patenten.

Es ist geplant, die im Projekt erlangten Erkenntnisse zum Verhalten von Drop-on-Demand gedruckten Metallisierungen weiter zu verwenden sowie zu vertiefen. Dies beinhaltet einerseits eine Fortführung der Aktivitäten zum Lasersintern von gedruckten Metallisierungen im Rahmen von zukünftigen Projekten. Andererseits werden die Erkenntnisse zum Druck-, Sinter- und Benetzungsverhalten in zukünftigen Projekten auch auf Polymer substraten für Anwendungen in polymerbasierten Lab-on-a-Chip Systemen zum Einsatz kommen. Die Kenntnisse des Lötens wurden von den bekannten Benet-

zungsmetallisierungen auf silber-haltige gedruckte Benetzungsschichten erweitert und regen weitere Untersuchungen insbesondere der maskenlos zu dosierenden, gedruckten Schichten als Benetzungsgrundlage für lötfähige Komponenten an.

Die bezüglich der Laserstrukturierung in diesen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse und Strategien lassen sich direkt für die Isolation und Separation von Solarzellenteilen mit SIS- und Nano-SIS-Schichtsystem einsetzen. Die Verfahren können zudem auf Strukturierungsanwendungen zur Verschaltung von Solarzellenteilen und/oder Entfernung von Passivierungsschichten erweitert werden. Darüber hinaus ist ebenfalls die direkte, maskenlose Erzeugung dünnschichtbasierter Oberflächenstrukturen, wie beispielsweise optischer Gitter, als Anwendung denkbar.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die THz-Emission Einflüsse der Oberflächenbehandlung widerspiegelt und dass sie prinzipiell zur Charakterisierung von Halbleiterober- und Grenzflächen eingesetzt werden kann.

Im Bereich der Sensorik wurden einfach herstellbare Si:S-Detektoren mit strukturierter Oberfläche zur Verbesserung der Lichteinkopplung mit hohem intrinsischen Gain demonstriert. Auf diesem Gebiet gibt es fortführende Forschungsaktivitäten zur Optimierung der Bauteile. Die Kommerzialisierbarkeit dieser Ergebnisse wird als gut möglich eingeschätzt (siehe Sionyx [8]). Außerdem konnten lithographielos herstellbare SIS- und Nano-SIS Photodioden mit vernünftigen Empfindlichkeiten und Dunkelströmen demonstriert werden. Die industrielle Verwertung wird angestrebt. Aufgrund der einfachen Herstellbarkeit ergeben sich große Kostenvorteile, sowohl in laufender Produktion als auch bei Anschubfinanzierung, da nur geringe Investitionen in Anlagentechnologien nötig wären. Zusätzlich gibt es weitergehende Forschungsaktivitäten mit Industriepartnern im Bereich der Herstellung von Black Silicon durch neue Erkenntnisse zur Integrierbarkeit in die Standard-Prozesse der Mikroelektronik.

Im Bereich der Herstellung und Charakterisierung von maßgeschneiderten TCO-Schichten mittels PVD-Verfahren konnten durch die Einrichtung der Nachwuchsforschergruppe „Transparent Conductive Coatings“ Kompetenzen aufgebaut werden. Es wurde ein regionaler Ansprechpartner in Bezug auf die Herstellung von angepassten TCOs für Spezialprodukte und –nachfragen geschaffen, was sich in Kooperationen und Aufträgen von Industriekunden geäußert hat.

Die Demonstration der großflächigen Herstellung von SIS-Systemen auf Standardwafern der PV-Industrie würde den Einsatz dieses Konzeptes auf industriellem Maßstab prinzipiell ermöglichen. Allerdings sind die erzielten Wirkungsgrade für eine kommerzielle, heutzutage stark preisgetriebene Produktion von Solarmodulen noch zu gering. Im Rahmen eines Workshops sind jedoch neue Ideen für Verwertungsoptionen des Konzeptes generiert worden. Hierbei ist die Idee „efficient design“ besonders erfolgsversprechend.

