

Temperatur- und Fluiddynamiksimulation der Excimer Lasermodifikation nanopartikulärer Silizium Schichten

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,
Abteilung Elektrotechnik und Informationstechnik
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
genehmigte Dissertation

von
Julian Neises
aus Aachen

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Niels Benson
Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Doru C. Lupascu
Tag der mündlichen Prüfung: 10.11.2023

„Erinnert euch, zu den Sternen aufzuschauen und nicht auf eure Füße.“

Stephen Hawking

KURZZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Modellansatz entwickelt, mit dem die selbstorganisierte μ -Strukturierung von Silizium-Nanopartikel Dünnschichten während der gepulsten Excimer Laserbearbeitung simuliert werden kann. Die entwickelten Simulationen sollen dabei den bisher hauptsächlich angewendeten empirische Ansatz der Laserprozessentwicklung erweitern und Vorhersagen für mögliche Prozessfenster zur Optimierung des Laserprozesses ermöglichen.

Im Konkreten wurde unter anderem mit Hilfe einer eindimensionalen Temperatursimulation in COMSOL Multiphysics® die Temperaturentwicklung in der Probe simuliert, um daraus Schmelztiefen in der Silizium-Nanopartikel Schicht und thermische Belastungen des Substrats abzuschätzen. Zur Weiterentwicklung und Validierung der Simulation wurden Silizium-Nanopartikel auf metallisierten Glassubstraten als Modellsystem gewählt. Über den Vergleich mit experimentellen Ergebnissen konnte eine gute Übereinstimmung zwischen Simulationsvorhersagen und Experiment gezeigt werden. Durch eine simulationsgestützte Optimierung des Laserprozesses, mit Hinblick auf die Reduzierung der thermischen Substratbelastung, konnte der Laserprozess erfolgreich auf flexible, temperatursensitive Polymersubstrate übertragen werden.

Aufgrund der guten Übereinstimmung der Temperatursimulation mit den experimentellen Ergebnissen, kann die abgeleitete Schmelzcharakteristik der Silizium-Nanopartikel Schicht als Eingangsparameter für eine Fluidodynamik Simulation der Strukturbildung genutzt werden. Durch eine neu entwickelte Simulationsmethodik, welche eine zeit- und tiefenabhängige dynamische Viskosität für Si nutzt, konnte das sequentielle Aufschmelzen der Silizium-Nanopartikel Schicht und die Bildung freistehender Silizium μ -Strukturen (hier μ -Konen genannt) simuliert werden. Die Fluidodynamik Simulation zeigt, dass die Silizium-Nanopartikel Schicht für eine bestimmte Dauer an der Substratgrenzfläche aufgeschmolzen sein muss, damit freistehende Silizium μ -Konen entstehen. Simulation und Experiment zeigen in guter Übereinstimmung, dass die Größe der Silizium μ -Konen mit steigender Laserenergiedichte zunimmt, während sich die Konenanzahldichte verringert. Diese Strukturparameter können somit durch Anpassung der Laserparameter gezielt eingestellt werden.

In the present work, a modeling approach was developed to simulate the self-organized μ -structuring of silicon-nanoparticle thin films during pulsed excimer laser modification. The developed simulations can be used to extend the previously used empirical approach of laser process development and predict possible process windows to optimize the laser process.

Specifically, a one-dimensional temperature simulation in COMSOL Multiphysics[®] was used to simulate the temperature evolution in the sample to estimate the melting depths in the silicon-nanoparticle layer and the thermal loads on the substrate. Silicon-nanoparticles on metallized glass substrates were chosen as a model system, to further develop and validate the simulation. Good agreement between simulation and experiment was demonstrated by comparison with experimental results. A simulation-based optimization of the laser process, regarding a reduced thermal substrate load, allowed the laser process to be successfully transferred to flexible, temperature-sensitive polymer substrates.

Due to the good agreement of the temperature simulation with the experimental results, the derived melting characteristics of the silicon-nanoparticle layer can be used as input parameters for a computational fluid dynamics simulation of the silicon structuring. A newly developed simulation methodology, which uses a time- and depth-dependent dynamic viscosity for Si, was used to simulate the sequential melting of the silicon-nanoparticle layer and the formation of free-standing silicon μ -structures (here called μ -cones). The fluid dynamics simulation shows that the silicon-nanoparticle layer must be molten for a sufficient duration at the substrate interface for free-standing silicon μ -cones to form. Simulation and experiment show in good agreement that the size of the silicon μ -cones increases with increasing laser energy density, while the cone number density decreases. These structural parameters can thus be specifically tuned by adjusting the laser parameters.

INHALTSVERZEICHNIS

	Kurzzusammenfassung	iii
	Abstract	v
	Abkürzungsverzeichnis	xi
	Formelzeichen und Symbole	xv
1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen der Lasermaterialbearbeitung	5
2.1	Absorptionsmechanismen in Halbleitern	5
2.2	Wärmeströme	7
2.3	Fluiddynamisches Verhalten laserinduzierter Schmelzen	8
3	Experimentelle Grundlagen der Lasermaterialbearbeitung	11
3.1	Excimer Laser	11
3.1.1	Versuchsaufbau	11
3.1.2	Laserparameter	12
3.2	Silizium-Nanopartikel.	17
3.2.1	Synthese	18
3.2.2	Prozessierung von Silizium-Nanopartikeln auf metallisierten Substraten.	18
3.3	Lithium-Lanthan-Zirkonat	21
3.3.1	Synthese und Handhabung	23

3.3.2	Prozessierung von Silizium-Nanopartikeln auf Lithium-Lanthan-Zirkonat	23
4	Mess- und Analysemethoden	27
4.1	Rasterelektronenmikroskopie	27
4.1.1	Bildanalyse Silizium μ -Konen	27
4.1.2	Korngrößenbestimmung Lithium-Lanthan-Zirkonat	30
4.2	Raman Spektroskopie	30
4.3	Röntgendiffraktometrie	31
4.4	Dichtebestimmung	32
4.5	Laser Flash Analyse	33
4.6	Simultane thermische Analyse	34
4.7	UV-Vis Spektroskopie	36
5	Simulation der Temperaturverteilung	37
5.1	Simulationsmodell in COMSOL	38
5.2	Validierung und Simulation: Silizium-Nanopartikel auf metallisierten Substraten	44
5.2.1	Anwendungsbeispiel	44
5.2.2	Materialeigenschaften Silizium.	45
5.2.3	Experimentelle Validierung der Temperatursimulation.	58
5.2.4	Vorhersage durch Temperatursimulation	65
5.2.5	Prozessübertragung auf flexible Substrate	67
5.3	Simulation: Silizium-Nanopartikel auf Lithium-Lanthan-Zirkonat	71
5.3.1	Anwendungsbeispiel	72
5.3.2	Materialeigenschaften Lithium-Lanthan-Zirkonat	74
5.3.3	Simulative Abschätzung der Schmelztiefe	93
6	Simulation der Silizium Strukturbildung	99
6.1	Simulationsmodell in COMSOL	100

6.2	Materialeigenschaften Silizium	106
6.3	Simulation: Einmalige Erstarrung	108
6.4	Simulation: Schmelztiefenprofil.	110
6.5	Experimentelle Validierung der Fluidodynamik Simulation	113
7	Zusammenfassung	119
7.1	Ausblick	122
	Literaturverzeichnis	127
A	Anhang	151
A.1	Wärmekapazität Silizium	151
A.2	Silizium μ -Konen auf unterschiedlichen Substraten	152
A.3	CFD Simulation für Laserenergiedichten 0,83 & 2,08 J cm ⁻²	153
A.4	Konengrößenverteilung	155
A.5	Matlab Code zur Ansteuerung der Temperatursimulation in COMSOL und Auswertung	157
A.5.1	Simulation: Silizium-Nanopartikel auf metallisierten Substraten	157
A.5.2	Simulation: Silizium-Nanopartikel auf Lithium-Lanthan-Zirkonat	167

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

1D	Eindimensional
2D	Zweidimensional
Abb.	Abbildung
Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
Ar	Argon
a-Si	Amorphes Silizium
B ₂ H ₆	Diboran
BMWi	Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
BO	Binäres Oxid
CFD	Fluiddynamik (engl. <i>computational fluid dynamics</i>)
CH ₄	Methan
CO	Komplexes Oxid
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CO ₃ ²⁻	Carbonat-Anion
CPE	Konstantes Phasenelements (engl. <i>constant phase element</i>)
c-Si	Kristallines Silizium
Cu	Kupfer
d. h.	Das heißt
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DSC	Dynamischen Differenzkalorimetrie (engl. <i>differential scanning calorimetry</i>)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
engl.	Englisch
<i>et al.</i>	Und andere (lat. <i>et alia</i>)
EtOH	Ethanol
F ₂	Fluor
FEM	Finite-Elemente-Method
flc2hs	Ausdruck für Stufenfunktion in COMSOL

FWHM	Halbwertsbreite (engl. <i>Full width at half maximum</i>)
FZJ	Forschungszentrum Jülich
Ga	Gallium
Gl.	Gleichung
H ⁺	Wasserstoff-Ion
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
HR-TEM	Hoch-aufgelösten transmissions-eletronen-mikroskopischen
HWR	Heißwandreaktor
ICAN	Interdisciplinary Center for Analytics on the Nanoscale
ICSD	Anorganischen Kristallstrukturdatenbank (engl. <i>inorganic crystal structure database</i>)
IEK	Institut für Energie- und Klimaforschung
IoT	Internet der Dinge (engl. <i>internet-of-things</i>)
IUTA	Institut für Energie und Umwelttechnik
Kap.	Kapitel
KrF	Kryptonfluorid
La	Lanthan
La ₂ O ₃	Lanthanoxid
La ₂ Zr ₂ O ₇	Lanthanzirkonat
LCO (LiCoO ₂)	Lithium-Cobalt-Oxid
LFA	Laser Flash Analyse
Li	Lithium
Li ⁺	Lithium-Ionen
Li ₂₂ Si ₅	Stöchiometrisch maximal erreichbare Lithium-Siliziumeinlagerungsverbindung
Li ₂ CO ₃	Lithium Carbonat
Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	Lithium-Lanthan-Zirkonat
LiC ₆	Stöchiometrisch maximal erreichbare Lithium-Graphiteinlagerungsverbindung
LiOH	Lithiumhydroxid
LiOH·H ₂ O	Lithiumhydroxid Monohydrat
LLZO	Lithium-Lanthan-Zirkonat
LLZO:Al	Aluminium substituiertes Lithium-Lanthan-Zirkonat
LLZO:Ta	Tantal substituiertes Lithium-Lanthan-Zirkonat
LZ	Lanthanzirkonat

m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis von Ionen
MK	Mischkathode (hier LCO & LLZO)
N ₂	Stickstoff
Nb	Niob
NIR	Nah-infrarot
NIST	National Institute of Standards and Technology
NKR	Neumann-Kopp Regel
NST	Nanostrukturtechnik
O	Sauerstoff
OptiKeraLyt	„Material- und Produktionsprozessoptimierung für Lithium-Ionen-Batterien mit keramischen Festkörperelektrolyten “
PEN	Polyethylenaphthalat
poly-Si	Polykristallines Silizium
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
R	Widerstand
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFID	Engl. <i>radio-frequency identification</i>
RT	Raumtemperatur
Si	Silizium
Si _m	Geschmolzenes Silizium
SiH ₄	Monosilan
SiN	Siliziumnitrid
Si-NP	Silizium-Nanopartikel
SLS	Selektives Lasersintern (engl. <i>selective laser sintering</i>)
sog.	Sogenannt
SSE	Festkörperelektrolyt (engl. <i>solid state electrolyte</i>)
STA	Simultane thermische Analyse
<i>STD</i>	Standardabweichung
TA	Transversal akusitische Mode
Ta	Tantal
Ta ₂ O ₅	Tantaloxid
Tab.	Tabelle
TG	Thermogravimetrie
Ti	Titan
Ti _m	Geschmolzenes Titan

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

TO	Transversal optische Mode
UDE	Universität Duisburg-Essen
UV	Ultraviolette Strahlung
UV-Vis	Ultraviolette und sichtbare (engl. <i>visible</i>) Strahlung
vgl.	Vergleiche
W	Wolfram
W _m	Geschmolzenes Wolfram
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. <i>X-ray-diffraction</i>)
Yb	Ytterbium
z. B.	Zum Beispiel
Zr	Zirkonium
ZrO ₂	Zirkonoxid

FORMELZEICHEN UND SYMBOLE

a	Gitterkonstante
$A(t)$	Zeitabhängige Funktion
A_1	Normierte Fläche Peak 1 im räumlichen Laserintensitätsprofil
A_2	Normierte Fläche Peak 2 im räumlichen Laserintensitätsprofil
a_{C_p}	Polynomkoeffizient a für Fit der Wärmekapazität
$A_{\text{Si-NP}}$	Absorptivität durch Si-NP
α	Optischer Absorptionskoeffizient
α_T	Temperaturleitfähigkeit
$B(t)$	Zeitabhängige Stufenfunktion
$b_{1/2}$	Halbe Breite der Übergangszone von $B(t)$
b_{C_p}	Polynomkoeffizient b für Fit der Wärmekapazität
β	Winkel Abschwächer im Stahlgang des Lasers
β_g	Gleitlänge (engl. <i>slip length</i>)
C_A	Einheitslose Konstante in Funktion $A(t)$, 10^5
C_{An}	Flächenkapazität der Anode
c_{C_p}	Polynomkoeffizient c für Fit der Wärmekapazität
$C_{\text{g,An}}$	Gravimetrische Kapazität der Anode
C_{MK}	Flächenkapazität der Mischkathode
χ^2	Bestimmtheitsmaß Rietveld-Verfeinerung
C_p	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
C_v	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen
d	Netzebenenabstand
D	Durchmesser Si μ -Konen
d_{laser}	Breite Laserspot
d_{LLZO}	Probendicke LLZO
d_m	Schmelztiefe
$d_{\text{m,max}}$	Maximale Schmelztiefe
$d_{\text{Si-NP}}$	Si-NP Schichtdicke
$D10$	10% Perzentile (10% der Partikel/Körner sind kleiner)
$D50$	50% Perzentile (50% der Partikel/Körner sind kleiner)

D_{90}	90% Perzentile (90% der Partikel/Körner sind kleiner)
δ	Optische Eindringtiefe
δ_o	Dirac Delta-Funktion
ΔT	Temperaturbereich
Δt	Zeitlicher Abstand zwischen 2 Laserpulsen
Δx	Örtlicher Abstand zwischen 2 Laserpulsen
D_g	Geometrischen Mittelwert der Si μ -Konen
$\frac{dN}{d(\ln(D))}$	Anzahl an Si μ -Konen pro Größenklasse
E	Elastizitätsmodul
E_{dichte}	Laserenergiedichte
E_g	Bandlücke
E_{laser}	Laserpulsenergie
E_{ph}	Photonenenergie
ϵ	Dicke der Grenzschicht in COMSOL
ϵ_{th}	Thermischen Emissionsgrad
\vec{F}	Kraftterm in Navier-Stokes-Gleichung für externe Volumenkräfte
\vec{F}_a	Kraftterm in Navier-Stokes-Gleichung der im festen Zustand von Si alle anderen Kräfte dominiert
\vec{F}_{ext}	Kraftterm in Navier-Stokes-Gleichung für zusätzliche Volumenkräfte
\vec{F}_g	Kraftterm in Navier-Stokes-Gleichung zur Berücksichtigung der Schwerkraft
f_{puls}	Pulsfrequenz
\vec{F}_{st}	Kraftterm in Navier-Stokes-Gleichung zur Berücksichtigung der Oberflächenspannung
\vec{F}_{θ_w}	Kraftterm in Navier-Stokes-Gleichung zur Ausbildung des Kontaktwinkels
$\text{FWHM}_{\text{Gauß}}$	Mittlere Breite Gaußpeak (engl. <i>full width at half maximum</i>)
G	Schermodul
\vec{g}	Fallbeschleunigung
γ	Reinitialisierungsparameter in COMSOL
γ_{LG}	Oberflächenenergien der Grenzflächen von Flüssigkeit zu Gas
γ_{SG}	Oberflächenenergien der Grenzflächen von Festkörper zu Gas
γ_{SL}	Oberflächenenergien der Grenzflächen von Festkörper zur Flüssigkeit

$H(T)$	Heaviside Funktion um Schmelztemperatur von Si
h_{Konv}	Wärmeübergangskoeffizient bei Konvektion
h_{max}	Maximale Elementgröße in COMSOL
\hbar	Reduziertes Plancksches Wirkungsquantum ($1,05 \cdot 10^{-34}$ J s)
I	Lichtintensität
I_0	Laserintensität an Materialoberfläche
I_{lok}	Lokale Laserintensität
I_{max}	Maximale Laserintensität
k_{B}	Boltzmann-Konstante ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J K ⁻¹)
κ	Wärmeleitfähigkeit
κ_{min}	Amorphe Grenze der Wärmeleitfähigkeit
κ_{o}	Krümmung der Fluidgrenzfläche
κ_{p}	Wärmeleitfähigkeit des porösen Materials
κ_{s}	Wärmeleitfähigkeit des dichten Festkörpers
L	Lorenz-Zahl ($2,44 \cdot 10^{-8}$ W Ω K ⁻²)
l	Mittlere freie Weglänge der Phononen
L_{m}	Schmelzenthalpie
$L_{\text{s,norm}}$	Räumliches Laserintensitätsprofil
$L_{\text{t,norm}}$	Zeitliches Laserintensitätsprofil
L_{v}	Verdampfungsenthalpie
λ	Wellenlänge
M	Molare Masse
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis in Massenspektrometrie
m	Masse
$ML(t)$	Zeitabhängige Schmelztiefe
μ	Dynamischen Viskosität
μ_1	Mittelwert Peak 1 im räumlichen Laserintensitätsprofil
μ_2	Mittelwert Peak 2 im räumlichen Laserintensitätsprofil
μ_{eff}	Effektiven dynamischen Viskosität
μ_{F}	Dynamischen Viskosität des Fluids
n	Vielfaches der Wellenlänge
\vec{n}_0	Normaleneinheitsvektor auf der Grenzfläche der Fluide
$\vec{n}_{0,\text{wand}}$	Normaleneinheitsvektor auf dem unteren Rand in COMSOL
n_{A}	Anzahl an Atomen/Ionen pro Volumen
\vec{n}	Normalenvektor der Oberfläche
n_{x}	Stöchiometrischer Koeffizient

FORMELZEICHEN UND SYMBOLE

N_A	Avogadro Konstante ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
v	Schallgeschwindigkeit im Material
p	Druck
$P_{\text{Si-NP}}$	Porosität Si-NP Schicht
P_f	Porenanteil
ϕ	Level-Set-Variable
q	Zustandsvariable
q_A	Einheitslose Konstante in Funktion $A(t)$, 10^{-3}
q_{Konv}	Energiefluss durch Konvektion
\dot{Q}	Wärmequelle als zeitabhängiger Energieeintrag durch Laser
q_{Str}	Energiefluss durch Wärmestrahlung
R	Reflektivität einer Oberfläche
r_{LLZO}	Radius LLZO Pellet
R_{exp}	Bestimmtheitsmaß Rietveld-Verfeinerung
R_{wp}	Bestimmtheitsmaß Rietveld-Verfeinerung
ρ	Dichte
ρ_{eff}	Effektive Dichte
ρ_F	Dichte des Fluids
ρ_{rel}	Relative Dichte
ρ_{theo}	Theoretische Dichte
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante ($5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$)
σ_g	Geometrische Standardabweichung
σ_I	Ionische Leitfähigkeit
σ_{Li^+}	Li^+ -Leitfähigkeit
σ_o	Oberflächenspannungskoeffizient
σ_{o,Si_m}	Oberflächenspannungskoeffizient von geschmolzenem Si
σ_{s1}	Standardabweichung Peak 1 räumliches Laserintensitätsprofil
σ_{s2}	Standardabweichung Peak 2 räumliches Laserintensitätsprofil
σ_t	Geometrische Standardabweichung Log-Normalverteilung zeitliches Laserintensitätsprofil
STD	Standardabweichung
t	Zeit
T	Temperatur
$t_{1/2}$	Zeit bis zur Hälfte des maximalen Temperaturanstiegs bei LFA
t_c	Mittelwert Log-Normalverteilung zeitliches Laserintensitätsprofil

T_d	Zersetzungstemperatur
T_m	Schmelztemperatur
t_{\max}	Zeitpunkt des Maximums des zeitlichen Laserintensitätsprofils
t_s	Zeitpunkt des Erstarrens
$T_{\text{Si-NP}}$	Transmission durch Si-NP
T_U	Umgebungstemperatur
T_v	Verdampfungstemperatur
Θ	Debye-Temperatur
θ_W	Kontaktwinkel
$\theta_{W_{\text{eq}}}$	Gleichgewichtskontaktwinkel
θ_{XRD}	Einfallswinkel XRD
\vec{u}	Geschwindigkeitsvektor
V	Volumen
$V(T)$	Heaviside Funktion um Verdampfungstemperatur von Si
v_{scan}	Verfahrgeschwindigkeit Laser
x	x -Koordinate des kartesischen Koordinatensystems
X_{eff}	Effektive Materialeigenschaft
x_{\max}	Position des Maximums des örtlichen Laserintensitätsprofils
X_x	Material(x)-abhängige Eigenschaft
y	y -Koordinate des kartesischen Koordinatensystems
z	z -Koordinate des kartesischen Koordinatensystems
Z	Anzahl an Formeleinheiten pro Einheitszelle
Z'	Realteil Impedanz
Z''	Imaginärteil Impedanz
$Z_{\text{Si-NP}}$	Si-NP Beladung (engl. <i>loading</i>)

Die Verwendung von Lasern zur Bearbeitung von Materialien bietet die Möglichkeit durch gezielte Wahl der Bearbeitungsparameter den Wärmeeintrag in das Material zeit- und orts aufgelöst sehr genau zu steuern. Die Lasermaterialbearbeitung findet daher immer größeren Einsatz für industrielle, wissenschaftliche oder medizinische Zwecke.^[1-5]

In laserbasierten Prozessen, wie z.B. dem Glühen, Sintern und Schneiden von Materialien, können Laserprozessparameter wie die Laserintensität, Pulsbreite, Wellenlänge und die Laserscangeschwindigkeit variiert werden, um den thermischen Effekt des Lasers an die spezifische Anforderung anzupassen. Ein großer Vorteil solcher laserbasierten Verfahren sind die hohen Aufheiz- und Abkühlraten ($> 10^9 \text{ K s}^{-1}$),^[6,7] die um mehrere Größenordnungen höher sind als bei konventionellen Glüh- und Sinterprozessen.

Darüber hinaus kann durch Wahl der Wellenlänge und Pulsdauer der Laserstrahlung, die eingebrachte Wärme räumlich und zeitlich definiert begrenzt werden.^[4] Die Laserwellenlänge bestimmt dabei die optische Eindringtiefe der Laserstrahlung in das Material. Bei Metallen und Halbleitern führen kürzere Wellenlängen (in Richtung ultraviolett (UV)) zu geringeren Eindringtiefen, d.h. zu einer höheren Absorption.^[7] Die Pulsdauer wiederum bestimmt die Wechselwirkungszeit zwischen Strahlung und Materie und damit die thermische Materialantwort. Ultrakurz gepulste Laser (ps bis fs) können in extrem kurzer Zeit eine große Laserleistung bereitstellen, was zu einer nicht-thermischen Materialmodifikation oder zur Materialablation führt.^[7] Bei längeren Pulsdauern ($> \text{ns}$) kommt es zu einer photo-thermischen Materialantwort, da die Laserenergie direkt in Wärme umgewandelt wird. Ausreichend hohe Laserenergien führen dabei zum Aufschmelzen des Materials. Die Wärmeausbreitung in das Material wird von der materialspezifischen Wärmeleitfähigkeit bestimmt. Mit zunehmender Pulsdauer und somit längerem Energieeintrag nimmt auch der Wärmeeintrag in tiefere Materialschichten bzw. ein potenzielles Substrat zu.^[7]

Eine sorgfältige Auswahl der Laserparameter ermöglicht hohe Bearbeitungsgeschwindigkeiten, minimale Energieverluste und eine präzise Steuerung der Materialmanipulation. Die Nutzung von z. B. Excimer Lasern mit kurzer Wellenlänge (UV) und kurzen Laserpulsen (ns) ermöglicht eine selektive Materialmanipulation oberflächennaher Schichten ohne die thermische Beeinflussung benachbarter Strukturen oder darunter

liegender Substrate. Technologische Anwendung finden Excimer Laser u. a. bei der Laserkristallisation von amorphen Silizium (a-Si) Dünnschichten. Bei diesem Prozess schmilzt im optimalen Energiebereich (engl. *super lateral growth energy*) die a-Si Dünnschicht beinahe vollständig auf, und nur einige unzusammenhängende Si-Bereiche auf dem Substrat bleiben unaufgeschmolzen. Diese unaufgeschmolzenen Si-Bereiche dienen beim Abkühlen der Schmelze als Kristallisationskeime und bewirken somit die Bildung einer groß-körnigen poly-kristallinen Siliziumschicht (poly-Si).^[8–10] Solche poly-Si Schichten finden u. a. in Solarzellen,^[11] Dünnschicht-Transistoren^[10,12] und als Bestandteil integrierter Schaltkreise Anwendung.^[10]

Ein weiterer Anwendungsfall wird in vorangegangenen Arbeiten von Kühnel *et al.*^[13–15], Caninenberg *et al.*^[16–18] und Meseth *et al.*^[19,20] in Veröffentlichungen über die Excimer Lasermodifikation von Silizium-Nanopartikel (Si-NP) Schichten beschrieben, um deren elektrische Eigenschaften zu verbessern. Bei der gepulsten Excimer Lasermodifikation kommt es zu einem sequentiellen Aufschmelzen der porösen Si-NP Schicht, wodurch sich selbstorganisiert kristalline, konenförmige Si μ -Strukturen (im Folgenden als Si μ -Konen bezeichnet) bilden. Die Kristallinität der Si μ -Konen und ihre gute Anbindung an das Substrat führen bei Integration in elektronische Bauelemente, wie z. B. Hochfrequenz-Schottky-Dioden, zu einer hervorragenden Leistungsfähigkeit.^[13,14]

Aufgrund der großen Anzahl variabler Laser- und Materialparameter, welche das Bearbeitungsergebnis beeinflussen, kann die empirische Entwicklung eines solchen Laserprozesses eine große Anzahl experimenteller Testläufe und ggf. auch Änderungen an der Ausrüstung erfordern. Dies motiviert theoretische Modellierungen zur Beschreibung der Laser-Material-Wechselwirkung, um ein mögliches Bearbeitungsfenster für das gewünschte Ergebnis bereits vorab zu definieren. Auf solche Modellierungen / Simulationen der Excimer Laserbearbeitung von Si-NP ist der Hauptfokus dieser Arbeit ausgerichtet. Als Grundlage dienen dabei die Temperatur- und Fluidynamiksimulationen (engl. *computational fluid dynamics*, CFD) dieses Laserprozesses von Caninenberg *et al.*,^[16,18] welche durch Implementierung experimentell bestimmter Materialeigenschaften und Änderung der Simulationsmethodik weiterentwickelt wurden. Die beschriebenen Simulationen bieten die Möglichkeit neue Prozessparameter abzuschätzen, ohne eine große Anzahl experimenteller Testläufe durchführen zu müssen.

Für die CFD Simulationen, zur Beschreibung der Strukturbildung von Si während der Laserbearbeitung, wurde eine neue Simulationsmethodik entwickelt, welche es erlaubt das sequentielle Aufschmelzen der Si-NP während der gepulsten Laserbearbeitung zu modellieren. Die Simulationsmethodik nutzt dafür eine zeit- und tiefenabhängige dy-

namische Viskosität von geschmolzenem Si. Das Material wird dabei auch im festen Zustand als Fluid behandelt und die dynamische Viskosität von Si in Abhängigkeit von einem berechneten Temperaturprofil / einer Schmelztiefe entweder auf den tatsächlichen Wert für geschmolzenes Si oder auf einen fiktiven hohen Wert eingestellt, sodass sich das Fluid wie ein Feststoff verhält. Mit Hilfe der CFD Simulation kann die sequenzielle Strukturierung der Si-NP Schicht modelliert werden.

Die Validierung aller Simulationsergebnisse erfolgte durch den Vergleich mit Ergebnissen der experimentellen Laserbearbeitung. Als Anwendungsfall wurde die simulationsgestützte Optimierung des Laserprozesses anhand der Simulation der Temperaturverteilung während der Laserbearbeitung, mit Hinblick auf eine reduzierte Temperaturbelastung des Substrats durchgeführt und am Beispiel der laserinduzierten Bildung von Si μ -Konen auf einem temperatursensitiven, flexiblen Polymersubstrat gezeigt.

Eine weitere Anwendung fand die entwickelte Temperatursimulation im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BWMi) geförderten Projekts „Material- und Produktionsprozessoptimierung für Lithium-Ionen-Batterien mit keramischen Festkörperelektrolyten (OptiKeraLyt)“. Angedacht in diesem Projekt war die Verwendung einer mesoporösen Anodenschicht aus UV-laserprozessierten Si-NP auf dem Festkörperelektrolyt Lithium-Lanthan-Zirkonat (LLZO). Die maximale Bearbeitungstiefe der Si-NP Schicht mittels UV-Excimer Lasers, wurde mit Hilfe der weiterentwickelten und verifizierten Temperatursimulation abgeschätzt. Obwohl die Materialklasse der oxidischen Festelektrolyte, zu der LLZO gehört, im letzten Jahrzehnt viel wissenschaftliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat,^[21–24] sind die thermischen Materialeigenschaften wie z. B. die Wärmeleitfähigkeit und die spezifische Wärmekapazität dieser Materialklasse noch weitgehend unbekannt. Zur Durchführung der Temperatursimulation der Laserbearbeitung von Si-NP auf LLZO wurden die benötigten Materialeigenschaften von LLZO im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmt und in die Simulation implementiert.

Die vorliegende Arbeit ist dabei wie folgt gegliedert: in Kapitel 2 werden zunächst die benötigten theoretischen Grundlagen der Lasermaterialbearbeitung beschrieben. Kapitel 3 gibt im Anschluss einen Überblick über die angewendeten experimentellen Grundlagen der Lasermaterialbearbeitung. In Kapitel 4 werden die in dieser Arbeit verwendeten Mess- und Analysemethoden beschrieben. Die darauf folgenden Kapitel 5 und 6 gehen auf die Simulation der Temperaturverteilung bzw. der Strukturbildung während der Lasermodifikation von Si-NP Schichten ein. Abschließend wird in Kapitel 7 eine Zusammenfassung über die durchgeführten Arbeiten gegeben.

Im folgenden Kapitel werden verschiedene theoretische Grundlagen betrachtet, welche für die Simulation der Lasermaterialbearbeitung relevant sind. Als erstes werden dabei in Kap. 2.1 die Mechanismen der Absorption von Laserstrahlung in Halbleitern beschrieben und anschließend in Kap. 2.2 die auftretenden Wärmeströme im Material näher betrachtet. Mit Hinblick auf die durchgeführten CFD Simulationen wird in Kap. 2.3 das fluiddynamische Verhalten von Materialschmelzen beschrieben.

2.1 Absorptionsmechanismen in Halbleitern

Bei der Lasermaterialbearbeitung kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen der Laserstrahlung und dem Material in Form von Absorption und somit zu einem Energieübertrag von der Laserstrahlung auf das Material. Die Absorption im Material bewirkt eine Abschwächung der Laserstrahlung mit zunehmender Materialtiefe (z). Die Rate des Abklingens der Strahlungsintensität wird dabei durch den wellenlängen- und materialabhängigen Absorptionskoeffizient α definiert und kann mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes beschrieben werden:^[7]

$$I(z) = I_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot z) \quad (2.1)$$

Dabei ist $I(z)$ die Laserintensität in der Tiefe z im Material und I_0 die Laserintensität an der Materialoberfläche ($z = 0$). Davon abgeleitet lässt sich die optische Eindringtiefe δ der Laserstrahlung als die Tiefe definieren, bei der die Laserintensität auf $1/e$ ihres Anfangswertes abgefallen ist. Sie entspricht dabei dem inversen Absorptionskoeffizienten ($\delta = \alpha^{-1}$).

Für Halbleitermaterialien treten in Abhängigkeit der eingestrahlteten Photonenenergie E_{ph} in Bezug zur Bandlücke E_{g} und unter Beachtung der geltenden Energie- und Impulserhaltung unterschiedliche Absorptionsmechanismen auf:^[7,25,26]

- $E_{\text{ph}} < E_{\text{g}}$: Intrabandabsorption bzw. freie Ladungsträgerabsorption bewirkt die

Anhebung freier Ladungsträger auf ein höheres Energieniveau innerhalb des gleichen Bandes (Intrabandübergang)

- $E_{\text{ph}} \geq E_{\text{g}}$: Interbandabsorption bewirkt die Anregung von Elektronen aus dem Valenzband über die Bandlücke ins Leitungsband und damit die Bildung von Löchern im Valenzband (Interbandübergang)

Bei indirekten Halbleitern, wie es Si einer ist, wird für den Interbandübergang zusätzlich noch der Impuls eines Phonons benötigt, da das Maximum des Valenzbandes nicht auf dem gleichen Wellenzahlvektor wie das Minimum des Leitungsbandes liegt.^[25] Direkte Bandübergänge sind für Si erst ab Photonenenergien $> 3,4$ eV möglich und führen für höhere Photonenenergien zur verstärkten Absorption.^[27] Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Photonenenergie des Excimer Lasers mit einer Wellenlänge von 248 nm ($E_{\text{ph}} = 5$ eV) ist ausreichend, um direkte Interbandübergänge im Si hervorzurufen. Für kristallines Si ergibt sich bei einem Absorptionskoeffizienten von $\alpha_{\text{Si}} = 1,81 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$ eine Eindringtiefe von $\sim 5,5$ nm.^[28]

Nach dem Intra- und Interbandübergang beginnen die angeregten Elektronen und ggf. Löcher nichtstrahlend an die Bandkanten zu thermalisieren. Dabei geben sie überschüssige Energie und ihren Impuls an das Kristallgitter, in Form von Phononen, ab und tragen somit zur Erwärmung des Materials bei.

Absorption in inhomogenen Halbleitern

Die bisherige Betrachtung gilt jedoch nur für homogene Festkörper, wie z. B. einkristalline Si-Substrate. Bei inhomogenen Materialien können sich die optischen Eigenschaften durch Streueffekte an Inhomogenitäten wie z. B. Korngrenzen, Nebenphasen oder Poren deutlich ändern.^[25,29] Die eintreffende Strahlung wird an solchen Inhomogenitäten im Material von seiner Ursprungsrichtung abgelenkt, sprich gestreut und in der neuen Ausbreitungsrichtung vom Material absorbiert.^[29] Die optischen Eigenschaften eines solchen heterogenen Materials können durch Annahme eines effektiven Mediums mit effektiven Materialeigenschaften beschrieben werden.^[30]

Zum Beispiel, bei einer Partikelschicht mit offenen Poren kann die Laserstrahlung so weit in die Schicht eindringen, bis sie an tiefer liegenden Partikeln mehrfach gestreut werden kann und/oder dort vom Partikelmaterial absorbiert wird.^[31] Je nach Packungsdichte bzw. Porosität der Partikelschicht kann die effektive Eindringtiefe der Laserstrahlung die materialspezifische Eindringtiefe ($\delta = \alpha^{-1}$) deutlich übersteigen. Für den vorliegenden Fall von dünnen Si-NP Schichten, wurden im Rahmen dieser Arbeit

UV-VIS-Transmissionmessungen durchgeführt um den effektiven Absorptionskoeffizienten bzw. die effektive Eindringtiefe bei 248 nm zu bestimmen (s. Kap. 5.2.2).

2.2 Wärmeströme

Der Absorptionsprozess kann ähnlich zu einer Energiequelle im Material angesehen werden.^[32] Nach Erwärmung des Materials durch die Energieabgabe der angeregten Ladungsträger an das Kristallgitter, wird die Wärme durch Wärmediffusion in tiefere Materialschichten geleitet.^[7,25] Die zeitliche Temperaturentwicklung im Material nach der Absorption kann mit Hilfe der eindimensionalen (1D) Wärmediffusionsgleichung (Gl. 2.2) beschrieben werden. Für den vorliegenden Fall der Excimer Lasermodifikation von Si-NP kann die Wärmediffusion in der horizontalen x,y -Ebene vernachlässigt werden, da die räumliche x,y -Ausdehnung des Laserprofils (volle Breite bei halbem Maximum (engl. *full width at half maximum*), FWHM $24 \mu\text{m} \times 10 \text{nm}$) deutlich größer ist als die Eindringtiefe δ des Excimer Lasers in die Si-NP Schicht (nm-Bereich in z -Richtung).^[32,33]

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{1}{\rho(T) C_p(T)} \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa(T) \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \frac{1}{\rho(T) C_p(T)} \dot{Q}(z, t) \quad (2.2)$$

Dabei ist T die Temperatur, t die Zeit, $\rho(T)$ die temperaturabhängige Dichte, $C_p(T)$ die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität, $\kappa(T)$ die temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit und $\dot{Q}(z, t)$ die Wärmequelle als zeitlicher Wärmefluss ins Material. Die Variable z stellt als eine Achse des kartesischen Koordinatensystems die Tiefe in die Si-NP Schicht dar.

Die Wärmequelle $\dot{Q}(z, t)$ entspricht der absorbierten Laserleistung und kann unter Annahme einer homogenen Laserabsorption im effektiven Medium aus dem Lambert-Beerschen Gesetz (vgl. Gl. 2.1) abgeleitet werden:^[32]

$$\dot{Q}(z, t) = \alpha \cdot I(t) \cdot (1 - R) \cdot \exp(-\alpha \cdot z) \quad (2.3)$$

Dabei ist $I(t)$ die zeitabhängige Laserintensität, deren Wert an einer bestimmten Position x des Laserprofils für die 1D-Simulation verwendet wird (siehe Gl. 3.1 für die allgemeine Form von $I(t, x)$, die für alle x -Positionen des räumlichen Laserprofils gilt), sowie α der Absorptionskoeffizient und R die Reflektivität der Oberfläche, jeweils bei einer Wellenlänge von 248 nm (der Wellenlänge des verwendeten Excimer Lasers). In der durchgeführten 1D-Simulation wird der Einfluss der Laserstrahlung in Form der

Wärmequelle $\dot{Q}(z, t)$ implementiert und somit auf die Absorptionstiefe ($\delta = \alpha^{-1}$) beschränkt.

Als Energieverluste nach dem laserinduzierten Erhitzen des Materials werden Konvektion (Gl. 2.4) und Strahlung (Gl. 2.5) an der Probenoberfläche als ausgehende Energieflüsse \vec{q}_{Konv} und \vec{q}_{Str} senkrecht zur Oberfläche berücksichtigt:^[34]

$$-\vec{n} \cdot \vec{q}_{\text{Konv}} = h_{\text{Konv}} \cdot (T_{\text{U}} - T) \quad (2.4)$$

$$-\vec{n} \cdot \vec{q}_{\text{Str}} = \epsilon_{\text{th}} \cdot \sigma \cdot (T_{\text{U}}^4 - T^4) \quad (2.5)$$

Dabei ist \vec{n} der Normalenvektor der Oberfläche, h_{Konv} der Wärmeübergangskoeffizient, T_{U} die Umgebungstemperatur, T die absolute Probertemperatur, ϵ_{th} der thermische Emissionsgrad und σ die Stefan-Boltzmann-Konstante ($5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$).^[34]

2.3 Fluiddynamisches Verhalten laserinduzierter Schmelzen

Bei einem ausreichend hohen Energieeintrag eines Lasers in eine Partikelschicht kommt es zum Aufschmelzen des Materials. Für den Fall der gepulsten Laserstrahlung führen die sehr hohen Aufheizraten ($> 10^9 \text{ K s}^{-1}$)^[6,7] zu einem quasi instantanen Aufschmelzen der Partikel an der Oberfläche der Partikelschicht und somit zu einer schlagartigen Änderung der Materialeigenschaften. Liegt das Material nun in flüssiger Form vor, kommt es durch Koaleszenz benachbarter Partikel zur Ausbildung kleinerer Schmelzzonen.^[35] Diese aufgeschmolzenen Bereiche ziehen sich daraufhin aufgrund der Oberflächenspannung der Schmelze zusammen und es bilden sich kugelförmige Materialansammlungen auf weiterhin unaufgeschmolzenen Partikeln.^[35-37] In der Literatur wird dies als „Balling“-Effekt bezeichnet und ist ausführlich für die additive Fertigungstechnik des selektiven Lasersinterns (engl. *selective laser sintering*, SLS) metallischer Mikrometerpartikel beschrieben^[35-38], kann jedoch auch bei der Laserbearbeitung nanopartikulärer Schichten auftreten.^[39,40]

Für den Fall, dass die Partikelschicht vollständig aufschmilzt, kommt es zur Wechselwirkung der Schmelze mit dem Substrat. Dies kann in einer ersten Näherung durch ein Dreiphasensystem aus Flüssigkeit (Schmelze), Festkörper (Substrat) und Gas (Umgebungsatmosphäre) beschrieben werden. Um das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen, versucht das System seine freie Energie durch Anpassung der Grenzflä-

chen zu minimieren, sodass sich ein Gleichgewichtskontaktwinkel der Flüssigkeit einstellt (Abb. 2.1).^[41] Dieser Gleichgewichtskontaktwinkel $\theta_{W_{eq}}$ lässt sich mit Hilfe der Young'schen Gleichung berechnen:

$$\cos(\theta_{W_{eq}}) = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (2.6)$$

Berücksichtigt werden dabei die Oberflächenenergien der Grenzflächen von Festkörper zu Gas γ_{SG} , Festkörper zur Flüssigkeit γ_{SL} und Flüssigkeit zum Gas γ_{LG} . Je nach Verhältnis dieser drei Oberflächenenergien kommt es entweder zur Entnetzung der Flüssigkeit vom Substrat ($\theta_{W_{eq}} > 90^\circ$, Abb. 2.1a)) oder zur Benetzung des Substrats ($\theta_{W_{eq}} < 90^\circ$, Abb. 2.1b)). Den unteren Grenzfall, für $\theta_{W_{eq}} \rightarrow 0$ stellt die vollständige Benetzung des Substrats dar (Abb. 2.1c)).

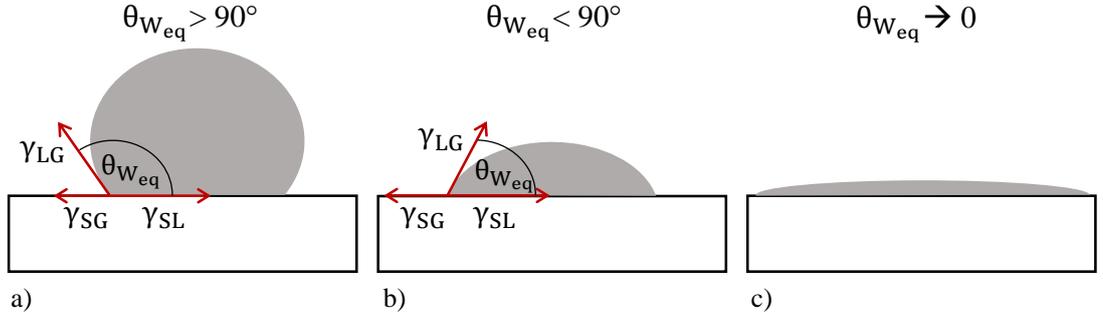


Abb. 2.1: Schematische Darstellung verschiedener Benetzungszustände im thermodynamischen Gleichgewicht mit den Oberflächenenergien γ der Grenzflächen fest/gasförmig (SG), fest/flüssig (SL), flüssig/gasförmig (LG) und dem Gleichgewichtskontaktwinkel $\theta_{W_{eq}}$ (Darstellung verändert nach^[42]). **a)** Entnetzung des Flüssigkeit von Substrat für $\theta_{W_{eq}} > 90^\circ$, **b)** teilweise Benetzung für $\theta_{W_{eq}} < 90^\circ$, **c)** vollständige Benetzung des Substrats für $\theta_{W_{eq}} \rightarrow 0$.