10 Von dritter Seite aus bekannt gewordene Ergebnisse

- Sionyx [8]: Erste Si:S-Bildsensoren für Schwachlichtanwendungen wurden erfolgreich in einer CMOS-Kette hergestellt und erfolgreich hinsichtlich ihrer Funktionstüchtigkeit getestet. Diese werden derzeit am Markt platziert (vor allem: Nightvision für Verteidigung und Sicherheit), was die Relevanz der durchgeführten Arbeiten im Bereich Lasermodifikation unterstreicht.

Die folgende Zusammenstellung umfasst die wesentlichen Arbeiten mit Fortschritten auf dem Gebiet des Vorhabens (Laserablation von TCO Schichten), erhebt aber keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

- Rublack et al. untersuchten systematisch die physikalischen Prozesse der Ablation von dünnen SiO_2 -, Si_xN_y - und Al_2O_3 -Schichten auf Siliziumsubstrat mit ultrakurzen Laserpulsen. Hierbei zeigt sich zunächst die Ausbildung eines Elektron-Loch-Plasmas, das zu einer nicht-thermischen Zersetzung einer dünnen Schicht (wenige Nanometer) des Siliziumsubstrats führt, was letztendlich das Abplatzen der Oberflächenschicht bedingt. Die Untersuchungen zeigen, dass hierfür insbesondere Pulse im Nahinfrarotbereich (Photonenenergie knapp oberhalb der Bandkante) vorteilhaft sind, da es aufgrund der höheren linearen Absorption bei kürzeren Wellenlängen zu verstärkter thermischer Schädigung des Substrates kommt.
- Tino Rublack, Gerhard Seifert, „Femtosecond laser delamination of thin transparent layers from semiconducting substrates,“ *Optical Materials Express* 1, 543-550, 2011.
- Tino Rublack, Stefan Hartnauer, Michael Mergner, Markus Muchow, Martin Schade, Hartmut S. Leipner, Gerhard Seifert, „Mechanism of selective removal of transparent layers on semiconductors using ultrashort laser pulses,“ *Proceedings of SPIE* 8247, 82470Z, 2012.
- Die Untersuchungen von Trusheim et al. zur Entfernung der Passivierungsschicht von kristallinen Solarzellen zeigten keine Degradation der elektrischen Eigenschaften des Emitters nur für Pulsdauern im Femtosekundenbereich oder einer Wellenlänge im UV-Bereich (355nm). Zudem wird auf den Vorteil eines hohen Pulsüberlapps bei der Bearbeitung hingewiesen.
- Daniel Trusheim, Jens Holtkamp, „Laserablation von Passivierungsschichten auf kristallinen Solarzellen,“ *Fraunhofer ILT Jahresbericht* 2011.
- Der Laserabtrag von TCO-Schichten (ITO und GZO) von Glassubstraten wurde von Risch et al. mit Picosekundenpulsen untersucht. Für ITO wird die bestmögliche Qualität für eine Wellenlänge von 1064nm mit einer Bearbeitungsstrategie mit hohem Pulsüberlapp und geringer Pulsenergie angegeben, während für GZO optimale Ergebnisse bei 355nm berichtet werden.
- Anna Risch, Ralf Hellmann, „Picosecond Laser Patterning of ITO Thin Films,“ *Physics Procedia* 12, 133–140, 2011.
- Anna Risch, Ralf Hellmann, „Laser scribing of gallium doped zinc oxide thin films using picosecond laser,“ *Applied Surface Science* 258, 1849– 1853, 2011.
- Untersuchungen mit wesentlichen Fortschritten auf dem Kerngebiet des Vorhabens, d.h. der Laserablation von TCO-Schichten von planarem oder nanostrukturierten Siliziumsubstrat, sind im Zeitraum der Durchführung nicht bekannt geworden.

11 Publikationen der Ergebnisse

Fachpresse

Die Arbeiten im vorliegenden Forschungsprojekt wurden in wissenschaftlichen Fachartikeln und Konferenzen einem breiten Publikum vorgestellt:

P. Hoyer, G. Matthäus, U. Blumröder, K. Füchsel, S. Nolte, „Induced terahertz emission as a probe for semiconductor devices“, *Appl. Phys. Lett.* 99, 221112 (2011)

U. Blumröder, P. Hoyer, K. Füchsel, G. Matthäus, A. Tünnermann, S. Nolte, „THz emission as a probe for silicon based multilayer systems“, *SPIE Photonics West San Francisco, USA* (2013)

M. Steglich, F. Schrepel, K. Fuchsel, E.-B. Kley, „Extrinsic Black Silicon photodiodes – Present research status and simulation“, *Proc. OPTRO 2012*, 069 (2012).

M. Steglich, T. Käsebier, I. Höger, K. Fuchsel, A. Tünnermann, E.-B. Kley, „Black Silicon nanostructures on silicon thin films prepared by reactive ion etching“, *Chin. Opt. Lett.* **11**, S10502 (2013).

M. Steglich, C. Patzig, L. Berthold, F. Schrepel, K. Fuchsel, T. Höche, E.-B. Kley, A. Tünnermann, „Heteroepitaxial Ge-on-Si by DC magnetron sputtering“, *AIP Adv.* **3**, 072108 (2013).

M. Steglich, M. Zilk, A. Bingel, T. Käsebier, F. Schrepel, E.-B. Kley, A. Tünnermann, „A normal-incidence PtSi photoemissive detector with Black Silicon light-trapping“, eingereicht zur Publikation im *J. Appl. Phys.*

Publikation der Ergebnisse der Lasermodifikation in SF₆-Atmosphäre geplant

K. Fuchsel, A. Bingel, N. Kaiser, A. Tünnermann, „Transparent conductive coatings for Nano-SIS solar cells“, *Proc. SPIE 8065, 80650B*, **2011**

K. Fuchsel, M. Kroll, M. Otto, M. Steglich, T. Käsebier, A. Bingel, R. Wehrspohn, T. Pertsch, E.-B. Kley, A. Tünnermann, Wehrspohn, Gombert, R. (Ed.) *Photonmanagement in Solar Cells* Wiley VCH, to be published

K. Fuchsel, M. Kroll, T. Käsebier, M. Otto, T. Pertsch, E.-B. Kley, R. Wehrspohn, N. Kaiser, A. Tünnermann, „Black silicon photovoltaics“ *SPIE Photonics Europe 2012*, Brussels, Belgium, 2012, 84380M-84380M-8 (Invited Talk)

A. Bingel, K. Fuchsel, N. Kaiser, A. Tünnermann, „Tailored TCOs“, *Proc. of SPIE Vol. 8168*, 81680R-1

A. Bingel, K. Fuchsel, N. Kaiser, A. Tünnermann, „Pulsed DC magnetron sputtering of transparent conductive oxide layers“, *Chinese Optics Letters* Vol.11, Issue 1, 2013

A. Bingel, K. Fuchsel, N. Kaiser, A. Tünnermann, „ZnO:Al films prepared by inline DC magnetron sputtering“ (vorgelegt zur Publikation im *Journal Advanced Optical Technologies*)

Messebeteiligungen

Das Nano-SIS Team war in der Woche vom 5. bis zum 8. September 2011 am LEG-Messestand auf der EU PVSEC in Hamburg vertreten. Im Vorfeld des Messeauftritts wurden Demonstratoren ausgewählt und eine Kommunikationsstrategie für die Messe entwickelt. Durch die günstige Lage des Messestands, gute Vorbereitung und die professionelle Infrastruktur des LEG-Messebaus war reges Stand-Interesse zu verzeichnen. Von den durchschnittlich 20 Messekontakten pro Messetag, wurden interessante Kontakte u.a. mit Solarworld, LDK, Max Planck und Bosch Solar hergestellt.

Dieser Messeerfolg begründet die zweite Messeteilnahme von Nano-SIS in 2012. Mit einem gemeinschaftlichen Messestand in Zusammenarbeit Solarinput stellte Nano-SIS die aktuellen Entwicklungen vom 13. bis zum 15. Juni 2012 auf der Intersolar Europe in München vor. 2012 war bereits der starke Wettbewerbsdruck unter den Solarherstellern spürbar. Es war klar, dass es bald zu einer starken Konsolidierung kommen würde. Unter den vielen Messegesprächen ergab sich ein interessanter Austausch mit zwei Technologiescouts von Siemens. Sie besuchten uns im Messenachgang am Institut. Es ergaben sich viele Anknüpfungspunkte für eine künftige Zusammenarbeit.