Trifft ein Tropfen auf eine Oberfläche bzw. schmilzt ein Material auf einer Oberfläche, so stellt sich der Gleichgewichtskontaktwinkel nicht instantan ein.^[42] Die Spreitung bzw. das Zusammenziehen des Tropfens bis zum Erreichen des Gleichgewichtskontaktwinkels kann je nach Benetzungsprozess zwischen $\sim 10^{-2}$ s (nicht-reaktive Benetzung)^[43] und $10 - 10^4$ s (reaktive Benetzung)^[44] andauern. Für den Fall von geschmolzenem Si haben Drevet *et al.*^[43] das zeitabhängige Benetzungsverhalten auf einem gesinterten Silizium-Nitrid (SiN) Substrat untersucht. Sie beschreiben einen anfänglichen Kontaktwinkel von $82 \pm 3^\circ$, welcher sich innerhalb von 150 s einem Gleichgewichtswert von $\theta_{W_{eq}} = 49 \pm 3^\circ$ annähert. Für den Fall eines nicht geheizten Systems, kann es bei Abkühlung der Schmelze dazu kommen, dass diese mit einem Nicht-Gleichgewichtskontaktwinkel erstarrt. Die vorangegangenen Simulationsarbeiten von Caninenberg *et al.*^[16,18] zur Lasermodifikation von Si-NP zeigten Schmelzdauern von

maximal einigen 100 ns für den im Nanosekundenbereich gepulsten Laserprozess. Daraus wurde geschlussfolgert, dass sich die Si-Schmelze mit einem Nicht-Gleichgewichtskontaktwinkel verfestigt. Caninenberg *et al.*^[17] nutzten in ihrer CFD Simulation, in Anlehnung an die Ergebnisse von Drevet *et al.*^[43], einen Nicht-Gleichgewichtskontaktwinkel von 90° für die Si-Schmelze.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Hypothese untersucht, ob die vorliegenden hohen Abkühlraten im verwendeten Laserprozess zu einer Erstarrung der Si-Schmelze mit einem Nicht-Gleichgewichtskontaktwinkel führen und der Kontaktwinkel somit durch die verwendete Prozessierungsmethode, d. h. die Nanosekunden-Laserbearbeitung definiert wird und nicht durch die Oberflächenenergie des Substrats, wie im Gleichgewichtsfall. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Kap. 6.2 beschrieben.

Das Fließverhalten einer laserinduzierten Schmelze, im vorliegenden Fall geschmolzenes Silizium in einer Stickstoffatmosphäre (N₂), kann mit Hilfe der Navier-Stokes-Gleichungen für inkompressible Fluide (Gl. 2.7)^[45] beschrieben werden. Die Si-Schmelze kann dabei als inkompressibel angenommen werden,^[46] und die Annahme für N₂ als inkompressibles Fluid ist für geringe Strömungsgeschwindigkeiten unterhalb eines Schwellenwerts von 100 m s⁻¹ ebenfalls zulässig.^[45,47] Dies kann für das vorliegende Modell angenommen werden, da die Strömungsgeschwindigkeit im Wesentlichen durch die Oberflächenspannung verursacht wird und kein äußerer Druckunterschied im System vorhanden ist.

$$\rho_F \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho_F (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} = -\nabla p + \mu_F \nabla^2 \vec{u} + \vec{F}$$

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0$$
(2.7)

Dabei ist ρ_F die Dichte des Fluids, \vec{u} der Geschwindigkeitsvektor, t die Zeit, p der Druck und μ_F die dynamische Viskosität des Fluids. Der Term \vec{F} berücksichtigt mögliche externe Kräfte, die auf und im Fluid pro Volumeneinheit wirken. Dieser Term kann je nach gewählten Randbedingungen z. B. Beiträge der Oberflächenspannung, Gravitation und des Kontaktwinkels beinhalten. Die Beschreibung der verwendeten Kraftterme und ihre Implementierung in das Simulationsmodell sind in der CFD Simulationsbeschreibung in Kap. 6.1 zu finden.

KAPITEL 3

EXPERIMENTELLE GRUNDLAGEN DER LASERMATERIALBEARBEITUNG

Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Grundlagen des genutzten Excimer Lasers (Kap. 3.1), der Si-NP (Kap. 3.2) und des Festkörperelektrolyten LLZO (Kap. 3.3) beschrieben.

3.1 Excimer Laser

In den folgenden Unterkapiteln wird zunächst auf den verwendeten Versuchsaufbau des Excimer Lasers eingegangen (Kap. 3.1.1) und anschließend die Laserparameter, welche für die Simulation benötigt werden beschrieben (Kap. 3.1.2).

3.1.1 Versuchsaufbau

Die Lasermodifikation der Si-NP erfolgt im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe eines Kryptonfluorid (KrF) Excimer Lasers (ATLEX-300 SI KrF, ATL Lasertechnik GmbH, Deutschland). Dieser ist zur gezielten Probenbearbeitung in ein Laser-Gesamtsystem der Firma Lissotschenko Mikrooptik GmbH (LIMO, Deutschland) eingebaut. Der schematische Aufbau des Lasersystems ist in Abb. 3.1a) gezeigt. Auf dem Weg zur Probe wird der Laserstrahl über Umlenkspiegel zunächst auf einen Abschwächer (Metrolux ML 2100 in Kombination mit einer ML 8010 Kontrolleinheit, Metrolux optische Messtechnik GmbH, Deutschland) geleitet. In Abhängigkeit des Anstellwinkels des integrierten dielektrischen Filters zwischen 0° bis 45° kann eine effektive Pulsenergie zwischen 0,07 mJ und 9,14 mJ eingestellt werden (Abb. 3.1b)). Nach dem Abschwächer wird die Laserstrahlung zur Kollimation durch eine Teleskopeinheit geleitet und anschließend durch einen Homogenisierer und eine Fokuslinse zu einem Doppel-Gauß-förmigen Profil geformt (vgl. Abb. 3.3). Dieses besitzt in Bearbeitungsrichtung eine Halbwertsbreite (engl. *full width at half maximum*, FWHM) von 24 μm und senkrecht zur Bearbeitungsrichtung ein Kasten-(Top-Hat)-Profil mit 10 mm Länge. Das Homogenisierungsmodul kann entlang der vertikalen z -Achse verfahren werden um das Strahlprofil für unter-

schiedliche Probendicken exakt fokussieren zu können. Um eine mögliche Oxidation der Si-Schmelze während der Laserbearbeitung zu verhindern, wird die Probe in eine Stickstoff-gespülte ($\sim 10 \text{ l min}^{-1}$) Probenkammer gelegt. Der Deckel der Probenkammer besitzt ein Quarzglasfenster mit einer Antireflexbeschichtung für die Laserwellenlänge, durch welches der Laser in die Probenkammer eindringt und die Probe senkrecht bestrahlt. Die ganze Probenkammer ist auf einem x - y -verfahrbaren Tisch befestigt, sodass gezielt bestimmte Bereiche auf der Probe lasermodifiziert werden können.

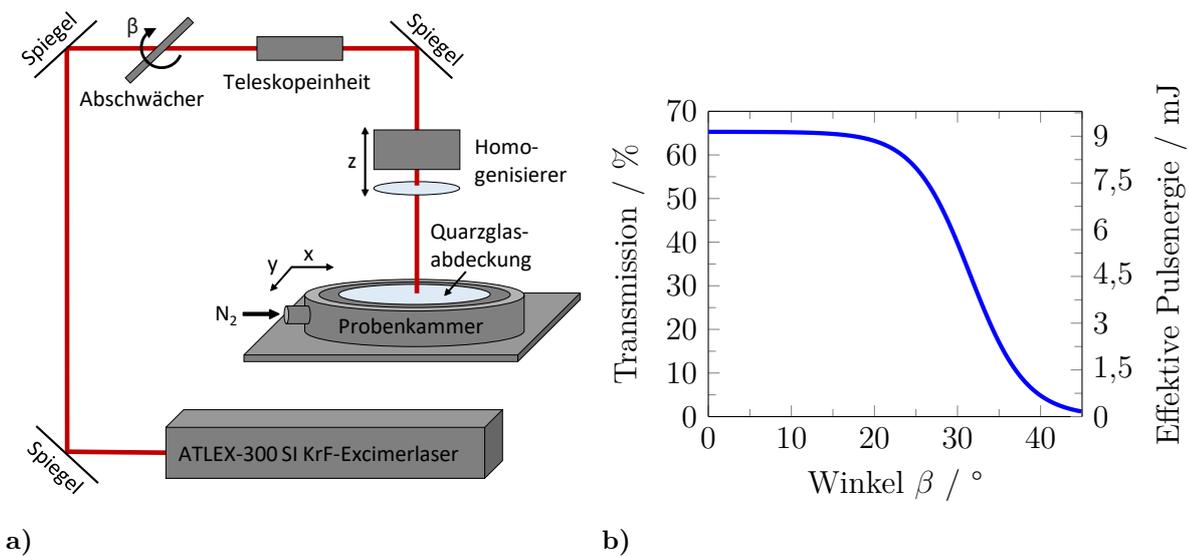


Abb. 3.1: a) Schematischer Aufbau des verwendeten Lasersystems (verändert nach [15]). b) Abhängigkeit der Winkeleinstellung des Abschwächers im Strahlengang auf die Laser-Transmission und die daraus resultierende effektive Pulsenergie bei 14 mJ Primärenergie.

3.1.2 Laserparameter

Die wichtigsten Laserparameter für die Simulation sind die zeitabhängige Laserintensitätsverteilung $I(t)$, die Pulsenergie E_{laser} , die Breite der Laserlinie d_{laser} , sowie die Wellenlänge λ , die Pulsfrequenz f_{puls} , die Laserscangeschwindigkeit v_{scan} .

In die Beschreibung des Energieeintrags der Laserstrahlung in das Material, in Form einer Wärmequelle $\dot{Q}(z, t)$ (vgl. Gl. 2.3), geht der Term $I(t)$, die zeitabhängige Laserintensitätsverteilung mit ein. $I(t)$ beschreibt den zeitlichen Intensitätsverlauf der Laserstrahlung für einen bestimmten Ort x im Laserprofil. Der allgemeine, x -Positionsabhängige Ausdruck der Laserintensität $I(t, x)$ (Gl. 3.1), kann als Faltung der normierten zeitlichen Laserintensität $L_{t, \text{norm}}$ und der normierten räumlichen Laserintensität $L_{s, \text{norm}}$, multipliziert mit dem Verhältnis der Laserpulsenergie E_{laser} (einstellbar) zur

Breite der Laserlinie d_{laser} (hier 1 cm) beschrieben werden:

$$I(x, t) = L_{t,\text{norm}}(t) \cdot L_{s,\text{norm}}(x) \cdot \frac{E_{\text{laser}}}{d_{\text{laser}}} \quad (3.1)$$

Das zeitliche Laserintensitätsprofil (Abb. 3.2) wurde vom Laserhersteller ATL Lasertechnik gemessen und kann in seiner normierten Form mit der folgenden Log-Normalverteilung beschrieben werden:^[16]

$$L_{t,\text{norm}}(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma_t \cdot t} \exp\left(-\frac{\ln\left(\frac{t}{t_c}\right)^2}{2 \cdot \sigma_t^2}\right) \quad (3.2)$$

Hierbei ist $t_c = 7,92 \cdot 10^{-9}$ s der geometrische Mittelwert und $\sigma_t = 0,3701$ die geometrische Standardabweichung der Log-Normalverteilung. Die Pulsdauer beträgt im FWHM 6,2 ns.

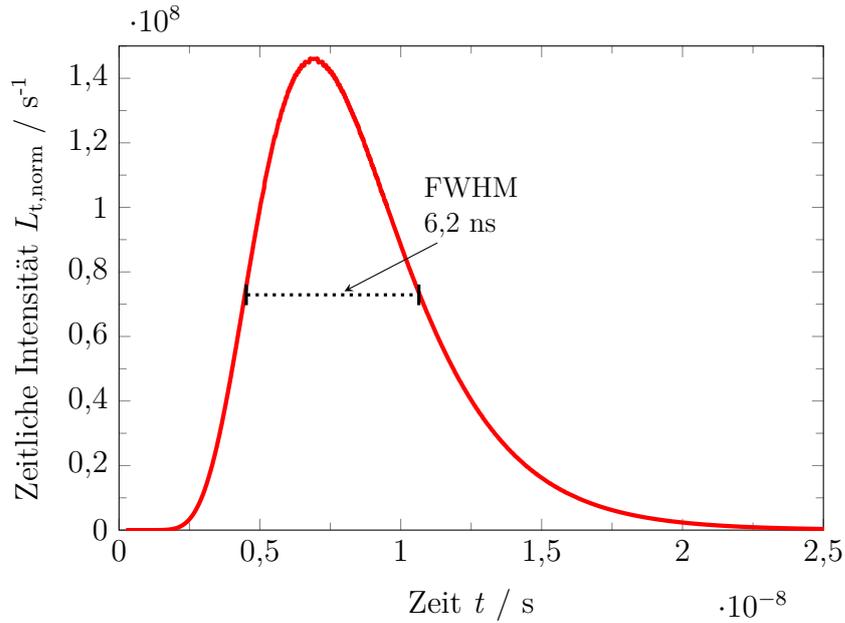


Abb. 3.2: Das zeitliche Laserintensitätsprofil $L_{t,\text{norm}}$ kann in der normierten Form als Log-Normalverteilung (Gl. 3.2) beschrieben werden. Die Pulsdauer beträgt im FWHM 6,2 ns.

Das räumliche Laserintensitätsprofil des verwendeten Lasersystems ergibt sich aus den verwendeten Komponenten zur Strahlformung. Dadurch entsteht eine Doppel-Gaußförmige Laserintensitätsverteilung, welche im Rahmen dieser Arbeit mit einer Strahlprofil-Kamera (Metrolux ML3744OF, Metrolux GmbH, Deutschland) gemessen wurde (Abb. 3.3). Diese kann in ihrer normierten Form $L_{s,\text{norm}}$ als Superposition zweier Gauß-

Funktionen wie folgt beschrieben werden:

$$L_{s,\text{norm}}(x) = \frac{A_1}{\sigma_{s1} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \exp\left(-2\left(\frac{x - \mu_1}{\sigma_{s1}}\right)^2\right) + \frac{A_2}{\sigma_{s2} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \exp\left(-2\left(\frac{x - \mu_2}{\sigma_{s2}}\right)^2\right) \quad (3.3)$$

Dabei sind $A_1 = 0,634$ und $A_2 = 0,366$ die normierten Flächen, $\mu_1 = 35,75 \mu\text{m}$ und $\mu_2 = 70,55 \mu\text{m}$ die Mittelwerte und $\sigma_{s1} = 18,97 \mu\text{m}$ und $\sigma_{s2} = 25,65 \mu\text{m}$ die Standardabweichungen der beiden Gauß-förmigen Peaks. Die Breite des fokussierten Laserspots beträgt im FWHM des Hauptpeaks $24,05 \mu\text{m}$. In dieser Arbeit wird bei einem Laserscan die Verfahrrichtung so gewählt, dass der Hauptpeak vorne ist und dieser somit jede Stelle auf der Probe zuerst trifft.

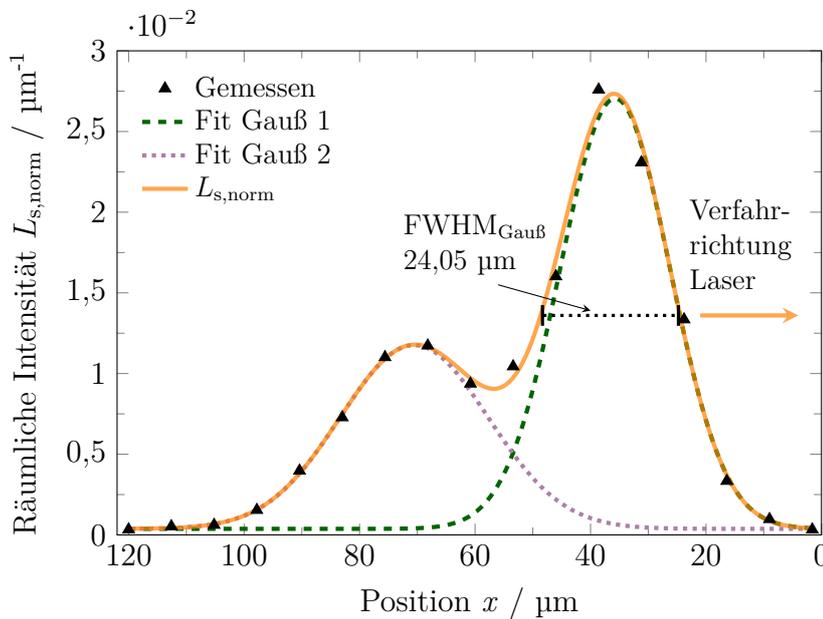


Abb. 3.3: Das gemessene räumliche Laserintensitätsprofil (\blacktriangle) kann in der normierten Form $L_{s,\text{norm}}$ als Superposition zweier Gaußfunktionen (Gl. 3.3) beschrieben werden. Die Laserspotbreite beträgt auf halber Höhe des Hauptpeaks $\text{FWHM}_{\text{Gauß}} = 24,05 \mu\text{m}$. Bei einem Laserscan trifft der Hauptpeak die Probe zuerst.

Die Wellenlänge des verwendeten KrF-Excimerlaser beträgt $\lambda = 248 \text{ nm}$. Die primäre Pulsenergie des Lasers kann zwischen 6 mJ und 14 mJ variiert werden. Die effektive Pulsenergie E_{laser} die bei der Probe ankommt, wird über die Winkeleinstellung (β) des Abschwächers im Strahlgang eingestellt (vgl. Abb 3.1) und kann dadurch bei der maximalen Primärenergie des Excimer Lasers von 14 mJ zwischen $E_{\text{laser}} = 0,17 \text{ mJ}$ ($\beta = 44,9^\circ$) und $9,1 \text{ mJ}$ ($\beta = 0^\circ$) variiert werden.

Zur Berechnung der resultierenden Laserenergiedichte E_{dichte} , wird die effektive Puls-

energie E_{laser} mit der Fläche des Laserspots im Fokus normiert (Gl. 3.4). Als Fläche des Laserspots wird dafür die Breite des Hauptpeaks im räumlichen Laserintensitätsprofil, welcher die Probe zuerst trifft, ($\text{FWHM}_{\text{Gauß}} = 24,05 \text{ } \mu\text{m}$, vgl. Abb 3.3) und die Länge der Laserlinie ($d_{\text{laser}} = 1 \text{ cm}$) berücksichtigt. Aufgrund der deutlich geringeren Laserintensität des Nebenpeaks im räumlichen Laserintensitätsprofil (vgl. Abb 3.3), wird dieser nicht mit in die Berechnung der Fläche des Laserspots einbezogen. Dadurch ergibt sich eine einstellbare Laserenergiedichte von $E_{\text{dichte}} = 0,07 - 3,78 \text{ J cm}^{-2}$.

$$E_{\text{dichte}} = \frac{E_{\text{laser}}}{d_{\text{laser}} \cdot \text{FWHM}_{\text{Gauß}}} \quad (3.4)$$

Die maximale lokale Laserintensität (I_{max}) bei einer bestimmten Energiedichte kann unter Beachtung der Maxima der zeitlichen (bei t_{max}) und räumlichen Intensitätsverteilung (bei x_{max} des Hauptpeaks) und durch Einsetzen von Gl. 3.4 in Gl. 3.1 berechnet werden:

$$I_{\text{max}} = L_{t,\text{norm}}(t_{\text{max}}) \cdot L_{s,\text{norm}}(x_{\text{max}}) \cdot E_{\text{dichte}} \cdot \text{FWHM}_{\text{Gauß}} \quad (3.5)$$

Das zeitliche Laserintensitätsprofil hat sein Maximum nach $t_{\text{max}} = 6,9 \text{ ns}$ mit einem Wert von $L_{t,\text{norm}}(6,9 \text{ ns}) = 1,46 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. Die räumliche Laserintensitätsverteilung zeigt ihr Maximum bei einer Position von $x_{\text{max}} = 36,0 \text{ } \mu\text{m}$ mit einem Wert von $L_{s,\text{norm}}(36,0 \text{ } \mu\text{m}) = 2,70 \cdot 10^{-2} \text{ } \mu\text{m}^{-1}$. Werden diese Werte in Gl. 3.5 eingesetzt ergibt sich der folgende Ausdruck für die Berechnung der maximalen Laserintensität I_{max} in der Einheit $\text{W } \mu\text{m}^{-2}$ bei einer bestimmten Laserenergiedichte E_{dichte} :

$$I_{\text{max}} [\text{W } \mu\text{m}^{-2}] = 1,46 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \cdot 2,70 \cdot 10^{-2} \text{ } \mu\text{m}^{-1} \cdot E_{\text{dichte}} [\text{J cm}^{-2}] \cdot 10^{-8} \frac{\text{cm}^{-2}}{\mu\text{m}^{-2}} \cdot 24,05 \text{ } \mu\text{m} \quad (3.6)$$

Für die Berechnung der lokalen Laserintensität (I_{lok}) bei einer bestimmten Position x im räumlichen Laserprofil, muss dann der jeweilige Wert von $L_{s,\text{norm}}(x)$ bei dieser Position x anstatt von $L_{s,\text{norm}}(x_{\text{max}})$ eingesetzt werden:

$$I_{\text{lok}}(x) = L_{t,\text{norm}}(t_{\text{max}}) \cdot L_{s,\text{norm}}(x) \cdot E_{\text{dichte}} \cdot \text{FWHM}_{\text{Gauß}} \quad (3.7)$$

Die Pulsfrequenz des Lasers ist zwischen 10 Hz und 300 Hz frei wählbar. Zusammen mit der Laserscangeschwindigkeit kann dadurch der örtliche Abstand ($\Delta x = v_{\text{scan}}/f_{\text{puls}}$) der Laserpulse variiert werden. Die Laserscangeschwindigkeit kann prinzipiell im Lasersystem variiert werden, wurde für diese Arbeit jedoch konstant bei $v_{\text{scan}} = 9,3 \text{ mm min}^{-1}$ gehalten. Zur Bestimmung der minimal benötigten Pulsfrequenz für eine homogene Laserbestrahlung wurde die Pulsfrequenz zwischen $f_{\text{puls}} = 10 - 100 \text{ Hz}$ variiert.