Literaturverzeichnis

1. H. Yuan et. al, „Efficient black silicon solar cell with a density-graded nanoporous surface: optical properties, performance limitations and design rules“, Appl. Phys. Lett. 95 p. 123501 (2009)
2. E. Mazur, J. Carey et. al, „Fabrication of micrometer-sized conical field emitters using femtosecond laser-assisted etching of silicon“, Vortrag MRS Spring Meeting, 2001
3. B. R. Tull, PhD thesis, “Femtosecond laser ablation of silicon: Nanoparticles, Doping and Photovoltaic“, Harvard University, Cambridge (2007)
4. K. Fuchsels, U. Schulz, N. Kaiser, T. Käsebier, E.-B. Kley, A. Tünnermann, „Nanostructured SIS solar cells“, Proc. SPIE Photonics Europe, 2010
5. J. Shewchun, J. Dubow, A. Myszkowski, R. Singh, „The operation of the semiconductor-insulator-semiconductor (SIS) solar cell: Theory“, J. Appl. Phys. 49, 855-864 (1978)
6. J. Shewchun, D. Burk, M. B. Spitzer, “MIS and SIS solar cells“, IEEE Transactions on the Electron Devices 27, 705-716 (1980).
7. K. Fuchsels, A. Tünnermann, E.-B. Kley, WO 2008/145097 A3
8. Homepage des Unternehmens Sionyx: <http://sionyx.com/> (15.08.2013)
9. F. Ellrich, T. Weinland, J. Klier, J. Jonuscheit, and R. Beigang "Terahertz-Wellen – ein neuer Spektralbereich für die industrielle Messtechnik (Terahertz Waves – A New Spectral Band for Industrial Measurement Techniques, tm-Technisches Messen, Vol. 77, No. 9, pp. 452-461 (2010)
10. Y.-S. Jin, G.-J. Kim and S.-G Jeon, “Terahertz Dielectric Properties of Polymers“, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 49, No. 2, 2006, pp. 513-517
11. W. Zhang, A.K. Azad, D. Grischkowsky, “ Terahertz studies of carrier dynamics and dielectric response of n-type, freestanding epitaxial GaN“, Appl. Phys. Lett. , Vol. 82, Nr. 17, 2841, 2003
12. M. van Exter and D. Grischkowsky, “Carrier dynamics of electrons and holes in moderately doped silicon“, Phys. Rev. B 41, 12140 (1990)
13. N. Katzenellenbogen, D. Grischkoesky, “Electrical characterization to 4 THz of N- and P-type GaAs using THz time-domain spectroscopy“, Appi. Phys. Lett. 61 (7), p. 840, 1992
14. J. S. Melinger, S.S. Harsha, N. Laman and D.Grischkowsky, „Temperature dependent characterization of terahertz vibrations of explosives and related threat materials“, Optics Express, Vol. 18, No. 26, 27238, 2010
15. D.M. Mittleman, M. Gupta, R. Neelamani, R.G. Baraniuk, J.V. Rudd, M. Koch, „Recent advances in terahertz imaging“, Appl. Phys. B 68, 1085–1094 (1999)
16. K. Kawase, Y. Ogawa, Y. Watanabe, “Non-destructive terahertz imaging of illicit drugs using spectral fingerprints“, OPTICS EXPRESS, Vol. 11, No.20, 2549, 2003
17. B. Pradarutti, R. Müller, C. Brückner, S. Riehemann, G. Notni, A. Tünnermann, G. Matthäus, S. Nolte, „Mehrkanalige THz-Bildgebung zur Qualitätskontrolle“, Technisches Messen 75, 58, (2008)1
18. <http://www.batop.de/products/terahertz/THz-spectrometer/terahertz-spectrometer.html>
19. J. R. Demers, R. T. Logan Jr., “An Optically Integrated Coherent Frequency-Domain THz Spectrometer with Signal-to-Noise Ratio up to 80 dB“, Proceedings of the IEEE International Topical Meeting on Microwave Photonics, Victoria, British Columbia 2007
20. <http://www.ekspla.com/product/t-spec-series-real-time-terahertz-spectrometer>
21. F. Ellrich, T. Weinland, D. Molter, J. Jonuscheit, and R. Beigang, "Compact fiber-coupled terahertz spectroscopy system pumped at 800 nm wavelength", Rev. Sci. Instrum., Vol 82, pp. 053102 (2011)