Durch den Vergleich der entstehenden Si μ -Konen bei unterschiedlichen Pulsfrequenzen lässt sich die minimale Pulsfrequenz, bei welcher sich gerade noch eine homogene Si μ -Konenverteilung einstellt, ermitteln (Abb. 3.4). Ist der Abstand zwischen zwei Laserpulsen Δx zu groß, wird nicht jede Stelle auf der Probe mit der gleichen kumulierten Laserintensität bestrahlt und es kommt zu Inhomogenitäten in der generierten Si μ -Struktur. Für niedrige Pulsfrequenzen ($f_{\text{puls}} = 10 - 30$ Hz) lassen sich streifenförmige Ansammlungen von Si μ -Konen erkennen (Abb. 3.4a-c)). Der Abstand der Streifen entspricht dabei der zurückgelegten Strecke des Laserprofils zwischen den Pulsen Δx und er verringert sich dementsprechend mit steigender Pulsfrequenz. Für 40 Hz können die einzelnen Streifen nicht mehr differenziert werden, jedoch sind in unregelmäßigen Abständen noch Inhomogenitäten erkennbar (Abb. 3.4d)).

Für 50 Hz und 100 Hz ergibt sich eine vergleichbare homogene Si μ -Konenverteilung (Abb. 3.4e) und f)). Für zu hohe Pulsfrequenzen, sprich sehr kleinen Δx , wird die Probe mit einer nicht benötigten hohen kumulierten Laserenergie bestrahlt. Durch Auswahl der kleinstmöglichen Pulsfrequenz für eine homogene Bestrahlung, kann die Gesamtanzahl an Laserpulsen, die die Probe treffen, reduziert werden. Dadurch wird zum einen

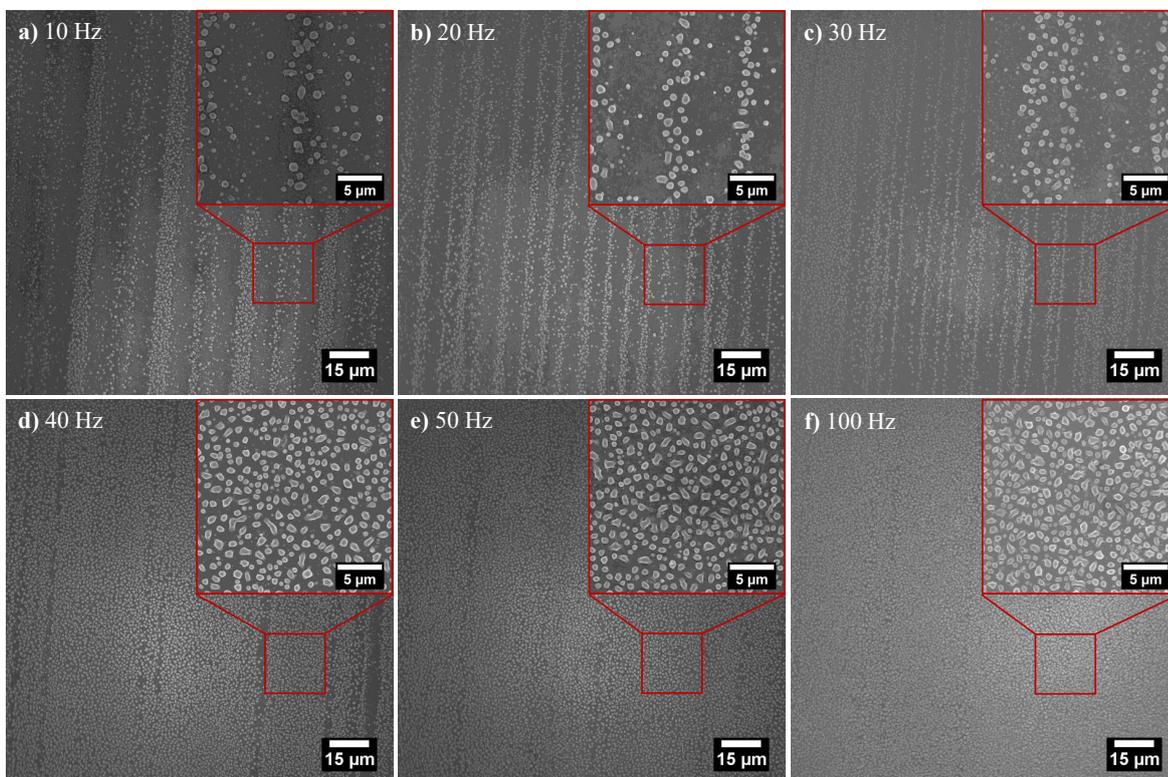


Abb. 3.4: REM Aufnahmen von lasermodifizierten ($E_{\text{dichte}} = 2.08 \text{ J cm}^{-2}$) Si-NP Schichten auf W/Ti beschichteten Glassubstraten für unterschiedliche Pulsfrequenzen: **a)** 10 Hz, **b)** 20 Hz, **c)** 30 Hz, **d)** 40 Hz, **e)** 50 Hz, **f)** 100 Hz.

die thermische Belastung des verwendeten Substrats verringert und zum anderen der Verbrauch des Lasergases durch verlangsamte chemische Reaktionen und Zersetzung der Halogen-Komponente (F_2) gesenkt.^[48,49] Dies führt zu einer Verlängerung der Austauschzyklen des Lasergases und somit zu einer Reduzierung der Betriebskosten der Lasermodifikation.^[50] Für die weiteren Laserexperimente wird daher eine Pulsfrequenz von 50 Hz verwendet.

Bei einer Pulsfrequenz von 50 Hz ist der zeitliche Abstand zwischen zwei Pulsen $\Delta t = 20$ ms. In dieser Zeit bewegt sich der Laser bei einer Scangeschwindigkeit von $v_{\text{scan}} = 9,3 \text{ mm min}^{-1}$ um $\Delta x = 3,1 \text{ }\mu\text{m}$ nach vorne. Bei einer Gesamtbreite des Laserprofils von ca. $90 \text{ }\mu\text{m}$, wird jeder Punkt auf der Probe von insgesamt 29 Laserpulsen mit unterschiedlicher lokaler Laserintensität (I_{lok} , Gl. 3.7) getroffen (Abb. 3.5).

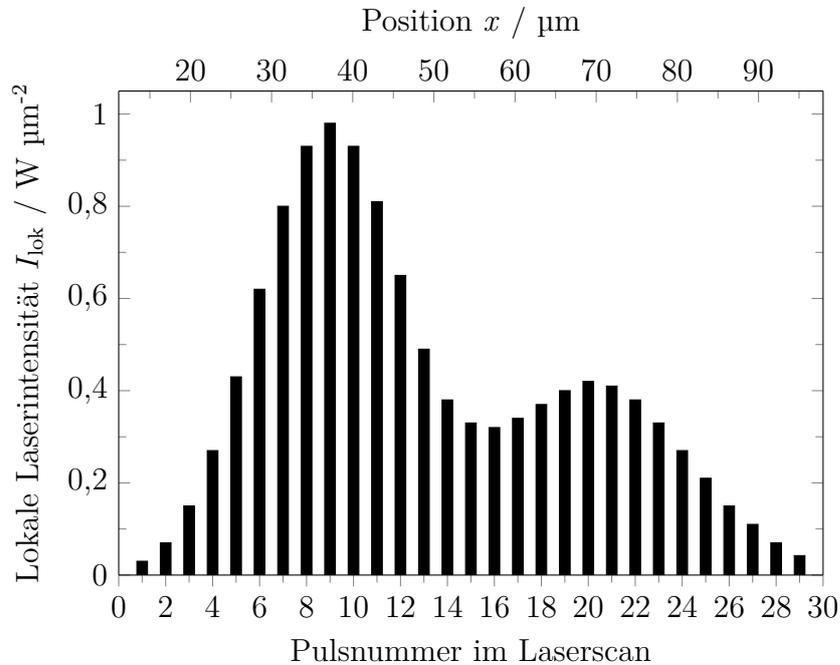


Abb. 3.5: Lokale Intensität I_{lok} der einzelnen Laserpulse eines Laserscans für einen festen Punkt auf der Probe, gezeigt für eine Scangeschwindigkeit von $v_{\text{scan}} = 9,3 \text{ mm min}^{-1}$, eine Pulsfrequenz von $f_{\text{puls}} = 50 \text{ Hz}$ und eine Laserenergiedichte von $E_{\text{dichte}} = 1,04 \text{ J cm}^{-2}$.

3.2 Silizium-Nanopartikel

In den folgenden Unterkapiteln wird auf die Synthese der verwendeten Silizium-Nanopartikel (Si-NP) eingegangen (Kap. 3.2.1) und deren Prozessierung auf metallisierten Substraten zur Probenherstellung für die Laserexperimente beschrieben (Kap. 3.2.2).

3.2.1 Synthese

Bei den verwendeten Si-NP in dieser Arbeit handelte es sich um Bor-dotierte Si-NP die mittels chemischer Gasphasensynthese in einem Heißwandreaktor (HWR) am Institut für Energie und Umwelttechnik (IUTA) e.V. hergestellt wurden. Für die Synthese wurden die gasförmigen Präkursoren Monosilan (SiH_4) und Diboran (B_2H_6) zusammen mit den Schleiergasen Wasserstoff (H_2) und Stickstoff (N_2) in den HWR geleitet, wo sie bei einem Druck von 150 - 1000 mbar und Temperaturen von 800 - 1000°C thermisch zersetzt wurden.^[51,52] Durch Variation des Verhältnisses der beiden gasförmigen Präkursoren kann die Dotierstoffkonzentration eingestellt werden. Im HWR entsteht durch thermische Zersetzung der gasförmigen Präkursoren ein übersättigter Dampf, aus dem sich zunächst durch homogene Nukleation stabile Cluster bilden. Durch Koagulation der Cluster entstehen Partikel, die wiederum über Koaleszenz zu größeren Primärpartikeln anwachsen können. Bei ausreichend hoher Aufenthaltszeit im HWR können diese Primärpartikeln miteinander versintern, sodass harte und weiche Agglomerate entstehen.^[51] Die verwendeten Si-NP lagen in Form versinterter Agglomerate vor, welche aus polykristallinen Primärpartikeln kleiner 100 nm bestehen.^[52] Die verwendeten Si-NP für die Experimente in dieser Arbeit weisen eine Bor-Konzentration von $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ auf.

3.2.2 Prozessierung von Silizium-Nanopartikeln auf metallisierten Substraten

Zur besseren Prozessierbarkeit der Si-NP werden diese zunächst in Ethanol dispergiert und können danach mittels Flüssigphasen-Depositionstechniken, wie z. B. Tintenstrahldrucken und Rotations- oder Sprühbeschichtung auf Substraten abgeschieden werden. Die verwendeten Prozessparameter zur Dispergierung und Deposition sind im folgenden Abschnitt „*Flüssigphasenprozessierung von Silizium-Nanopartikeln*“ beschrieben.

Zur Validierung der Simulationsergebnisse, wurden Si-NP auf metallisierten Glassubstraten als Modellsystem gewählt. Einen konkreten Anwendungsfall dieses Modellsystems wurde in vorangegangenen Arbeiten von L. Kühnel entwickelt und in mehreren Veröffentlichungen von Kühnel *et al.*^[13-15] berichtet. Die laserinduzierten Si μ -Konen werden dabei als Teil einer Schottky-Diode für Hochfrequenzanwendungen genutzt. Der dort entwickelte Probenaufbau dient als Orientierung für die vorliegende Arbeit und wird im Abschnitt „*Prozessierung auf Glassubstraten*“ beschrieben.

Im Rahmen der durchgeführten simulationsgestützten Optimierung des Laserprozesses

zur Minimierung der thermischen Substratbeeinflussung, wurde als erstes Machbarkeits-Experiment die Laserbearbeitung von Si-NP auf flexiblen metallisierten Polymer substraten gezeigt. Die Prozessparameter zur Herstellung dieser flexiblen Proben sind im Abschnitt „*Prozessierung auf Polymer substraten*“ beschrieben.

Flüssigphasenprozessierung von Silizium-Nanopartikeln

Das Aufbrechen der in der Synthese entstandenen harten Si-NP Agglomerate erfolgt in Ethanol dispergiert in einer Kugelmühle mit Mahlperlen aus Yttrium-stabilisierten Zirkoniumoxid (Durchmesser 100 μm). Vor Verwendung der gemahlene Dispersion wurde diese jeweils für 20 min im Ultraschallbad redispergiert. Dadurch werden die Si-NP in Ethanol elektrostatisch stabilisiert.^[13] Die Si-NP Dispersion wurde anschließend durch einen Glasfaser-Filter (Porengröße 0,7 μm) gefiltert und mittels Rotationsbeschichtung (engl. *spin coating*) mit einem SPIN150 (SPS Europe GmbH, Deutschland) auf die Substrate aufgetragen. Die verwendeten Prozessparameter für die Rotationsbeschichtung der Si-NP Dispersionen sind in Tab. 3.1 gezeigt.

Die Massenkonzentration der Si-NP Dispersion kann durch Hinzufügen oder Verdampfen von Ethanol eingestellt und entsprechend der benötigten Schichtdicke angepasst werden. Eine ~ 320 nm dicke Si-NP Schicht konnte durch einmaliges Aufschleudern einer Si-NP Dispersion mit einer Massenkonzentration von 10 gew% hergestellt werden. Dickere Si-NP Schichten (< 1 μm) wurden im Rahmen dieser Arbeit durch mehrfaches Aufschleudern erzielt. Durch ein erneutes Aufschleudern einer Dispersion mit 5 gew% Si-NP auf die 320 nm dicke Si-NP Schicht wurde eine Schichtdicke von ~ 590 nm erreicht, während das doppelte Aufschleudern der Dispersion mit 10 gew% zu einer ~ 730 nm dicken Partikelschicht führte. Die Porosität der aufgeschleuderten Si-NP Schichten beträgt 60 - 70%.^[53]

Tab. 3.1: Zusammenfassung der Prozessparameter für die Rotationsbeschichtung von Si-NP Dispersionen.

Drehzahl / rpm	Beschleunigung / rmp s^{-1}	Dauer / s
6000	6000	30

Prozessierung auf Glassubstraten

Die Versuche zur Laserbearbeitung von Si-NP fanden auf metallisierten Quarzglassubstraten (15×15 mm) statt. Die Glassubstrate wurden zunächst gereinigt und anschließend in einer Sputter-Clusteranlage (Aurion Anlagentechnik GmbH, Deutschland) metallisiert. Die einzelnen Prozessschritte der Substratreinigung können Tab. 3.2a) entnommen werden. Als Substratmetallisierung wird eine Schichtkombination aus 120 nm Wolfram (W) auf 1 µm Titan (Ti) gewählt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde darüber hinaus der Kontaktwinkel der Si µ-Konen auf unterschiedlichen Substraten untersucht (vgl. Kap. 6.2). Dafür wurden folgende Substrate mit unterschiedlichen Oberflächenenergien ausgewählt: Silizium-Nitrid (SiN, 0,04 J m⁻²)^[54], Glas (0,065 J m⁻²)^[55] und Aluminium (Al, 1,16 J m⁻²)^[56] auf Glas (Schichtdicke 1 µm). Die Prozessparameter für die Sputter-Materialdeposition von Al, Ti und W nach Kühnel^[15] sind in Tab. 3.2b) aufgeführt.

Tab. 3.2: Zusammenfassung der Prozessparameter für **a)** die Reinigung von Quarzglassubstraten und **b)** die Sputter-Deposition unter Argon-Atmosphäre von Aluminium (Al), sowie Titan (Ti) / Wolfram (W) auf Glassubstraten nach Kühnel.^[15]

a)

Reinigungsschritt	Parameter
Wasserstoffperoxid : Schwefelsäure (1:1)	10 min
Abspülen mit bidestilliertem Wasser	-
Bidestilliertes Wasser + 2 ml Mucosol	10 min, Ultraschallbad, 60°C
Abspülen mit bidestilliertem Wasser	-
Aceton	5 min, Ultraschallbad, 60°C
Isopropanol	5 min, Ultraschallbad, 60°C
Abspülen mit bidestilliertem Wasser	-
Bidestilliertes Wasser	5 min, Ultraschallbad, 60°C
Trocknen mit N ₂	-

b)

Prozess	Druck / hPa	Leistung / W	Gasfluss / mln min ⁻¹
Aluminium (Al)	5,3 · 10 ⁻³	90	30
Titan (Ti)	6,8 · 10 ⁻³	90	230
Wolfram (W)	1,2 · 10 ⁻²	60	40

Prozessierung auf Polymersubstraten

Für ein erstes Machbarkeits-Experiment der Laserbearbeitung von Si-NP auf flexiblen metallisierten Substraten wurden Si-NP auf eine flexible Polymerfolie (Polyethylen-naphthalat, PEN) aufgeschleudert (320 nm) und anschließend lasermodifiziert. Die PEN Folie (Teonex[®] Q51, DuPont Teijin Films, Japan) wurde dafür zunächst zur besseren Handhabung auf ein Glassubstrat laminiert und zur Minimierung des Schrumpfens bei erhöhten Temperaturen temperaturstabilisiert. Dafür wurde die PEN Folie auf Glas stufenweise von 100°C auf 200°C in 25°C Schritten erwärmt und auf jeder Temperaturstufe für 10 min gehalten. Anschließend wurde die temperaturstabilisierte PEN Folie auf Glas metallisiert (120 nm W auf 1 µm Ti), mit Si-NP beschichtet und gelasert. Nach der Prozessierung konnte die PEN Folie nach erneuter Erwärmung auf 100°C vom Glassubstrat vorsichtig abgezogen werden. Die Ergebnisse der Lasermodifizierung der Si-NP Schichten auf metallisierten Glas- und Polymersubstraten sind in den Kap. 5.2.3 - 5.2.5 beschrieben.

3.3 Lithium-Lanthan-Zirkonat

Festkörperbatterien gelten als potenzieller Kandidat für die nächste Generation leistungsfähiger Batterietechnologie, da sie im Vergleich zu herkömmlichen Lithium-Ionen (Li⁺) Batterien, mit flüssigem Elektrolyt, eine höhere Betriebssicherheit, größere Energiedichten und potenziell schnellere Ladezeiten bieten.^[21] Die Forschung in den letzten 15 Jahren hat gezeigt, dass Li-Oxide aus der Mineralklasse der Granate die erforderliche hohe Ionenleitfähigkeit, sowie eine gute chemische Stabilität gegenüber möglicher Elektrodenmaterialien aufweisen.^[21-24] Als ein vielversprechendes Material wurde der Festkörperelektrolyt (engl. *solid state electrolyte*, SSE) mit der Summenformel Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO) aufgrund seiner hohen Li⁺-Leitfähigkeit ($\sigma_{\text{Li}^+} > 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) bei Raumtemperatur (RT) und seiner Stabilität in Verbindung mit Li-Metallanoden eingehend untersucht.^[21]

Für LLZO sind in der Literatur zwei Kristallphasen beschrieben, eine kubische Phase, die in der Raumgruppe $Ia\bar{3}d$ kristallisiert, und eine tetragonale Phase mit der Raumgruppe $I4_1/acd$.^[21,57,58] Während die tetragonale Phase eine hochgradig geordnete Anordnung der Li⁺ im Kristallgitter aufweist, bewirkt eine verzernte Anordnung der Li⁺ in der kubischen Kristallphase eine um zwei Größenordnungen höhere Li⁺-Leitfähigkeit.^[21,57,58] Die tetragonale Phase, welche bei RT und Atmosphärendruck die thermodynamisch stabile Phase ist, weist im Temperaturbereich von 373 - 423 K

einen Phasenübergang zur kubischen Kristallphase auf.^[57,59,60] Durch die Dotierung von LLZO mit Elementen wie Al,^[57,61,62] Ga,^[61,63] Ta^[61,64–66] oder Nb^[67] kann die kubische Kristallphase auch bei Raumtemperatur nach dem Sintern bei hohen Temperaturen ($T > 1273$ K) stabilisiert werden.

Die Dotierung mit solchen mehrwertigen Kationen führt zu einer Verringerung des Li-Gehalts, da zur Wiederherstellung der elektrischen Neutralität Li-Leerstellen gebildet werden. Die Substitutionskationen können sich entweder auf Li-Plätzen befinden, z. B. $M = \text{Al}$ oder Ga ($\text{Li}_{7-3x}\text{M}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$), wodurch zwei Li-Leerstellen pro Substitution entstehen, oder auf den Zr-Plätzen, z. B. $M = \text{Ta}$ oder Nb ($\text{Li}_{7-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{12}$), wodurch eine Leerstelle für jede Substitution gebildet wird. Die kritische Menge an Li-Leerstellen in Kristallgitter zur Stabilisierung der kubischen Phase bei RT, wurde experimentell auf 0,2 - 0,6 Mol pro LLZO-Formeleinheit bestimmt.^[61,64,68,69]

Für hohe Li^+ -Leitfähigkeiten ist neben der benötigten kubischen Kristallphase auch eine dichte Mikrostruktur erforderlich, wodurch der Korngrenzenwiderstand reduziert wird.^[70] Um hochdichte Materialien zu erhalten, sind in der Literatur verschiedene Herstellungsmethoden beschrieben, wie z. B. das Langzeitsintern bei hohen Temperaturen von isostatisch kaltgepressten Pellets,^[21,57] Heißpressen,^[61,63] oder die Verwendung von Sinterhilfsmitteln.^[71,72] Bei all diesen Methoden ist jedoch darauf zu achten, dass das thermische Budget von LLZO nicht überschritten wird, da dies zu Li-Verlusten und schließlich zur Zersetzung der kubischen LLZO-Phase führen würde.^[73,74]

Obwohl LLZO als Festelektrolyt im letzten Jahrzehnt viel wissenschaftliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat, sind seine thermischen Materialparameter wie Wärmeleitfähigkeit und spezifische Wärmekapazität oft unbekannt. Die Kenntnis dieser Parameter kann zu einem besseren Verständnis thermischer Prozesse in LLZO führen, insbesondere im Hinblick auf Computersimulationen solcher thermischen Behandlungen^[75] oder der Wärmeverteilungen in Batteriezellen,^[76] wo sie entscheidende Eingangsparameter darstellen. Zur Durchführung der Simulationen in dieser Arbeit wurden die Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärmekapazität und die Zersetzungstemperatur von LLZO zunächst experimentell bestimmt (vgl. Kap. 5.3.2). In den folgenden Unterkapiteln wird zunächst auf die Synthese und Handhabung von LLZO eingegangen (Kap. 3.3.1) und anschließend die Prozessierung von Si-NP auf LLZO Substraten beschrieben (Kap. 3.3.2).