22. R. Wilk, T. Hochrein, M. Koch, M. Mei and R. Holzwarth, „Terahertz spectrometer operation by laser repetition frequency tuning“, *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 28, No. 4, 592, 2011
23. C.A. Schmuttenmaer, “Exploring Dynamics in the Far-Infrared with Terahertz Spectroscopy”, *Chem. Rev.* 2004,104, 1759-1779
24. Q. Zhou and X. Zhang, “Applications of time-resolved terahertz spectroscopy in ultrafast carrier dynamics” *COL* 9(11), 110006(2011)
25. F. Blanchard, D. Golde, F. H. Su, L. Razzari, G. Sharma, R. Morandotti, T. Ozaki, M. Reid, M. Kira, S.W. Koch and F. A. Hegmann, “Effective Mass Anisotropy of Hot Electrons in Nonparabolic Conduction Bands of *n*-Doped InGaAs Films Using Ultrafast Terahertz Pump-Probe Techniques”, *PRL* 107, 107401 (2011)
26. M. C. Beard, G. M. Turner and C. A. Schmuttenmaer, “Transient photoconductivity in GaAs as measured by time-resolved terahertz spectroscopy”, *PHYSICAL REVIEW B VOLUME 62, NUMBER 23*, Vol. 62, No. 23, 2000
27. S. Kono, P. Gu, M. Tani, K. Sakai, „Temperature dependence of terahertz radiation from *n*-type InSb and *n*-type InAs surfaces“, *Appl. Phys. B* 71, pp. 901-904 (2000)
28. M. Suzuki, M. Tonouchi, K. Fujii, H. Ohtake and T. Hirosumi, „Excitation wavelength dependence of terahertz emission from semiconductor surface“, *Appl. Phys. Letters* 89, 091111 (2006)
29. M.B. Johnston, D.M. Whittaker, A. Corchia, A.G. Davies and E.H. Linfield, „Simulation of terahertz generation at semiconductor surfaces“, *Phys. Rev. B* 65, 165301 (2002)
30. J. Lloyd-Hughes, E. Castro-Camus, M.D. Fraser, C. Jagadish and M.B. Johnston, „Carrier dynamics in ion-implanted GaAs studied by simulation and observation of terahertz emission“, *Phys. Rev. B* 70, 235330 (2004)
31. J. Lloyd-Hughes, S.K.E. Merchant, L. Fu, H.H. Tan, C. Jagadish, E. Castro-Camus and M. B. Johnston, „Influence of surface passivation on ultrafast carrier dynamics and terahertz radiation generation in GaAs“, *Appl. Phys. Lett.* 89, 232102 (2006)
32. A. Leitenstorfer, S. Hunsche, J. Shah, M.C. Nuss and W.H. Knox, „Femtosecond high-field transport in compound semiconductors“, *Phys. Rev. B* 61, 16642 (2000)
33. A.M. Johnson, D.H. Auston, P.R. Smith, J.C. Bean, J.P. Harbison, A.C. Adams, *Phys. Rev. B* 23, 6816
34. L. Xu, X.C. Zhang, D.H. Auston, B. Jalali, “Terahertz radiation from large aperture Si pin diodes”, *Appl. Phys. Lett.* 59, 3357, 1991
35. R. Adomavičius, A. Krotkus, J. Kois, S. Bereznev, and E. Mellikov, „Terahertz radiation from nonstoichiometric CuInSe₂ films excited by femtosecond pulses“, *Appl. Phys. Lett.* 87, 191104 (2005)
36. P. Hoyer, M. Theuer, R. Beigang and E.-B. Kley, „Terahertz emission from black silicon“, *Appl. Phys. Lett.* 93, 091106 (2008)
37. G. B. Jung, Y.J. Cho, Y. Myung, H.s. Kim, Y.S. Seo, J. Park, C. Kang “Geometry-dependent terahertz emission of silicon nanowires”, *Optics Express*, 2010, Vol. 18, No.16, 2010, 16353
38. N. Nagai, M. Sumitomo, M. Imaizumi, R. Fukasawa, “Characterization of electron- or proton-irradiated Si space solar cells by THz spectroscopy”, *Semicond. Sci. Technol.* 21 (2006) 201–209
39. L. Minkevičius, R. Suzanovičienė, G. Molis, A. Krotkus, S. Balakauskas et al., “Solar cell imaging and characterization by terahertz techniques”, *Proc. SPIE* 8496, Terahertz Emitters, Receivers, and Applications III, 849613 (October 15, 2012)
40. D. G. Cooke, F.C. Krebs, P.U. Jepsen, “Ultrabroadband time-resolved THz spectroscopy of polymer based solar cells”, *Proceedings of the 1st International Symposium on Terahertz Nanoscience (TeraNano2011) and 2nd Workshop of International Terahertz Research Network (GDR-I THz 2011)*, 2011
41. Stefan Haas, Gunnar Schöpe, Christoph Zahren, Helmut Stiebig, „Analysis of the laser ablation processes for thin-film silicon solar cells“, *Applied Physics A* 92, 755-759, 2008
42. Burstein, E., “Anomalous Optical Absorption Limit in InSb”, *Phys. Rev.* 93, 632-633 (1954).