3.3.1 Synthese und Handhabung

Der in dieser Arbeit verwendete Festkörperelektrolyt LLZO wurde von den Projektpartnern des Forschungszentrums Jülichs am Institut für Energie- und Klimaforschung, Bereich für Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1) bereitgestellt. Die Synthese wurde in einem mehrstufigen Festkörperreaktionsverfahren durchgeführt wie von Tsai *et al.* für Tantal-(Ta)-substituiertes LLZO^[77] und Aluminium-(Al)-substituiertes LLZO^[78] beschrieben. Die Ausgangsmaterialien LiOH, La₂O₃, ZrO₂ und mögliche Substitutionsstoffe wie Ta₂O₅ oder Al₂O₃ werden dazu zusammen mit Mahlkugeln in eine Vibrations-Mikromühle gegeben und für eine Stunde gemischt. Im Anschluss wird das Pulver zu Pellets gepresst und in zwei Stufen bei 850°C und 1000°C für je 20 h in einem Aluminiumoxid-Tiegel kalziniert. Dadurch kann es zur Aufnahme geringer Mengen Al ins LLZO kommen. Der abschließende Sintervorgang findet bei 1175°C für vier Stunden unter Luftkontakt statt. Die gesinterten Pellets werden mit Hilfe einer Diamantsäge in 0,65 - 1 mm dicke Pellets geschnitten.

Aufgrund der hohen Reaktivität von LLZO bildet sich schon bei kurzem Luftkontakt eine Lithium-Carbonat-Schicht (Li₂CO₃) auf der Oberfläche.^[79] Diese musste vor der Nutzung der LLZO-Pellets zur Materialcharakterisierung oder als Substrat für die Si-NP Beschichtung entfernt werden. Dafür wurde die Pelletoberfläche mit einem Schleifpapier (Körnung 4000) poliert und das Pellet anschließend unter Ar-Atmosphäre für 90 min bei 850°C ausgeheizt. Bei der weiteren Handhabung der LLZO Pellets wird darauf geachtet den Luftkontakt zu vermeiden oder auf ein Minimum zu reduzieren.

3.3.2 Prozessierung von Silizium-Nanopartikeln auf Lithium-Lanthan-Zirkonat

Zur Abschätzung der benötigten Si-NP Beladung (engl. *loading*) für eine Festkörperelektrolyt-Vollzelle wurde zusammen mit den Projektpartnern des Forschungszentrums Jülich (FZJ) die Annahme getroffen, dass die Kapazität der Anode größer oder gleich der Kapazität der im Projekt verwendeten Mischkathode (MK) aus Lithium-Cobalt-Oxid (LCO) und LLZO (im Verhältnis von 1:1) sein sollte ($C_{An} \geq C_{MK}$). Die Idee dahinter ist, dass das Anodenmaterial nicht vollständig geladen wird, sodass die resultierende Volumenausdehnung der Si-NP auf ein Minimum beschränkt werden kann. Laut den Angaben des FZJ ergibt sich für eine realisierbare MK-Schicht von ca. 25 µm Dicke, eine Flächenkapazität von $C_{MK} = 0,88 \text{ mAh cm}^{-2}$. Die benötigte Si-NP Beladung Z_{Si-NP} kann als Quotient der benötigten Flächenkapazität der Anode C_{An} und

der gravimetrischen Kapazität des Anodenmaterials $C_{g,An}$ berechnet werden (Gl. 3.8). Als untere Abschätzung der Beladung werden die Flächenkapazitäten der Anoden- und MK-Seite gleichgesetzt ($C_{An} = C_{MK} = 0,88 \text{ mAh cm}^{-2}$).

$$Z_{Si-NP} = \frac{C_{An}}{C_{g,An}} \quad (3.8)$$

Als Abschätzung der gravimetrischen Kapazität wird ein Wert von 2800 mAh g^{-1} angenommen, welcher von Ohta *et al.*^[80] als reversible gravimetrische Kapazität einer vergleichbaren nanopartikuläre Si-Anodenschicht berichtet wird. Daraus ergibt sich eine minimal benötigte Si-NP Beladung von $Z_{Si-NP} = 0,31 \text{ mg cm}^{-2}$.

Die Si-NP wurden, wie zuvor in Kap. 3.2.2 beschrieben, zur besseren Prozessierbarkeit in Ethanol (EtOH) dispergiert. Als Abscheidemethode wurde die Ultraschall-Sprühbeschichtung (engl. *ultrasonic spray coating*) unter Verwendung eines UC320 Ultraschall-Beschichtungssystem (Siansonic Technology Co., China) gewählt, da mit dieser Depositionstechnik beliebig dicke Partikelschichten hergestellt werden können. Bei dieser Beschichtungstechnik wird eine Si-NP Dispersion mit einer Massenkonzentration von 1 gew% durch eine Ultraschalldüse zerstäubt und von einem Gasstrom in Richtung des Substrats geleitet, welches auf einem beheizten Proben Tisch (maximal bis 150°C möglich) liegt. Als Ultraschalldüse wurde eine ConeMist Düse (D12, Siansonic Technology Co., China) verwendet, welche einen kegelförmigen Tröpfchenstrahl erzeugt. Die Ultraschalldüse kann in dem verwendeten System entlang der x, y, z -Richtung verfahren werden. Zur Beschichtung fährt die Ultraschalldüse mit konstantem Abstand (30 mm) mehrfach über die Probe, sodass sich die Si-NP Schichtdicke sukzessive erhöht. Bei der verwendeten Substratgröße (max. 12 mm) ist die Breite des Tröpfchenstrahls ausreichend, dass auch die x -Position konstant gehalten werden kann und die Ultraschalldüse nur entlang der y -Achse verfährt. Alle weiteren Beschichtungsparameter sind in Tab. 3.3 zusammengefasst.

Mit den in Tab. 3.3 aufgeführten Beschichtungsparametern wurden für die angestrebte Si-NP Beladung ($Z_{Si-NP} = 0,31 \text{ mg cm}^{-2}$) insgesamt 60 Überfahrten der Ultraschalldüse über die Probe benötigt. Aufgrund der zufallsbasierten Deposition der Si-NP während der Ultraschallsprühbeschichtung können gewisse Schwankungen in der Schichtdicke auftreten. Für die abgeschiedene Si-NP Dickschicht wurde eine mittlere Schichtdicke von $3,2 \text{ }\mu\text{m}$ aus rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen des Probenquerschnitts bestimmt (Abb. 3.6).

Tab. 3.3: Zusammenfassung der Prozessparameter für die Sprühbeschichtung von Si-NP Dispersionen.

Prozessparameter	Wert
Massenkonzentration Si-NP Dispersion / gew%	1
Temperatur Probenstisch / °C	80
Abstand Düse zur Probe / mm	30
Förderrate Dispersion / ml min ⁻¹	1
Verfahrensgeschwindigkeit <i>y</i> -Achse / mm s ⁻¹	60
Ultraschalleistung / W	0,5
Ultraschallfrequenz / Hz	120

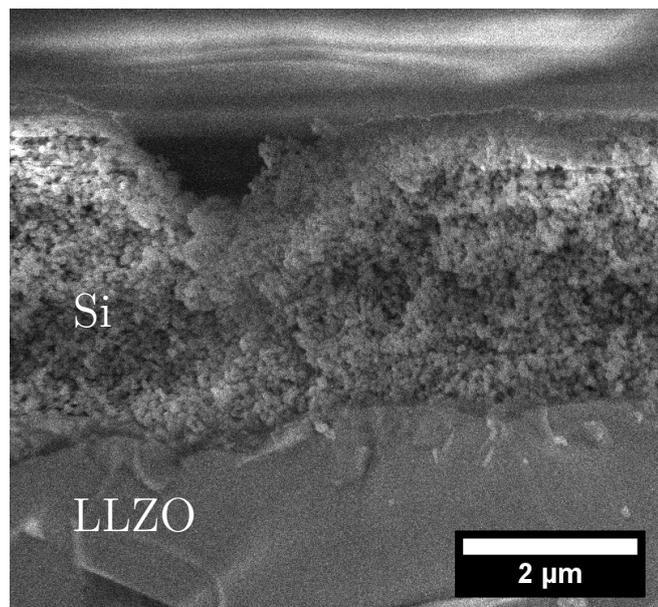


Abb. 3.6: Rasterelektronenmikroskopische Querschnittsaufnahme der aufgesprühten Si-NP Dickschicht zur Schichtdickenabschätzung.

In diesem Kapitel werden die folgenden Mess- und Analysemethoden beschrieben, welche im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung der Materialien genutzt wurden: Rasterelektronenmikroskopie (Kap. 4.1), Raman Spektroskopie (Kap. 4.2), Röntgendiffraktometrie (Kap. 4.3), Dichtebestimmung (Kap. 4.4) Laser Flash Analyse (Kap. 4.5), Simultane thermische Analyse (Kap. 4.6) und UV-Vis Spektroskopie (Kap. 4.7).

4.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist ein bildgebendes Verfahren bei dem hoch energetische Elektronen auf die Probenoberfläche beschleunigt werden und rückgestreute Elektronen zur Visualisierung der Oberfläche genutzt werden.^[81] Mit dieser Technik können Vergrößerungen bis zu $10^6\times$ erreicht werden.^[81] Im Rahmen dieser Arbeit wurden REM-Aufnahmen zur Bewertung der Si-NP und der laser-generierten Si μ -Strukturen, sowie zur Bestimmung der Korngröße der LLZO-Proben verwendet. Die Messungen wurden im Fachbereich für Nanostrukturtechnik (NST) der Universität Duisburg-Essen (UDE) mit einem JSM 7500F SEM (JEOL Ltd., Japan) bei 5 kV Beschleunigungsspannung und 10 μ A Emissionsstrom durchgeführt. In den folgenden Unterkapiteln wird die Auswertung der REM-Bilder von Si μ -Konen mit Hilfe der Bildanalyse Software ImageJ (Version 1.52a) und die Vorbereitung der LLZO-Proben zur Korngrößenbestimmung beschrieben.

4.1.1 Bildanalyse Silizium μ -Konen

Die Analyse der laser-generierten Si μ -Konen findet anhand von Querschnitts- und Aufsicht-REM-Aufnahmen statt. Im Folgenden wird die Auswerteprozedur zur Bestimmung der Anzahldichte und Durchmesser- und Durchmesser-Verteilung der Si μ -Konen mit ImageJ beschrieben und exemplarisch für Si μ -Konen, die mit einer Energiedichte von $1,25 \text{ J cm}^{-2}$ generiert wurden, gezeigt.

Die originalen REM-Aufnahmen ($5000\times$ Vergrößerung) der Aufsicht von Si μ -Konen auf einem Wolframsubstrat (Abb. 4.1a)) werden zunächst von einem Graufstufen-

bild in ein binäres Schwarz-Weiß-Bild übertragen. Dazu wird eine Grauwertschwelle (engl. *gray value threshold*) definiert und die ImageJ-Funktion „*make binary*“ angewendet (Abb. 4.1b)).^[82,83] Da die Si μ -Konen auf den REM-Bildern helle Rändern und ein dunkles Zentrum aufweisen, erscheinen sie im binären Bild als leere kreisförmige Strukturen. Die Funktion „*fill hohles*“ kann dazu verwendet werden, um alle leeren Zentren geschlossener kreisförmiger Strukturen zu schwärzen (Abb. 4.1c)). Da einige Si μ -Konen nicht als komplett geschlossene schwarze Kreise erscheinen (wie beispielhaft in Abb. 4.1c) rot eingekreist) müssen diese manuell mit dem Pinsel (engl. *paintbrush tool*) in ImageJ geschlossen werden. Durch erneutes Anwenden der ImageJ-Funktion „*fill hohles*“ sind nun alle Si μ -Konen geschwärzt (Abb. 4.1d)). Zwischen den Si μ -Konen sind teilweise noch kleine Restmerkmale von der Oberflächenrauigkeit der W-Metallisierung zu erkennen (wie beispielhaft in Abb. 4.1d) grün eingekreist). Diese kleinen schwarzen Bereiche können durch die ImageJ-Funktion „*erode*“ entfernt werden, welche die äußersten Pixel aller schwarzen Objektkanten löscht (Abb. 4.1e)). Damit die geschwärzten Si μ -Konen zur korrekten Auswertung ihre ursprüngliche Größe zurückerhalten, wird durch Anwenden der ImageJ-Funktion „*dilate*“ wiederum eine Pixelreihe zu den äußeren Objektkanten hinzugefügt (Abb. 4.1f)).^[83]

Die Anzahl und Größe der geschwärzten Si μ -Konen kann mit der ImageJ-Funktion „*analyze particles*“ bestimmt werden (Abb. 4.2a)). Dafür wird eine Mindestgröße von $0,07 \mu\text{m}^2$ und eine minimale Rundheit (engl. *circularity*) der Strukturen von 0,2 gewählt, um alle verbleibenden Merkmale aus dem Hintergrund von der Analyse auszuschließen. Die sich ergebenden Durchmesser der Si μ -Konen werden in Größenklassen eingeteilt und als Histogramm dargestellt und werden mit einer Log-Normalverteilung angepasst (Abb. 4.2b)). Die log-normale Anpassungsfunktion kann mit der folgenden Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{dN}{d(\ln(D))} = \frac{N}{\sqrt{2\pi} \ln(\sigma_g)} \exp\left(\frac{(\ln(D) - \ln(D_g))^2}{2(\ln(\sigma_g))^2}\right) \quad (4.1)$$

$\frac{dN}{d(\ln(D))}$ ist hierbei die Anzahl an Si μ -Konen (N) pro Größenklasse, D der Durchmesser der Si μ -Konen, σ_g die geometrische Standardabweichung und D_g der geometrische Mittelwert der Si μ -Konendurchmesser.

Die Standardabweichung STD des geometrischen Mittelwerts D_g kann mit der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$STD = D_g \cdot (\sigma_g - 1) \quad (4.2)$$

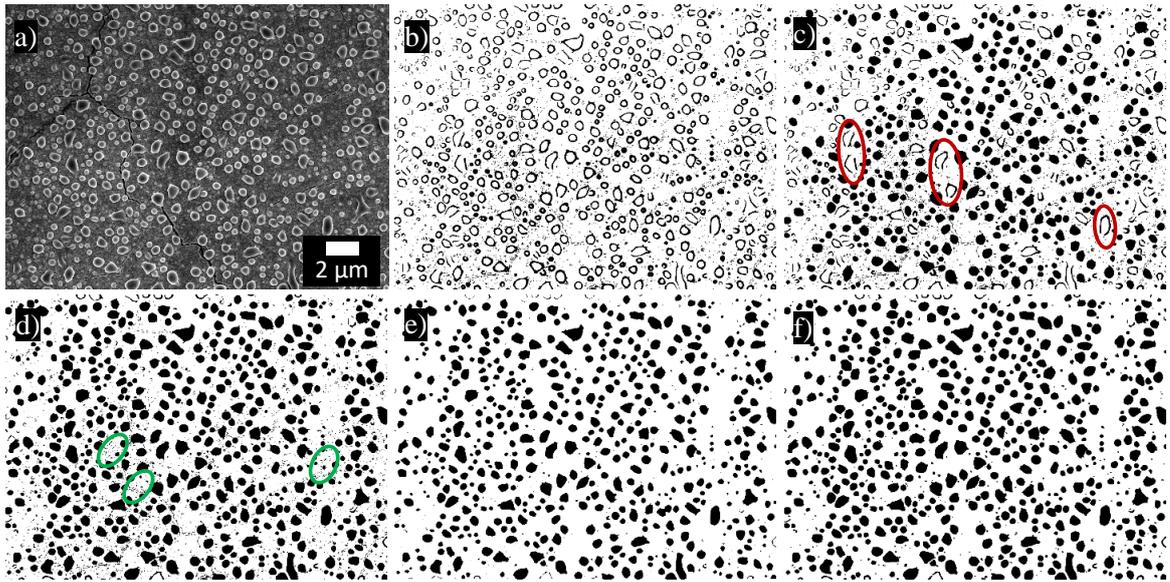


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der REM-Bildanalyse mit ImageJ zur Analyse von Si μ -Konen auf einem Wolframsubstrat. Das Verfahren wird beispielhaft für Si μ -Konen gezeigt, die bei einer Energiedichte von $1,25 \text{ J cm}^{-2}$ gebildet wurden. **a)** Originale REM-Mikroskopaufnahme bei 5000x Vergrößerung, **b)** Schwarz-Weiß-Binärbild nach Eingabe einer Grauwertschwelle, **c)** erste Anwendung der ImageJ-Funktion „fill hohles“, **d)** zweite Anwendung der „fill hohles“-Funktion nach manuellem Schließen nicht geschlossener Strukturen (rote Kreise in **c)**), **e)** Bild nach Anwendung der „erode“-Funktion, die die äußersten Pixel aller Objektkanten löscht und dadurch kleinere Restmerkmale des Hintergrunds entfernt (grüne Kreise in **d)**), **f)** Bild nach Anwendung der komplementären „erode“-Funktion, die wiederum eine Pixelreihe zu den äußeren Objektkanten hinzufügt.

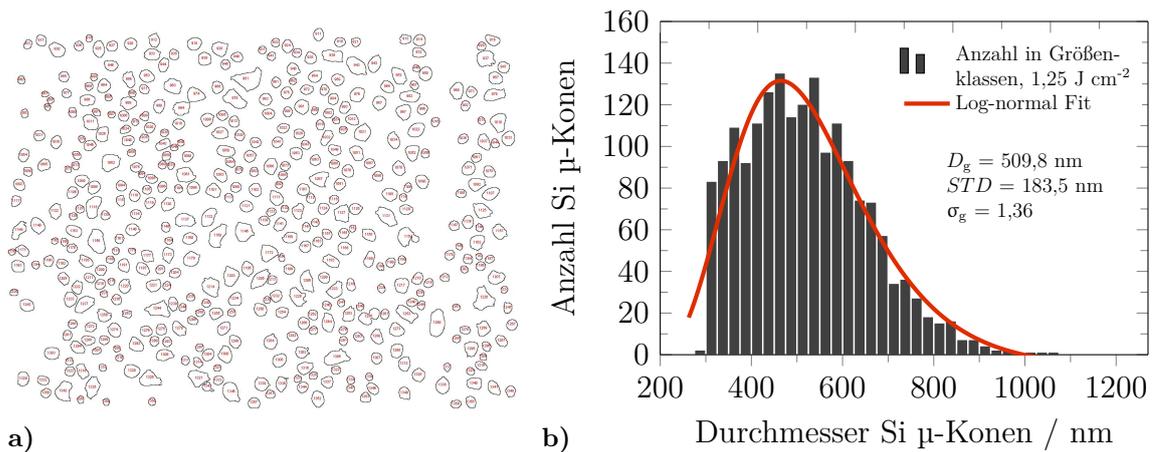


Abb. 4.2: **a)** Umriss der gezählten Si μ -Konen. **b)** Durchmesserverteilung der Si μ -Konen (Laserenergiedichte $1,25 \text{ J cm}^{-2}$) eingeteilt in Größenklassen von 25 nm, gefittet mit einer Log-Normalverteilung (Gl. 4.1). Angegeben sind der geometrisch mittlere Konendurchmesser D_g , die Standardabweichung STD und die geometrische Standardabweichung σ_g .

4.1.2 Korngrößenbestimmung Lithium-Lanthan-Zirkonat

Die Korngrößenbestimmung der gesinterten LLZO-Proben wird manuell anhand von REM-Bildern der Probenoberflächen mit ImageJ durchgeführt. Um oberflächiges Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) zu entfernen und um die Sichtbarkeit der einzelnen LLZO-Körner zu erhöhen, werden die Proben durch einen thermischen Ätzschritt vorbehandelt. Die Proben werden dafür zunächst mit einem feinen Schleifpapier (Körnung 4000) poliert und dann unter Argon mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} auf 1373 K aufgeheizt. Bei Temperaturen von ca. 1160 K kommt es zum Verdampfen von oberflächlichem Li_2CO_3 (vgl. Abb. 5.22 in Kap. 5.3.2). Bei weiterer Erhitzung führt die verstärkte Oberflächendiffusion bei diesen Temperaturen, aufgrund der Minimierung der Oberflächenenergie, zur Ausbildung grabenartiger Vertiefungen an den Korngrenzen.^[84,85] Die einzelnen Körner können dadurch auf den REM-Bildern deutlich erkannt und ausgemessen werden. Da die Körner bei Anfertigung des Querschnitts rein zufällig durchgeschnitten werden, ist meist ihr größter Querschnitt in der REM-Aufsicht nicht erkennbar und es kommt zu einer Unterschätzung des tatsächlichen Korndurchmessers.^[85] Im vorliegenden Fall, für den Vergleich der Korngrößen verschiedener LLZO-Proben (Kap. 5.3.2) ist diese Methode der Korngrößenbestimmung jedoch ausreichend.