43. Moss, T.S., "The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide", *Proc. Phys. Soc. B* 67, 775-782 (1954)
44. M. Orita, H. Hiramatsu, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono, "Preparation of highly conductive, deep ultraviolet transparent β -Ga₂O₃ thin film at low deposition temperatures", *Thin Solid Films* 411 (1), p. 134 (2002).
45. Fabricius et al., Ultraviolet detectors in thin sputtered ZnO films, *Appl. Optics* Vol. 25 (16) 2764ff.
46. M. B. Johnston, A. Dowd, R. Driver, E. H. Linfield, A. G. Davies, D. M. Whittaker, "Emission of collimated THz pulses from photo-excited semiconductors", *Semicond. Sci. Technol.* 19, 2004, 449-451
47. D. Côté, J.E. Sipe, H.M. Driel, „Simple method for calculating the propagation of terahertz radiation in experimental geometries”, *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 20, No. 6, 2003, 1374
48. http://www.batop.de/products/terahertz/photoconductive-antenna/data-sheet/manual_iPCA-21-05-1000-800-h.pdf
49. S. Scharnowski, „ Photoleitende Antennen zur Mehrkanaldetektion ultrakurzer Terahertz-pulse“, Diplomarbeit, FSU Jena, 2009
50. R. Ascáubi, C. Shneider, I. Wilke, R. Pino, P.S. Dutta, „Enhanced terahertz emission from impurity compensated GaSb“, *Physical Review B* 72, 045328, 2005
51. X.-C. Zhang, J.T. Darrow, B.B. Hu, D.H. Auston, M.T. Schmidt, P. Tham, E. S. Yang, "Optically induced electromagnetic radiation from semiconductor surfaces", *Appl. Phys. Lett.* 56, 2228, 1990
52. K. Liu, J. Xu, T. Yuan, X.-C. Zhang, „Terahertz radiation from InAs induced by carrier diffusion and drift“, *Physical Review B* 73, 155330, 2006
53. J. Lloyd-Hughes, S.K.E. Merchant, L. Fu, H.H. Tan, C. Jagadish, E. Castro-Camus, M.B. Johnston, „Influence of surface passivation on ultrafast carrier dynamics and terahertz radiation generation in GaAs“, *Appl. Phys. Lett.* 89, 2006, 1-4
54. S. Ashok, H. Kräutle, H. Beneking, "Effect of argon ion implantation dose on silicon Schottky barrier characteristics", *Appl. Phys. Lett.* 45, 431, 1984
55. T.-H. Her, R. J. Finlay, C. Wu, S. Deliwala, E. Mazur, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1673 (1998).
56. J. E. Carey III, Femtosecond-laser Microstructuring of Silicon for Novel Optoelectronic Devices, PhD thesis, Harvard University, Cambridge (2004).
57. Z. Huang, J. E. Carey, M. Liu, X. Guo, E. Mazur, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 033506 (2006).
58. X. Li, J. E. Carey, J. W. Sickler, M. U. Pralle, C. Palsule, C. J. Vineis, *Opt. Exp.* **20**(5), 5518 (2012).
59. M. Steglich, F. Schrepel, K. Fuchs, E.-B. Kley, „Extrinsic Black Silicon photodiodes – Present research status and simulation“, *Proc. OPTRO 2012*, 069 (2012).
60. Gast, M, Kötzges, M, Brendel, R, "Lead-free on-laminate laser soldering: a new module assembling concept", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Volume 16, Issue 2, pages 151–157, March 2008.
61. Bennett, IJ, de Jong, PC, Kloos, MJH, et. al, "Low-stress interconnection of solar cells", 22nd EUPVSEC Milan, 2007.
62. Eikelboom, DWK, Burgers, AR, Goris, M, et. al, "Conductive adhesives for interconnection of busbarless emitter wrap-through solar cells on a structured metal foil", 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, 22-26 Oktober 2001.
63. de Jong, PC, Eikelboom, DWK, Wienke, JA, et. al, "Low-Stress Interconnections for Solar Cells", 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2005

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Nanostrukturierte Siliziumgrenzflächen – NanoSIS	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Kevin Füchsel Andreas Tünnermann	5. Abschlussdatum des Vorhabens 28.02.2013
	6. Veröffentlichungsdatum 31.08.2013
	7. Form der Publikation Abschlussbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Institut für Angewandte Physik Friedrich-Schiller-Universität Jena Max-Wien-Platz 1 07743 Jena	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 03FO3292
	11. Seitenzahl 66
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 63
	14. Tabellen 6
	15. Abbildungen 65
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung Im Forschungsprojekt Nano-SIS wurden grundlegende Untersuchungen zur industriellen Fertigung planarer und nanostrukturierter Solarzellen basierend auf dem Halbleiter-Isolator-Halbleiterkonzept (engl. Semiconductor-Insulator-Semiconductor (SIS)) durchgeführt. Die Skalierbarkeit des Konzeptes und die Anwendbarkeit innovativer effizienter Fertigungsprozesse wie lasergestützten Löt- und Vereinzelungsverfahren wurden demonstriert. Weiterhin offenbarten Untersuchungen zur Black Silicon Nanostrukturierung mittels Trockenätzen (ICP-RIE) oder Laserbestrahlung großes Potential zur Leistungssteigerung optoelektronischer Komponenten, speziell im Bereich der IR-Sensorik. Darüber hinaus gelang mit der Demonstration der Charakterisierbarkeit durch Thz-Emissionanalyse die Einführung einer neuartigen, kontaktlosen und rein optischen Messmethodik für Silizium-Halbleiterbauelemente.	
19. Schlagwörter Silizium, Photovoltaik, Optik, SIS-Solarzellen, transparente leitfähige Oxide, Optoelektronik, Terahertz, Laserlötten	
20. Verlag	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. typ of document (report, publication) report
3. title Nanostrukturierte Siliziumgrenzflächen – NanoSIS	
4. author's Kevin Füchsel, Andreas Tünnermann	5. end of project 28.02.2013
	6. publication date 31.08.2013
	7. form of publication report
8. performing organization Institut für Angewandte Physik Friedrich-Schiller-Universität Jena Max-Wien-Platz 1 07743 Jena	9. originator's report no.
	10. reference no. 03FO3292
	11. no. of pages 66
12. sponsoring agency Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references 63
	14. no. of tables 6
	15. no. of figures 65
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date)	
18. abstract In the research project Nano-SIS, fundamental investigations with regard to the industrial fabrication of planar and nanostructured solar cells, basing upon the semiconductor-insulator-semiconductor concept (SIS) were conducted. The concept's scalability and the applicability of innovative, efficient fabrication processes like laser-assisted soldering and isolating were demonstrated. Furthermore, examinations with respect to Black Silicon nanostructuring by means of dry etching (ICP-RIE) and laser irradiation revealed great potential for performance enhancement of optoelectronic components, especially in the field of IR sensor technology. In addition, with the demonstration of characterization through Thz emission analysis, the introduction of a novel, contactless and pure optical measurement methodology for silicon semiconductor devices succeeded.	
19. keywords Silicon, photovoltaics, SIS solar cells, transparent conductive coatings, optoelectronics, Terahertz, laser soldering	
20. publisher	21. price