4.2 Raman Spektroskopie

Die Raman Spektroskopie ist eine Messtechnik, mit der zerstörungsfrei Materialeigenschaften wie z. B. Kristallstruktur, chemische Zusammensetzung, Defektstruktur, Verspannungen und Dotierung ermittelt werden können.^[86,87] Bei dieser Messtechnik wird monochromatische Laserstrahlung genutzt, um das Probenmaterial anzuregen. Die Interaktion der Laserstrahlung mit dem Probenmaterial findet zum einen in Form von elastischer Streuung (auch als Rayleigh-Streuung bezeichnet) statt, bei welcher es zu keinem Energieübertrag auf das Material kommt. Dadurch weist die gestreute Strahlung keine Frequenzverschiebung zur eingestrahlten Laserstrahlung auf. Zusätzlich tritt jedoch auch inelastische Streuung auf, bei welcher ein kleiner Teil der Photonenenergie in Rotations-, Schwingungs- oder elektronische Energie umgewandelt (Stokes Streuung) wird oder diese aufnimmt (Anti-Stokes Streuung). Dies führt zu einer Frequenzverschiebung, auch Raman-Verschiebung genannt, welche materialspezifisch ist und somit Aussagen über das Material und seine Eigenschaften zulässt.^[86]

Die Raman Spektroskopie wird in dieser Arbeit zur Untersuchung der Kristallinität des lasermodifizierten Si und der Kristallstruktur von (temperaturbehandelten) LLZO

verwendet. Die Messungen wurden mit einem konfokalen Raman-Mikroskop (InVia™, Renishaw, Großbritannien) am DFG-Gerätezentrum ICAN (Interdisciplinary Center for Analytics on the Nanoscale) der UDE durchgeführt. Die Messungen fanden bei Umgebungsatmosphäre in Rückstreugeometrie unter Verwendung eines Festkörperlaser mit einer Wellenlänge von 532 nm und eines Gitters von 1800 l mm⁻¹ statt. Die Laserleistung wurde auf 78 μW (für Si) bzw. 39 μW (für LLZO) eingestellt, um eine Beschädigung der Probe durch den Messlaser während der Messung zu vermeiden. Das ausgewählte 100x-Objektiv führt zu einem Durchmesser des Messlaserspots von ~1 μm, sodass die Kristallstruktur orts aufgelöst, u.a. von einzelnen Si μ-Konen gemessen werden konnte.

4.3 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgenbeugung (engl. *X-ray-diffraction*, XRD) ist eine Methode zur Ermittlung der kristallographischen Struktur und der Phasenzusammensetzung von Materialien. Dabei wird der Effekt der Beugung von Röntgenstrahlen an dreidimensionalen Kristallgittern ausgenutzt.^[88] An einem Kristallgitter mit einem Netzebenenabstand d kommt es bei Bestrahlung mit monochromatischen Röntgenstrahlen der Wellenlänge λ in einem bestimmten Winkel θ_{XRD} zur konstruktiven Interferenz der gebeugten Röntgenstrahlen. Dies geschieht dann, wenn der Laufwegunterschied zweier Strahlen zwischen den Netzebenen einem ganzzahligen Vielfachen n der Wellenlänge entspricht, also die Bragg-Gleichung erfüllt ist:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta_{\text{XRD}}) \quad (4.3)$$

Diese sogenannten Bragg-Reflexe bei bestimmten Winkeln sind charakteristisch für ein Material. Bei polykristallinen Materialien können die verschiedenen Kristallstrukturen durch Variation des Einfallswinkels θ_{XRD} über die Intensität der Bragg-Reflexe im Detektor des Diffraktometers gemessen werden. Diese Intensitätsmuster, bzw. Diffraktogramme können zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung der untersuchten Probe genutzt werden.^[89]

Die XRD-Messungen in dieser Arbeit wurden mit einem D4 Endeavor Röntgendiffraktometer (Bruker Corporation, USA) am Institut für Energie- und Klimaforschung, Bereich Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1) des Forschungszentrums Jülich (FZJ) durchgeführt. Die Messung der gesinterten LLZO-Pellets fanden mit einer Cu K_α-Strahlung unter Luftatmosphäre und bei Raumtemperatur in einem Winkelbereich von $2\theta_{\text{XRD}} = 20 - 80^\circ$ unter Verwendung der Bragg-Brentano Geometrie statt.

Die Analyse der Diffraktogramme wurde mit Hilfe der Rietveldverfeinerung mit der Software Maud (Version 2.98)^[90,91] durchgeführt, unter Verwendung von Referenzphasendaten aus der anorganischen Kristallstrukturdatenbank (engl. *inorganic crystal structure database*, ICSD) von kubischem LLZO ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ #422259). Bei der Rietfeldverfeinerung wird das vollständige Intensitätsprofil eines Diffraktogramms angepasst. Diese Anpassung beruht auf einer nicht-linearen Minimierung der Fehlerquadrate einer mathematischen Funktion des Beugungswinkels, welche von strukturellen und instrumentellen Parametern abhängig ist.^[92] Durch Variation der Parameter wird die mathematische Funktion soweit verfeinert, bis im Idealfall keine Unterschiede mehr zwischen dem mathematischen und dem experimentell gemessenem Diffraktogramm bestehen.^[93] Aus der Verfeinerung können Fit-Parameter wie Gitterkonstanten, Debye-Waller-Faktor, Kristallitgröße, Mikrodehnung und die Phasenzusammensetzung entnommen werden.

4.4 Dichtebestimmung

Die effektive Dichte ρ_{eff} von LLZO wurde im Rahmen dieser Arbeit geometrisch ermittelt (Gl. 4.4).

$$\rho_{\text{eff}} = \frac{m}{V} = \frac{m}{\pi \cdot r_{\text{LLZO}}^2 \cdot d_{\text{LLZO}}} \quad (4.4)$$

Dabei ist m die Masse und V das Volumen der Probe. Im vorliegenden Fall von LLZO Pellets, kann das Probenvolumen unter Einbeziehung des Pelletradius r_{LLZO} und der Pelletdicke d_{LLZO} berechnet werden.

Die theoretische (maximale) Dichte ρ_{theo} von LLZO wiederum, kann mit Hilfe der im XRD ermittelten Gitterkonstanten a berechnet werden (Gl. 4.5).

$$\rho_{\text{theo}} = \frac{Z \cdot M}{N_{\text{A}} \cdot a^3} \quad (4.5)$$

Dabei ist Z die Anzahl an Formeleinheiten pro Einheitszelle, M die molare Masse und N_{A} die Avogadro Konstante ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Die relative Dichte ρ_{rel} von LLZO kann als Quotient der theoretischen und effektiven Dichte berechnet werden (Gl. 4.6).

$$\rho_{\text{rel}} = \frac{\rho_{\text{theo}}}{\rho_{\text{eff}}} \quad (4.6)$$

4.5 Laser Flash Analyse

Mit Hilfe der Laser Flash Analyse (LFA) kann die Temperaturleitfähigkeit (α_T , manchmal auch Wärmediffusivität genannt) von Materialien gemessen werden, aus welcher dann die Wärmeleitfähigkeit abgeleitet werden kann. Bei dieser Methode trifft ein kurzer Strahlungspuls ($< \text{ms}$) eines Nd:Yag Lasers (1064 nm) auf die vordere Probenoberfläche, welche zur gleichmäßigen Absorption mit Graphitspray geschwärzt wird. Die Laserstrahlung wird von der geschwärzten Probenoberfläche absorbiert und in Form von Wärme durch die Probe geleitet.^[94] Dies führt durch Wärmeleitung zu einer zeitverzögerten Temperaturerhöhung auf der Rückseite der Probe, welche durch einen Infrarot(IR)-Detektor zeitabhängig gemessen wird. Zur homogenen Emission wird auch die Probenrückseite mit Graphitspray geschwärzt. Aus der zeitabhängigen Temperaturerhöhung kann mit der von Parker *et al.*^[94] entwickelten Gleichung (Gl. 4.7) die Temperaturleitfähigkeit α_T berechnet werden:

$$\alpha_T = 1,38 \cdot \frac{d_{\text{LLZO}}^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (4.7)$$

Dabei ist d_{LLZO} die Dicke der LLZO Proben und $t_{1/2}$ der Zeit bis zur Hälfte des maximalen Temperaturanstiegs.

Materialien mit Granat-Kristallstruktur, wie kubisches LLZO,^[95] zeigen ein (teil)transparentes Verhalten für IR-Strahlung.^[96] Dies führt, nach Absorption der Laserstrahlung auf der vorderen geschwärzten Probenseite, zu einer sofortigen Temperaturerhöhung der Probenrückseite, aufgrund eines direkten Strahlungswärmetransports durch die Probe.^[97] In der Laser-Flash-Messung spiegelt sich dies in Form eines sofortigen stufenförmigen Anstiegs des Messsignals zu Beginn der Messung wider.^[98] Dieser Effekt der Wärmestrahlung auf das Messsignal kann durch die Auswertemethodik nach Mehling *et al.*^[97] berücksichtigt werden.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von α_T kann die Probe durch einen Ofen extern geheizt werden, wobei die Messung selbst unter isothermen Bedingungen stattfindet. Die Wärmeleitfähigkeit κ kann dann als Produkt der Temperaturleitfähigkeit α_T , der Dichte ρ und der Wärmekapazität C_p beschrieben werden:^[94]

$$\kappa = \alpha_T \cdot C_p \cdot \rho \quad (4.8)$$

Für poröse Materialien kann eine Porositätskorrektur (Gl. 4.9)^[99] durchgeführt werden, die für Materialien mit niedrigem Emissionsgrad und geringer Porengröße gilt, wie

sie z. B. für dichte polykristalline Keramiken bei Temperaturen unter 1273 K typisch sind.^[100]

$$\kappa_s = \frac{\kappa_P}{1 - P_f} \quad (4.9)$$

Dabei ist κ_s die Wärmeleitfähigkeit des dichten Festkörpers, κ_P die gemessene Wärmeleitfähigkeit des porösen Materials und P_f der Porenanteil.

Im Rahmen dieser Arbeit werden LFA Messungen an dem Festkörperelektrolyt LLZO mit einer LFA 457 MicroFlash (NETZSCH Gerätebau GmbH, Deutschland) im Fachbereich NST der UDE durchgeführt. Als Proben werden gesinterte LLZO-Pellets mit einem Durchmesser von etwa 10 mm und einer Dicke von 1,7 - 2,0 mm verwendet. Die Proben wurden vor der Messung drei Stunden lang bei 1073 K in einer Ar-Atmosphäre erhitzt, um oberflächiges Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) zu entfernen. Die Proben wurden dann auf beiden Oberflächen mit Graphit (Graphit 33, Kontaktchemie) beschichtet, um ihre Absorptions- und Emissionseigenschaften zu verbessern. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1225 K in Temperaturschritten von 100 K durchgeführt. Die Wärmeleitfähigkeit wurde nach dem von Parker *et al.*^[94] beschriebenen Verfahren berechnet, unter Verwendung des transparenten Strahlungs-Modells nach Mehling *et al.*^[97], in der vom LFA-Hersteller zur Verfügung gestellten Analysesoftware (NETZSCH LFA Analysis Version 7.1.0).^[97]

Die Messungen wurden in einer reduzierenden Argon/Wasserstoff-Atmosphäre (5% H_2 in Ar) durchgeführt (Spülstrom von 75 ml min^{-1}), um eine Reaktion zwischen LLZO, der notwendigen Graphitbeschichtung und eventuell im System verbliebenem Restsauerstoff bei erhöhten Temperaturen zu verhindern. Bei durchgeführten Messungen unter einer reinen Argonatmosphäre (Reinheitsgrad 4,9), die immer auch einen Restanteil an Sauerstoff und Wasser enthält, verschwand die Graphitbeschichtung auf den Proben beim Aufheizen auf 973 K vollständig. Dies führte zu einer teilweisen Transmission des Laserpulses durch die Probe, sodass das LFA-Signal nicht mehr ausgewertet werden konnten. Dieses Phänomen deutet auf die Reaktion von LLZO mit Graphit und Sauerstoff hin, wobei Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) an der Probenoberfläche entsteht, das zwischen 925 K und 973 K zu schmelzen beginnt (vgl. Abb. 5.22 in Kap. 5.3.2).

4.6 Simultane thermische Analyse

Die simultane thermische Analyse (STA) kombiniert die Messtechniken der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC, engl. *differential scanning calorimetry*) und Ther-

mogravimetrie (TG).^[101] Die DSC dient dazu, aufgenommene oder abgegebene Wärmeströme einer Probe während des Aufheizens oder Abkühlens zu messen. Die Probe wird dazu als Pulver oder Pellet in einen Tiegel gegeben und zusammen mit einem leeren Referenztiegel aufgeheizt. Die Wärmekapazität der Probe, sowie Phasenübergänge (z. B. Schmelzen, Verdampfen, Umkristallisation), sprich endotherme oder exotherme Prozesse, führen zu einer Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz. Mit Hilfe einer Kalibrierungskurve kann daraus die Differenz der Wärmeströme bestimmt werden. Bei temperaturbedingten Phasenübergängen kommt es zu einem Peak im DSC-Signal, aus welchem neben der Phasenumwandlungstemperatur auch Phasenumwandlungsenthalpien abgeleitet werden können. Eine parallele TG-Messung, bei der eine Massenänderung der Probe durch eine Mikrowaage während des Aufheiz- bzw. Abkühlvorgangs gemessen wird, lässt darüber hinaus auch Rückschlüsse auf die Art des Phasenübergangs zu (z. B. Massenverlust bei Verdampfung). In den durchgeführten Messungen war zusätzlich ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) an die Abluft der STA angeschlossen, welches die Analyse potentiell ausdampfender Probenbestandteile ermöglicht.

Bei konstanter Probenmasse im gemessenen Temperaturbereich kann mit der von O'Neill^[102] beschriebenen Methode durch den Vergleich des DSC-Signals der Probe mit dem unter gleichen Messbedingungen erhaltenen DSC-Signals eines Referenzmaterials (z. B. Saphir), die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität (C_p) des Probenmaterials bestimmt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden STA-Messungen von einer LLZO Probe als Auftragsmessung bei der NETZSCH-Gerätebau GmbH mit einer STA 449 F5 Jupiter (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Deutschland) durchgeführt. Dazu wurde gesintertes LLZO-Pulver mit einem uniaxialen Druck von 15 kN für 15 min zu einem Pellet (5 mm Durchmesser) gepresst, was zu einer relativen Dichte des Pellets von 55% führte. Das gepresste Pellet wurde in einen Pt-Tiegel mit einem perforierten Deckel gelegt und unter Argon (Ar)-Atmosphäre (70 ml min^{-1}) in zwei aufeinanderfolgenden Heizschritten vermessen. Im ersten Messschritt wurde die Probe mit einer Heizrate von 20 K min^{-1} auf 1273 K erhitzt, um mögliche temperaturinstabile Probenkomponenten zu verdampfen. Ein angeschlossenes QMS (QMS 403 Aeolos Quadro, NETZSCH-Gerätebau GmbH, Deutschland) wurde verwendet, um ausdampfendes Wasser (Masse-zu-Ladungs-Verhältnis m/z 18) und Kohlenstoffdioxid (CO_2 , m/z 44) zu detektieren. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Probe im zweiten Heizschritt mit 20 K min^{-1} auf 1773 K erhitzt, um die spezifische Wärmekapazität der Probe unter Verwendung einer Saphirreferenz zu bestimmen.^[102]

4.7 UV-Vis Spektroskopie

Mit Hilfe der UV-Vis Spektroskopie können optische Materialeigenschaften wie Transmission, Reflektivität und Absorption gemessen werden. Bei dieser Messmethode wird das Strahlungsspektrum vom sichtbaren (Vis, engl. *visible*) oder nah-infraroten (NIR) Bereich bis in den ultravioletten (UV) Bereich durchgescannt und die Intensität der Strahlung nach Interaktion mit dem Probenmaterial mit der einfallenden Strahlungsintensität verglichen. Daraus können Rückschlüsse auf die Wellenlängenabhängigkeit der optischen Eigenschaften dieses Materials gezogen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Reflektivitäts- und Transmissionsmessungen von aufgeschleuderten und lasermodifizierten Si-NP Schichten mit einem UV-Vis-NIR Spektrophotometer (Cary 500 Scan, Agilent Technologies, USA) im Fachbereich NST der UDE durchgeführt. Die optischen Eigenschaften der Si-NP wurden zwischen 800 nm und 210 nm unter Verwendung einer Ulbricht-Kugel gemessen. Für die Transmissionsmessungen wurden Si-NP auf UV-durchlässige Quarzglas-Substrate aufgeschleudert. Die ermittelte Transmission ($T_{\text{Si-NP}}$) kann unter Zuhilfenahme des Lambert-Beer'schen Gesetzes genutzt werden, um den effektiven Absorptionskoeffizienten ($\alpha_{\text{Si-NP}}$) der Si-NP Schicht, bzw. die effektive Eindringtiefe ($\delta_{\text{Si-NP}}$) der Strahlung bei der Wellenlänge des verwendeten Lasers ($\lambda = 248 \text{ nm}$) in die Si-NP Schicht zu bestimmen (Gl. 4.10 - Gl. 4.12).^[103]

$$A_{\text{Si-NP}} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{100}{T_{\text{Si-NP}}[\%]}\right) = 2 - \log(T_{\text{Si-NP}}[\%]) \quad (4.10)$$

$$\alpha_{\text{Si-NP}} = \frac{\log\left(\frac{I_0}{I}\right)}{\log(e) \cdot d_{\text{Si-NP}}} = 2,303 \cdot \frac{A_{\text{Si-NP}}}{d_{\text{Si-NP}}} \quad (4.11)$$

$$\delta_{\text{Si-NP}} = \frac{1}{\alpha_{\text{Si-NP}}} \quad (4.12)$$

Dabei ist $A_{\text{Si-NP}}$ die Absorptivität (engl. *absorbance*) und $d_{\text{Si-NP}}$ die Si-NP Schichtdicke. Die Messung der effektiven Reflektivität der aufgeschleuderten und lasermodifizierten Si-NP Schicht fand auf W/Ti (120 nm/1 μm) beschichteten Glassubstraten statt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Simulationen zur Abschätzung der Temperaturverteilung in Si-NP Schicht und Substrat während der Excimer Lasermodifikation durchgeführt. Diese Temperatursimulationen können dabei helfen, den Laserprozess besser zu verstehen und diesen mit einer reduzierten Anzahl experimenteller Testläufe zu optimieren. Die Simulationen wurden mit der Software COMSOL Multiphysics® 5.6 (im Weiteren als COMSOL bezeichnet) durchgeführt. Dabei wurde ein MATLAB® Script verwendet, welches über die LiveLink™ für MATLAB® Schnittstelle die Simulationen der einzelnen Laserschüsse in COMSOL startet und anschließend die Materialzuordnung der Knotenpunkte, entsprechend der Simulationsergebnisse anpasst (s. Matlab-Code im Anhang Kap. A.5).

Die Grundlagen des verwendeten Simulationsmodells der Temperatursimulationen in dieser Arbeit wurden von Caninenberg *et al.*^[16,17] beschrieben. In dem ursprünglichen Simulationsmodell wurden jedoch einige Annahmen getroffen, welche im Rahmen dieser Arbeit experimentell widerlegt werden konnten, wie z. B., dass sich die Si-Schmelze poly-kristallin und nicht amorph verfestigt. Zusätzlich wurden für die vorliegende Arbeit die effektiven optischen Materialparameter, wie Reflektivität und Absorptionskoeffizient der Si-NP und der lasergenerierten Si μ -Strukturen experimentell bestimmt und anstatt der von Caninenberg *et al.* verwendeten ungenauen Literaturwerte genutzt. Vor allem durch die Bestimmung des effektiven Absorptionskoeffizienten der porösen Si-NP Schicht, welcher das tiefere Eindringen der Laserstrahlung in die Si-NP Schicht durch offene Poren berücksichtigt, konnte das Experiment, im Vergleich zu dem zuvor angenommenen Literaturwert für kompaktes kristallines Si deutlich besser nachgebildet werden. Zusätzlich wurde auch die Simulationsmethodik angepasst, um die Änderung der Materialparameter von Si nach dem Aufschmelzen und der anschließenden poly-kristallinen Verfestigung, während der Simulation eines Laserpulses berücksichtigen zu können. Dafür wurde in COMSOL eine Zustandsvariable q eingeführt, welche ihren Wert für einen Rechenpunkt im Modell dauerhaft von 1 auf 0 ändert, sobald dort die Schmelztemperatur der Si-NP überschritten wurde. Für die Materialparameter von Si, wie Dichte und Wärmeleitfähigkeit, werden dann je nach Wert der Zustandsvariable q die Materialparameter von Si-NP oder poly-kristallinem Si angenommen (s. Gl. 5.2 und Gl. 5.3).

Als weitere Änderung zum Simulationsmodell von Caninenberg *et al.* konnte experimentell gezeigt werden, dass die Verfahrrichtung des doppel-gaußförmigen räumlichen Intensitätsprofils des Lasers (vgl. Abb. 3.3) beim Scan so ist, dass die Probe zuerst vom große Hauptpeak und nicht wie zuvor angenommen zuerst vom kleineren Nebenpeak getroffen wird. Aufgrund der unterschiedlich steilen Flanken von Haupt- und Nebenpeak unterscheidet sich die Aufschmelzcharakteristik der Si-NP Schicht je nach angenommener Verfahrrichtung. Durch die angepasste Verfahrrichtung in dieser Arbeit konnte die Übereinstimmung von simulativen und experimentellen Ergebnissen verbessert werden.

Im nachfolgenden Kap. 5.1 wird als erstes das Simulationsmodell in COMSOL vorgestellt. In Kap. 5.2 wird auf die Temperatursimulation der Excimer Laserbearbeitung von Si-NP Dünnschichten auf metallisierten Substraten eingegangen. Als erstes werden dabei in Kap. 5.2.2 die benötigten Materialeigenschaften von Si (experimentell bestimmt oder aus der Literatur) vorgestellt. Im nächsten Schritt wird in Kap. 5.2.3 die experimentelle Validierung der Simulation durch den Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Ergebnissen beschrieben. Anschließend wird in Kap. 5.2.4 die Temperatursimulation genutzt um die minimal erforderliche Laserenergie zur Bildung freistehender Si μ -Konen vorherzusagen. Abschließend werden die Erkenntnisse des vorherigen Kapitels in Kap. 5.2.5 angewendet um den Laserprozess auf die Modifikation von Si-NP auf flexiblen Polymersubstraten zu übertragen.

In Kap. 5.3 wird die Temperatursimulation der Excimer Laserbearbeitung von Si-NP Dickschichten auf dem Festkörperelektrolyt Lithium-Lanthan-Zirkonat (LLZO) beschrieben. Dabei wird zunächst in Kap. 5.3.2 auf die experimentell bestimmten Materialeigenschaften von LLZO eingegangen und im nachfolgenden Kap. 5.3.3 die Anwendung der Temperatursimulation zur Abschätzung der maximalen Bearbeitungstiefe der Si-NP Schicht bei unterschiedlichen Laserenergien vorgestellt.

5.1 Simulationsmodell in COMSOL

Die Simulationen der Excimer Lasermodifikation von Si-NP Schichten wurden mit der Simulationssoftware COMSOL durchgeführt. Bei COMSOL handelt es sich um eine etablierte Simulationssoftware, welche das Erstellen von Simulationsmodellen, die Lösung multiphysikalischer Probleme und die Ergebnisdarstellung in einer Software vereint. Innerhalb der Softwareumgebung ist es einfach die Simulationsergebnisse auf andere Simulationen zu übertragen, wie es in der vorliegenden Arbeit für die zusätz-

lich durchgeführten Fluidodynamik-Simulationen (s. Kap. 6) genutzt wurde. Mit Hilfe der Software können die Differentialgleichungen zur Beschreibung der Wärmediffusion mittels der Finite-Elemente-Methode (FEM) gelöst werden. Bei dieser Methode wird das Modell in endlich kleine (finite) Elementen zerlegt. Die Eckpunkte dieser Elemente werden als Knotenpunkte bezeichnet, für die sogenannte Ansatzfunktionen definiert werden, welche das physikalische Verhalten auf äußere Einflüsse und Randbedingungen beschreiben.^[104] Diese Ansatzfunktionen können zusammen mit Start- und Randbedingungen in die Differentialgleichung zur Beschreibung eines physikalischen Phänomens eingesetzt werden. Das entstehende Gleichungssystem kann dann numerisch für jeden Knotenpunkt gelöst werden. Die Lösung für ein Element wird entsprechend der gewählten Diskretisierung zwischen den Knotenpunkten approximiert. Durch Erhöhung der Knotenanzahl und somit einer Verringerung der Elementgröße kann die Genauigkeit der numerischen Berechnungen erhöht werden, jedoch erhöht sich dadurch auch gleichzeitig der zu betreibende Rechenaufwand.^[105] Mit Hilfe einer Konvergenzstudie kann die optimale Elementgröße ermittelt werden. Dabei wird die Elementgröße sukzessive reduziert, bis sich das Simulationsergebnis bei weiterer Verfeinerung der Elementgröße nicht mehr signifikant verändert.^[106]

Die Temperaturentwicklung während der Lasermodifikation von Si-NP Schichten wurde in COMSOL mit einem 1D-Modell über die eingebaute Funktion „Wärmeübertragung in Festkörpern“ (engl. „*heat transfer in solids*“) berechnet. Die 1D-Betrachtung ist für den vorliegenden Fall zulässig, da die räumliche x,y -Ausdehnung des Laserprofils deutlich größer ist als die Eindringtiefe des Excimer Lasers in die Si-NP Schicht (s. Kap. 2.2).^[32,33] Die benötigten Gleichungen zur Beschreibung der Wärmediffusion (s. Gl. 2.2 - 2.3 in Kap. 2.2) sind bereits in COMSOL hinterlegt. Das 1D-Modell besteht aus einer Aneinanderreihung von Knotenpunkten, denen die benötigten Materialparameter der vorhandenen Materialien zugewiesen werden. Der Abstand der Knotenpunkte (Elementgröße) kann individuell eingegeben werden. Der Energieeintrag des Excimer Lasers wird der Simulation durch einen zeitabhängigen Wärmefluss \dot{Q} in die Si-NP Schicht nachgebildet (vgl. Gl. 2.3 in Kap. 2.2). Abb. 5.1 zeigt in a) eine schematische Darstellung der Probengeometrie beispielhaft für eine Si-NP Dünnschicht auf metallisierten (Wolfram (W) / Titan (Ti)) Glassubstraten und in b) die dazugehörige Übertragung der Probengeometrie auf das 1D-Rechengitter in der Simulation.

Im Bereich, in den der Laser in die Si-NP Schicht eindringt und absorbiert wird, kommt es zu hohen zeitlichen und örtlichen Temperaturgradienten. Um diese simulieren zu können, wurde für diesen Bereich eine kleinere Elementgröße gewählt als für tiefer liegende Schichten. Zur Reduzierung der Modellgröße wurde die Dicke der Substrate

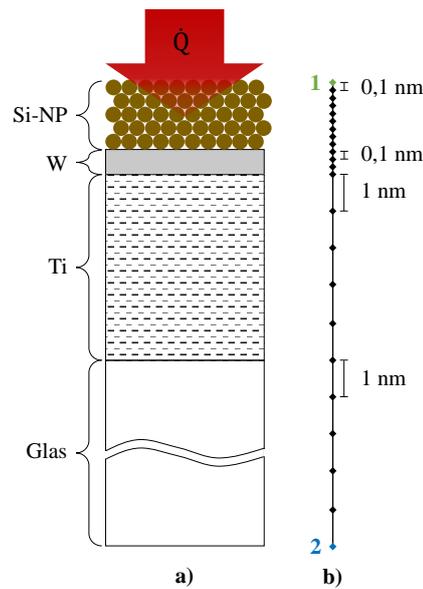


Abb. 5.1: **a)** Schematische Darstellung der Probengeometrie, beispielhaft gezeigt für eine Si-NP Schicht auf einem metallisierten (Wolfram und Titan) beschichteten Glassubstrat, mit gekennzeichnetem Wärmeeintrag (\dot{Q}) durch die Laserstrahlung. **b)** Umsetzung dieser Probengeometrie als 1D-Modell in COMSOL, mit gekennzeichnetem Knotenpunkt Abstand für die einzelnen Schichten. Punkt 1 stellt die Oberfläche der Si-NP Schicht dar mit den Randbedingungen zum Energieverlust durch Konvektion und Strahlung. An Punkt 2 als Unterseite der Probe in Kontakt zur Probenhalterung wird von einer thermischen Isolierung ausgegangen.

auf ca. 2 μm beschränkt. Die Ergebnisse der Konvergenzstudie zur Bestimmung der ausreichenden Elementgröße sind in Tab. 5.1 für die Temperatursimulation der Excimer Lasermodifikation von Si-NP Dünnschichten auf W/Ti beschichteten Glassubstraten und Si-NP Dickschichten auf dem Festkörperelektrolyt LLZO zusammengefasst.

Energieverluste durch Konvektion und Strahlung werden über Randbedingungen an der Partikeloberfläche (Punkt 1 in Abb. 5.1b) durch Anwendung von Gl. 2.4 und Gl. 2.5 (s. Kap. 2.2) in COMSOL nachgebildet. Der Stickstoff-Gasfluss im Experiment wird in COMSOL als externe erzwungene Konvektion (engl. *external forced convection*)^[34] implementiert. Der Wärmeübergangskoeffizient h wird unter Annahme einer Plattenlänge (Probengröße im Experiment) von 15 mm, einer Gasgeschwindigkeit von 50 m s^{-1} und Atmosphärendruck von COMSOL berechnet. Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit von Glas (vgl. Tab. 5.3 in Kap. 5.2.2) und der Dicke des experimentell verwendeten Glassubstrats (500 μm), erfährt die Rückseite des Substrat während der Nanosekunden-Laserbearbeitung keine Temperaturerhöhung. In der Simulation wird dafür durch die Randbedingung der thermischen Isolation (engl. *thermal insulation*) auf der Probenrückseite (Punkt 2 in Abb. 5.1b) der Wärmeabfluss unterbunden, sodass

Tab. 5.1: Zusammenfassung der Schichtdicken und der gewählten Abstände der Kontaktpunkte in der Temperatursimulation der Excimer Lasermodifikation von Si-NP Dünnschichten auf metallisierten (Wolfram (W) / Titan (Ti)) Glassubstraten und Si-NP Dickschichten auf dem Festkörperelektrolyt LLZO.

Si-NP auf W/Ti Glas		
Material	Schichtdicke	Kontaktpunktabstand
Si-NP	320 - 730 nm	0,1 nm
W	120 nm	0,1 nm
Ti	1 μm	1 nm
Glas	1 μm	1 nm
Si-NP auf LLZO		
Material	Schichtdicke	Kontaktpunktabstand
Si-NP (bis 500 nm)	500 nm	0,1 nm
Si-NP (500 nm - 3,2 μm)	2,7 μm	1 nm
LLZO	2 μm	2 nm

die Temperatur auf der Probenrückseite konstant bei der Starttemperatur von 300 K bleibt.^[34] Darüber hinaus werden mögliche thermische Übergangswiderstände an den Materialgrenzflächen vernachlässigt.

Um auch für die hohen zeitlichen Temperaturgradienten während der Excimer Laserbearbeitung (bis zu 10^9 K s^{-1})^[6,7] eine konvergierende und reproduzierbare Lösung zu erhalten, muss die maximale Zeitschrittweite des verwendeten zeitabhängigen Löser (engl. *time dependent solver*) in COMSOL ausreichend klein sein. Eine Konvergenzstudie ergab dafür eine maximale Zeitschrittweite von 60 ps ($6 \cdot 10^{-11} \text{ s}$).

Bei ausreichend hoher Laserintensität kommt es zu einem (partiellen) Aufschmelzen der Si-NP Schicht und somit zu einer schlagartigen Änderung der Materialparameter im aufgeschmolzenen Bereich. Diese temperatur- (T)-abhängige Phasenänderung kann in COMSOL mit einer geglätteten Heaviside Stufenfunktion ($H(T)$, Gl. 5.1) um die Schmelztemperatur der Si-NP ($T_{\text{m,Si-NP}} = 1683 \text{ K}$)^[16] herum beschrieben werden. $H(T)$ wird dafür für jeden Knotenpunkt in der Si-NP Schicht bestimmt und hat entweder den Wert 0, für Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur ($T < T_{\text{m,Si-NP}}$) oder nimmt den Wert 1 an, für Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur ($T > T_{\text{m,Si-NP}}$). Zur Vermeidung von Konvergenzproblemen findet der stufenförmige Anstieg von $H(T)$ in

einer Übergangszone von $\Delta T = 55$ K statt.

$$H(T) = \begin{cases} 0 & \text{für } T < T_{m,\text{Si-NP}} \\ 1 & \text{für } T > T_{m,\text{Si-NP}} \end{cases} \quad (5.1)$$

Bei anschließender Abkühlung der Si Schmelze kommt es zu einer Verfestigung der Schmelze in Form von poly-kristallinem Si (poly-Si), wie experimentell durch Raman-Messungen bestätigt werden konnte (vgl. Abb. 5.3 in Kap. 5.2.2). Die Phasenänderung bewirkt eine Änderung der Wärmeleitfähigkeit κ und Dichte ρ des Si im festen Zustand (X_{Si_s}). In COMSOL kann eine Änderung dieser Materialeigenschaften von festem Si (X_{Si_s}) durch eine Zustandsvariable q implementiert werden, sodass unterschiedliche Eigenschaften für Si vor dem Aufschmelzen ($X_{\text{Si-NP}}$) und nach dem Aufschmelzen und Verfestigen ($X_{\text{poly-Si}}$) berücksichtigt werden.^[107] Die Zustandsvariable q ändert ihren Wert für einen Knotenpunkt dauerhaft von 1 auf 0, sobald dort die Schmelztemperatur der Si-NP überschritten wurde:

$$X_{\text{Si}_s}(T, q) = \begin{cases} X_{\text{Si-NP}}(T) & \text{für } q = 1 \\ X_{\text{poly-Si}}(T) & \text{für } q = 0 \end{cases} \quad (5.2)$$

Dabei ist X der allgemeine Ausdruck für eine Materialeigenschaft von Si, wie die Wärmeleitfähigkeit κ und Dichte ρ . Unter Einbeziehung der Materialeigenschaften des geschmolzenen Zustands ($X_{\text{Si}_m}(T)$), des festen Zustands ($X_{\text{Si}_s}(T)$), also entweder Si-NP oder poly-Si, und der Heaviside Funktion $H(T)$ können jeweils die temperatur- und zustandsabhängigen Materialeigenschaften von Si ($X_{\text{Si}}(T, q)$) mit dem nachfolgenden Ausdruck beschrieben werden:

$$X_{\text{Si}}(T, q) = X_{\text{Si}_s}(T, q) + (X_{\text{Si}_m}(T) - X_{\text{Si}_s}(T, q)) \cdot H(T) \quad (5.3)$$

Einen Spezialfall bildet die spezifische Wärmekapazität von Si $C_{p,\text{Si}}$ (Gl. 5.4). Zum einen wird die gleiche spezifische Wärmekapazität für Si-NP und poly-Si angenommen, da Größeneffekte, in Form einer Erhöhung der spezifische Wärmekapazität, erst für Nanopartikel kleiner ~ 25 nm zu erwarten sind und C_p sich für größere Partikel dem Wert des Festkörpers annähert.^[108,109] Darüber hinaus wird zur Berücksichtigung der Phasenübergänge bei Erreichen der Schmelz- und Verdampfungstemperaturen die Schmelzenthalpie $L_{m,\text{Si}}$ und die Verdampfungsenthalpie $L_{v,\text{Si}}$ zur spezifischen Wärme-

kapazität hinzu addiert:

$$C_{p,\text{Si}}(T) = C_{p,\text{Si}_s}(T) + (C_{p,\text{Si}_m}(T) - C_{p,\text{Si}_s}(T)) \cdot H(T) + \frac{\partial H(T)}{\partial T} L_{m,\text{Si}} + \frac{\partial V(T)}{\partial T} L_{v,\text{Si}} \quad (5.4)$$

Dabei ist $C_{p,\text{Si}_s}(T)$ die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität von Si im festen Zustand und $C_{p,\text{Si}_m}(T)$ im flüssigen Zustand. Die Multiplikation von $L_{m,\text{Si}}$ mit der partiellen Ableitung der Heaviside-Funktion $\frac{\partial H(T)}{\partial T}$ begrenzt den Beitrag der Schmelzenthalpie auf einen Temperaturbereich $(T_{m,\text{Si-NP}} - \Delta T) < T < (T_{m,\text{Si-NP}} + \Delta T)$. Hier mit einem benutzerdefinierten ΔT von 55 K. Analog dazu wird der Einfluss der Verdampfungsenthalpie $L_{v,\text{Si}}$ durch Multiplikation mit der partiellen Ableitung einer weiteren Heaviside-Funktion um die Verdampfungstemperatur $\frac{\partial V(T)}{\partial T}$ auf auf einen Temperaturbereich $(T_{v,\text{Si}} - \Delta T) < T < (T_{v,\text{Si}} + \Delta T)$ begrenzt.

Wie am Ende von Kapitel 3.1.2 beschrieben, ist bei einer Pulsfrequenz von 50 Hz der zeitliche Abstand zwischen zwei Laserpulsen $\Delta t = 20$ ms. Aufgrund der sehr viel kürzeren Pulsdauer von 6,2 ns, kehrt das System nach jedem Puls ins thermodynamische Gleichgewicht zurück und es kommt zu keiner dauerhaften Temperaturerhöhung.^[16] Für die Simulation eines Laserscans kann daher die Temperaturentwicklung an einer Probenposition für jeden der 29 Laserpulse (vgl. Abb. 3.5) separat simuliert werden. Als Simulationsergebnis kann mit Hilfe eines Matlab Skripts die zeitabhängige Temperaturentwicklung für jeden Knotenpunkt im Modell extrahiert werden (s. Code im Anhang Kap. A.5). Zur Bestimmung der Schmelztiefe nach jedem Laserpuls überprüft das Matlab Skript für jeden ausgegebenen Zeitschritt bis zu welchem Knotenpunkt, sprich Probentiefe, die Schmelztemperatur von Si überschritten wurde. Im Folgenden wird dann die Materialzuordnung der Knotenpunkte, entsprechend der nachgewiesenen poly-kristallinen Verfestigung der Si-Schmelze (vgl. Abb. 5.3 in Kap. 5.2.2) angepasst und die nächste COMSOL Simulation des folgenden Laserpulses gestartet.

In Rahmen dieser Arbeit wird die Annahme getroffen, dass an der simulierten Position des 1D-Modells eine Si μ -Struktur entsteht, und die Schichtdicke auch während des sequentiellen Aufschmelzens der Si-NP Schicht konstant bleibt und sich lediglich der jeweils neu aufgeschmolzene Bereich als poly-kristallines Si verfestigt. Darüber hinaus wird eine weitere Annahme getroffen, um zu verhindern, dass nur wenige Knotenpunkte, d. h. nur Bruchteile eines einzelnen Nanopartikels ungeschmolzen bleiben. Daher wird ein vollständiges Aufschmelzen der Si-NP Schicht angenommen, sobald die Simulation eines Laserschusses zeigt, dass weniger als ein einziges Nanopartikel oberhalb des Substrats unaufgeschmolzen ist (Schmelztiefe $>$ (Si-NP Schichtdicke – Si-NP Durchmesser)).

5.2 Validierung und Simulation: Silizium-Nanopartikel auf metallisierten Substraten

Im folgenden Kap. 5.2.1 wird zunächst ein Anwendungsbeispiel für die Verwendung von lasermodifizierten Si-NP auf metallisierten Substraten vorgestellt. Im darauffolgenden Kap. 5.2.2 werden die benötigten optischen und thermischen Eigenschaften der vorhandenen Materialien zum Lösen der 1D-Wärmediffusionsgleichung (Gl. 2.2) in der Temperatursimulation in COMSOL beschrieben. Diese Eigenschaften wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit entweder experimentell bestimmt oder aus der Literatur entnommen und sind in Tab. 5.3 zusammengefasst. Im Anschluss wird in Kap. 5.2.3 die experimentelle Validierung der Simulationsergebnisse beschrieben und in Kap. 5.2.4 Vorhersagen zur Optimierung des Laserprozesses mit Hilfe der Simulation getroffen. Abschließend wird der optimierte Laserprozess in Kap. 5.2.5 auf flexible Polymersubstrate übertragen.

Die Ergebnisse aus diesen Kapiteln wurden von Neises *et al.* unter dem Titel „*Optimization of excimer laser modification of silicon-nanoparticle layers using one-dimensional temperature simulations*“ im Journal *Optics and Laser Technology* veröffentlicht.^[110]

5.2.1 Anwendungsbeispiel

Eine konkrete Anwendung der laserinduzierten Si μ -Konen als Komponente elektronischer Bauteile, wurde in vorangegangenen Arbeiten von L. Kühnel entwickelt und in mehreren Veröffentlichungen von Kühnel *et al.*^[13-15] berichtet. Im Folgenden wird diese Anwendung der Si μ -Konen und der entwickelte Probenaufbau, der als Orientierung für die vorliegende Arbeit dient, kurz beschrieben.

Die Si μ -Konen aus Bor p-dotierten Si-NP werden als Teil einer Schottky-Diode für Hochfrequenzanwendungen genutzt. Der entwickelte Herstellungsprozess ermöglicht das lösemittelbasierte Abscheiden (mittels Rotationsbeschichtung oder Tintenstrahldrucken) einer nanopartikulären Halbleiterschicht, welche durch die verwendete Lasermodifizierung in hochkristalline Si μ -Konen umgewandelt wird. Durch eine passende metallische Kontaktierung der Si μ -Konen bildet sich ein Schottky-Kontakt mit gleichrichtenden Eigenschaften an der Metall-Halbleitergrenzfläche aus. Die sich daraus ergebende nicht-lineare Strom-Spannungscharakteristik bewirkt bei einer Anregung mit einem zeitlich variierenden Eingangssignal, die Erzeugung von Vielfachen der Eingangsfrequenz. Diese Eigenschaft wird in der beschriebenen Anwendung zur Raumechoun-

terdrückung in chiplosen Funketiketten verwendet. Aufgrund der hohen Konzentration an Ladungsträgern im dotierten Si und ihrer hohen Beweglichkeit können mit der beschriebenen Schottky-Diode Schaltfrequenzen im GHz-Bereich erreicht werden. Die Funktionsweise der Schottky-Diode wurde experimentell für Bandbreiten bis 9,2 GHz, bei deren Nutzung als Frequenzverdoppler, und bis zu 13,8 GHz bei Betrachtung der 3. Harmonischen nachgewiesen.^[15] Durch den beschriebenen Prozess rückt flexible und kostengünstig herstellbare Hochfrequenzelektronik z. B. für RFID (engl. *radio-frequency identification*)-Anwendungen im Rahmen des „Internet der Dinge“ (engl. *internet-of-things*, IoT) Konzepts in greifbare Nähe.

In der Diode wird eine gesputterte Wolfram (W)-schicht als unterer Metallkontakt verwendet, da aufgrund des hohen Schmelzpunktes von W (3695 K)^[111] eine hohe thermische Stabilität und Beständigkeit im Laserprozess zu erwarten ist. Gesputterte W-Schichten neigen jedoch aufgrund interner Verspannung bei größeren Schichtdicken zur Ausbildung von Wölbungen in der Schicht und somit zu einer hohen Oberflächenrauheit.^[112,113] Da zu dünne W-Schichten wiederum nur eine schlechte Haftung zum Glassubstrat aufweisen und im Laserprozess abplatzen, wurde eine 120 nm dicke W-Schicht auf eine ca. 1 μm dicke Titan-Zwischenschicht als Haftvermittler zum Glassubstrat aufgebracht.^[15] Durch eine zusätzliche Excimer Laser-Vorbehandlung der W/Ti-Metallisierung mit einer Energiedichte von $1,72 \text{ J cm}^{-2}$ kann eine Rissbildung der W-Schicht und das Abplatzen der Si μ -Konen während der Lasermodifikation weiter reduziert werden.^[15] Zur Realisierung der Schottky-Diode wurden die Si μ -Konen auf der W/Ti-Metallisierung in eine Isolatormatrix (SU-8 2000.5) eingebettet und nach Ätzschritten im Sauerstoffplasma und Fluss säure mit einer ca. 250 nm dicken Aluminium (Al) Schicht kontaktiert. Die Erkenntnisse dieser vorangegangenen Arbeiten wurden in der vorliegenden Arbeit genutzt und die resultierenden Schichtdicken der W/Ti-Metallisierung übernommen.

5.2.2 Materialeigenschaften Silizium

Für die Simulation der Lasermodifikation von Si-NP sind sowohl optische Oberflächeneigenschaften, als auch thermische und kristallographische Materialeigenschaften der Si-NP Schicht relevant. Durch laserinduzierte Phasenänderungen der Si-NP, wie beim Aufschmelzen und anschließender Erstarrung, kann es zur Veränderung dieser Materialeigenschaften kommen. Die Materialeigenschaften werden in diesem Kapitel mit den folgenden Methoden untersucht. Die Materialstruktur der erstarrten der Si-Schmelze wurde mittels Raman-spektroskopischer Messungen ermittelt. Mit Hilfe der UV-Vis

Spektroskopie wurden effektive optische Oberflächeneigenschaften wie die Reflektivität und der Absorptionskoeffizient der Si-NP und lasermodifizierter Si μ -Strukturen ermittelt. Die Durchmesser-Verteilung der Si-NP wurde durch Auswertung rasterelektronenmikroskopischer Bilder bestimmt. Weitere relevante Materialeigenschaften konnten der Literatur entnommen werden.

Größenverteilung

Die Analyse der Partikelgrößenverteilung von gemahlene(n) (vgl. Kap. 3.2.2), nicht lasermodifizierten Si-NP wurde anhand von REM-Bildern (Abb. 5.2a)) durch manuelles Ausmessen der Partikel mit Hilfe der Software ImageJ durchgeführt. Daraus ergaben sich die Perzentilen $D_{10_{\text{Si-NP}}}$, $D_{50_{\text{Si-NP}}}$ und $D_{90_{\text{Si-NP}}}$ von 53,9 nm, 67,7 nm und 87,1 nm (Abb. 5.2b)).

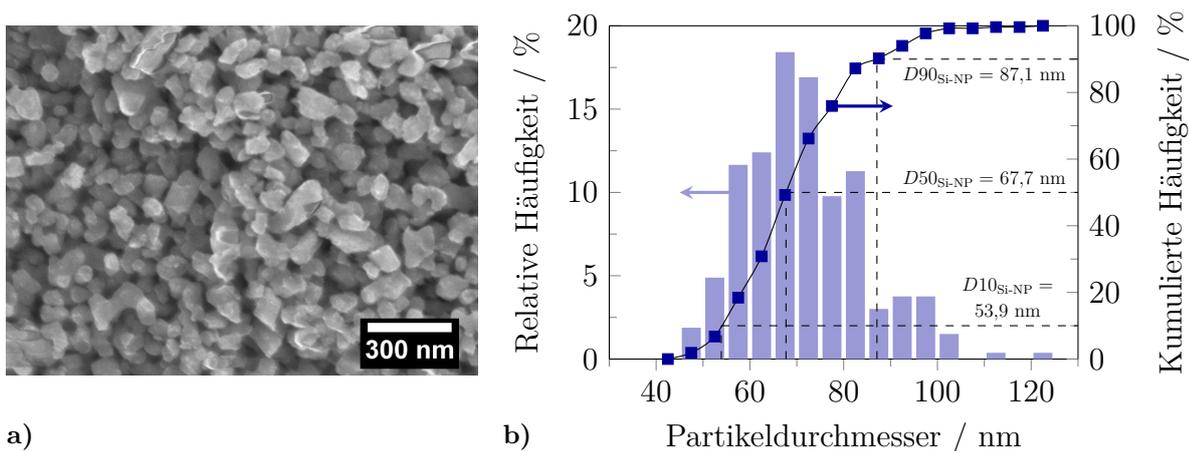


Abb. 5.2: a) REM-Bild von unmodifizierten Si-NP; b) Partikelgrößenverteilung als relative und kumulierte Häufigkeit der Partikel in einer Größenklasse (Klassenbreite 5 nm), mit gekennzeichneten Perzentilen $D_{10_{\text{Si-NP}}}$, $D_{50_{\text{Si-NP}}}$ und $D_{90_{\text{Si-NP}}}$.

Kristallstruktur

Bei der geplusten Lasermodifikation durchlaufen die Si-NP mehrere Phasenumwandlungen, wie das Aufschmelzen und die anschließende Erstarrung, welche mit einer Veränderung der Materialeigenschaften verbunden sind. Mit Hilfe von Raman-spektroskopischer Messungen wurde die Materialstruktur der erstarrten der Si-Schmelze untersucht. Die Raman-Spektren von unmodifizierten Si-NP (I) wurden mit den Raman-Spektren von teilweise (II) und vollständig aufgeschmolzenen (III) Si-NP Schichten und einer kristallinen Si-Referenz (c-Si, IV) verglichen (Abb. 5.3).

Der geringe Durchmesser des Messlasersspots von etwa $1\ \mu\text{m}$ ermöglicht dabei die Charakterisierung einzelner Si μ -Strukturen. Die gezeigten Spektren sind über mehrere Probenpositionen gemittelt und auf das Maximum des Raman-Peaks bei $\sim 521,6\ \text{cm}^{-1}$ normiert. Um die einzelnen dargestellten Spektren voneinander besser unterscheiden zu können, sind sie entlang der Raman-Intensitäts-Achse gegeneinander verschoben (I - IV in Abb. 5.3). Im Vergleich zur c-Si-Referenz (IV in Abb. 5.3) zeigt das Raman-Spektrum der unmodifizierten Si-NP Schicht (I in Abb. 5.3) eine asymmetrische Verbreiterung des Peaks bei $\sim 521,6\ \text{cm}^{-1}$ zu niedrigeren Energien. Der Peak um $521,6\ \text{cm}^{-1}$ kann dabei der transversal optischen (TO) Schwingungsmode von kristallinem Si zugeordnet werden.^[114] Die asymmetrische Verbreiterung zu niedrigeren Energien wird durch Überlagerung des Raman-Spektrums von kristallinem Si mit einem breiten Raman-Peak um $480\ \text{cm}^{-1}$, der TO-Schwingungsmode von amorphem Si (a-Si) hervorgerufen.^[114,115] Dieser wird durch amorphe Komponenten der Probe erzeugt, wie z. B. die Partikeloberflächen, welche als ungeordnetes (amorphes) Material betrachtet werden können. Zusätzlich dazu erzeugt die transversal akustische (TA) Mode von a-Si einen breiten Raman-Peak zwischen 50 und $220\ \text{cm}^{-1}$,^[115] welcher nur im Spektrum der unmodifizierten Si-NP vorhanden ist (Einschub Abb. 5.3).

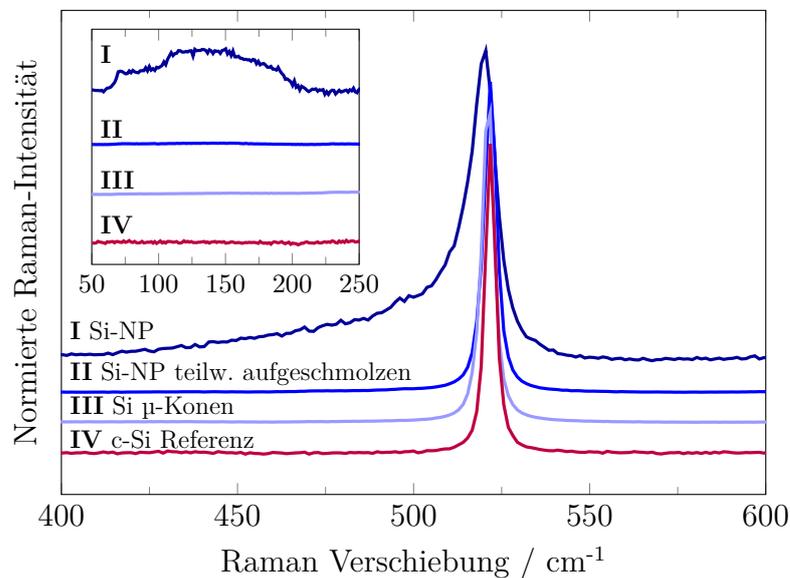


Abb. 5.3: Gemittelte Raman-Spektren von **I**: einer unmodifizierten Si-NP Schicht, **II**: einer teilweise aufgeschmolzenen Si-NP Schicht, **III**: von Si μ -Konen auf Ti/W-beschichteten Quarzglas substraten und **IV**: einer kristallinen Si (c-Si) Referenz. Die Messungen sind auf das Maximum des Raman-Peaks bei $521,6\ \text{cm}^{-1}$ normiert und zur besseren Sichtbarkeit entlang der Raman-Intensitäts-Achse gegeneinander verschoben. Einschub: Niedrigere Energiepeaks zwischen 50 und $220\ \text{cm}^{-1}$, die den amorphen Komponenten der Si-NP zuordnet werden können.

Nach der Lasermodifikation ergibt sich für die resultierenden Si μ -Strukturen ein hochkristallines Raman-Signal unabhängig von der verwendeten Laserenergiedichte (Spektrum II und III in Abb. 5.3), welches gut mit dem Raman-Signal der monokristallinen Si-Referenz (IV in Abb. 5.3) übereinstimmt. Aufgrund der Oberflächensensitivität der Raman-Messung, tragen mögliche unaufgeschmolzene Si-NP unter den gemessenen Si μ -Strukturen nicht zum Raman-Signal bei. Die Messungen deuten daraufhin, dass die Kristallisation bei Erstarrung der Si-Schmelze nicht von der Schmelztiefe der Si-NP Schicht abhängt. Sowohl ein teilweises als auch vollständiges Aufschmelzen der Si-NP Schicht führt zur Ausbildung hochkristalliner Si μ -Strukturen. In den entsprechenden Spektren können keine TO- oder TA-Phononenmoden von amorphem Si nachgewiesen werden, sodass von einem kristallinen Volumenanteil von 100% ausgegangen wird. Die von Kühnel *et al.*^[14] durchgeführten hoch-aufgelösten transmissionselektronen-mikroskopischen (HR-TEM) Messungen einzelner Si μ -Konen, bestätigen die hohe Kristallinität. Es konnte kein Hinweis auf amorphe Komponenten oder Verunreinigungen gefunden werden, lediglich einige Stapelfehler des Kristallgitters wurden im Inneren der Si μ -Konen beobachtet. Diese Befunde stützen die Annahme, dass die Lasermodifikation von Si-NP zur Bildung von polykristallinen Si (poly-Si) μ -Strukturen führt, dessen Materialeigenschaften folglich für die durchgeführten Temperatursimulation genutzt werden.

Reflektivität und Absorptionskoeffizient

UV-Vis-Messungen wurden in einem Wellenlängenbereich von 800 - 210 nm unter Zuhilfenahme einer Ulbricht-Kugel durchgeführt, um die effektive Oberflächenreflektivität der unmodifizierten und gelaserten Si-NP Schichten auf Ti/W-beschichteten Quarzglas substraten zu ermitteln (Abb. 5.4). Für die COMSOL-Simulation sind die Reflektivitätswerte bei einer Wellenlänge von 248 nm von besonderem Interesse, da dies die Wellenlänge des verwendeten Excimer Lasers ist. Es wurden zwei Laserenergiedichten gewählt, eine ($E_{\text{dichte,II}} = 0,42 \text{ J cm}^{-2}$), die die Si-NP Schicht nur teilweise aufschmilzt (vgl. Abb. 5.14a in Kap. 5.2.3), und eine ($E_{\text{dichte,III}} = 1,04 \text{ J cm}^{-2}$), die die Bildung von Si μ -Konen bewirkt (vgl. Abb. 5.14b). Es ergibt sich eine effektive Oberflächenreflektivität bei 248 nm von $R_{\text{I}} = 20,3\%$ für die unmodifizierten Si-NP, $R_{\text{II}} = 26,6\%$ für die teilweise geschmolzene Si-NP Schicht und $R_{\text{III}} = 37,0\%$ für die Si μ -Konen (Abb. 5.4). Die gemessene effektive Reflektivität aller Proben liegt deutlich unter dem Literaturwert für c-Si von $R_{\text{c-Si}} = 67,6\%$.^[116] Für die unmodifizierte (I) und die teilweise aufgeschmolzene (II) Si-NP Schicht ist die niedrigere Reflektivität auf eine inhomogene Oberflächenstruk-

tur zurückzuführen. Durch offene Poren kann die Laserstrahlung in die Partikelschicht eindringen, wo sie an tiefer liegenden Partikeln gestreut und absorbiert wird und somit nicht von der Oberfläche reflektiert wird. Dieses Phänomen wurde bereits für Partikel mit Durchmessern größer als die optische Wellenlänge beschrieben,^[31] wie sie in der additiven Fertigung beim selektiven Laserschmelzen verwendet werden,^[117–119] jedoch nicht für poröse Nanopartikelschichten. Für die aufgeschleuderten Partikelschichten in dieser Arbeit kann eine Porosität von $P_{\text{Si-NP}} = 65\%$ angenommen werden.^[17,53]

Während der gepulsten Lasermodifikation verändert sich die Porenstruktur aufgrund des Aufschmelzens und der Agglomeration der Si μ -Strukturen erheblich (vgl. Abb. 5.14). Bei Probe III (vgl. Abb. 5.14b) wirken die laserinduzierten polykristallinen Si μ -Konen wie eine Oberflächentexturierung, die zu Mehrfachreflexionen an anderen Si-Oberflächen führt, sodass die Gesamtrefektivität der Oberfläche verringert wird. Dieses Phänomen wurde bereits mehrfach für die Oberflächentexturierung von polykristallinem Si in Solarzellen beschrieben.^[120–123]

Eine weitere wichtige Materialeigenschaft bei der Lasermaterialbearbeitung ist der Absorptionskoeffizient des Materials bei der verwendeten Laserwellenlänge. Der Absorptionskoeffizient für c-Si bei einer Wellenlänge von 248 nm beträgt $1,81 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$,^[28]

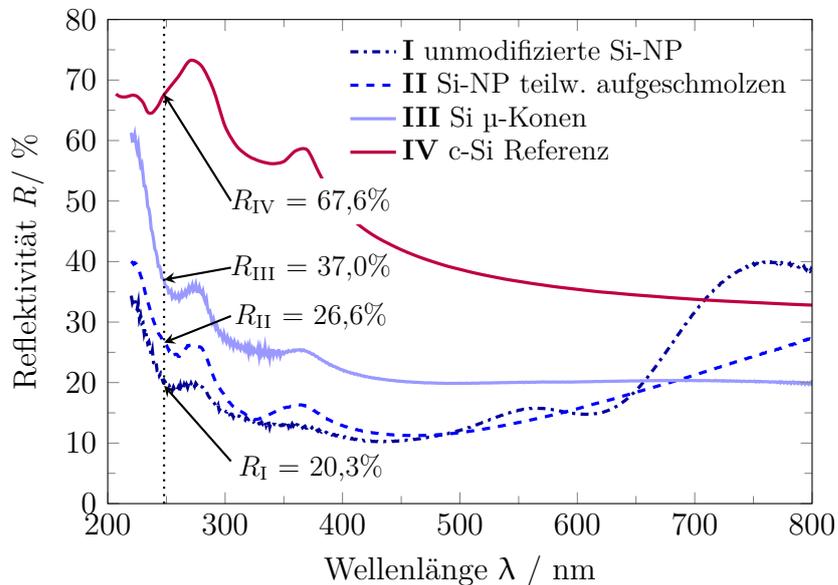


Abb. 5.4: UV-Vis Reflektivitätssmessungen von **I**: einer unmodifizierten Si-NP Schicht, **II**: einer teilweise aufgeschmolzenen Si-NP Schicht (gelasert mit $0,42 \text{ J cm}^{-2}$) und **III**: von Si μ -Konen auf Ti/W-beschichteten Quarzglassubstraten (gelasert mit $1,04 \text{ J cm}^{-2}$) im Vergleich mit **IV**: den Literaturdaten einer kristallinen Si (c-Si) Referenz.^[116] Die gepunktete schwarze Linie kennzeichnet 248 nm, die Wellenlänge des verwendeten Excimer Lasers.

woraus sich eine Absorptionstiefe von 5,5 nm ergibt. Da der Laser jedoch tiefer in die poröse Schicht eindringt, erfolgt die Materialabsorption in unterschiedlichen Tiefen der Schicht, was zu einem geringeren effektiven Absorptionskoeffizienten der Nanopartikelschicht führt. Um einen solchen effektiven Absorptionskoeffizienten für eine poröse Si-NP Schicht zu bestimmen, wurden UV-Vis-Transmissionsmessungen an dünnen Si-NP Schichten durchgeführt (Dicken von ~ 130 , ~ 200 und ~ 320 nm, Abb. 5.5). Während die 320 nm dicke Si-NP Schicht bei einer Wellenlänge von 248 nm eine Transmission von 0% aufweist, zeigen die 200 nm und 130 nm dicken Si-NP Schichten eine Transmission von 4,81% bzw. 14,70% (Einschub in Abb. 5.5).

Aus der Transmission kann die Absorptivität $A_{\text{Si-NP}}$ (vgl. Gl. 4.10 in Kap. 4.7) berechnet werden. Unter Berücksichtigung beider Si-NP Schichtdicken $d_{\text{Si-NP}}$ kann ein mittlerer effektiver Absorptionskoeffizient von $\alpha_{\text{Si-NP}} = 1,50 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ mit einer Abweichung von nur 3,4% zwischen den beiden untersuchten Si-NP Schichtdicken berechnet werden (vgl. Gl. 4.11 in Kap. 4.7). Dies führt zu einer mittleren effektiven Eindringtiefe von $\delta_{\text{Si-NP}} \approx 67 \text{ nm}$ für die poröse Si-NP Schicht (vgl. Gl. 4.12 in Kap. 4.7), was ziemlich genau dem mittleren Partikeldurchmesser von $D_{50_{\text{Si-NP}}} = 67,7 \text{ nm}$ (vgl. Abb. 5.2) entspricht. Die gemessenen und berechneten optischen Materialeigenschaften von Si-NP bei einer Wellenlänge von 248 nm sind in Tab. 5.2 zusammengefasst.

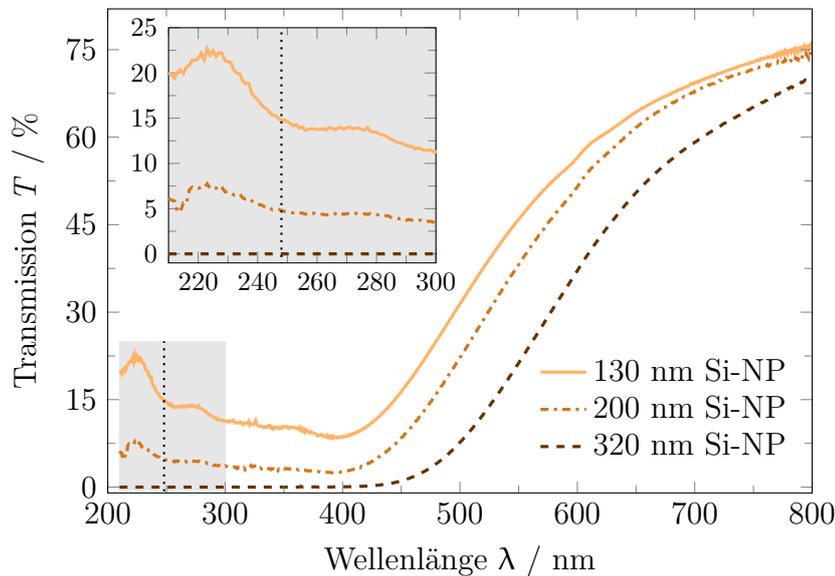


Abb. 5.5: UV-Vis Transmissionsmessungen von Si-NP Schichten mit unterschiedlichen Dicken (130, 200, 320 nm), aufgeschleudert auf Quartzglasssubstraten. Die gepunktete schwarze Linie kennzeichnet 248 nm, die Wellenlänge des verwendeten Excimer Lasers. Einschub: Nahansicht des Wellenlängenbereichs 210 - 300 nm.

Tab. 5.2: Zusammenfassung der optischen Materialparameter bei einer Wellenlänge von 248 nm für unterschiedlich dicke Silizium-Nanopartikel (Si-NP) Schichten.

Optische Eigenschaft	Si-NP Schichtdicke $d_{\text{Si-NP}}$			Herkunft
	130 nm	200 nm	320 nm	
Transmission @ 248 nm $T_{\text{Si-NP}} / \%$	14,70	4,81	0	UV-Vis
Absorptivität @ 248 nm $A_{\text{Si-NP}} / -$	0,83	1,31	/	Gl. 4.10
Absorptionskoeffizient @ 248 nm $\alpha_{\text{Si-NP}} / \text{m}^{-1}$	$1,47 \cdot 10^7$	$1,52 \cdot 10^7$	/	Gl. 4.11
Eindringtiefe @ 248 nm $\delta_{\text{Si-NP}} / \text{nm}$	68	66	/	Gl. 4.12

Materialieigenschaften aus der Literatur

Die weiteren benötigten Materialeigenschaften der Si-NP wurden der Literatur entnommen. Sie werden im Folgenden beschrieben und zusammen mit den Literaturwerten der für das Substrat verwendeten Materialien (W, Ti, Glas) in Tab. 5.3 zusammengefasst.

Die Schmelztemperatur der verwendeten Si-NP wurde von Caninenberg *et al.*^[16,18] und Schierning *et al.*^[124] bestimmt, auf einen Wert von $T_{\text{m,Si-NP}} = 1683$ K. Dieser Wert ist vergleichbar mit der Schmelztemperatur von kristallinem makroskopischen Si ($T_{\text{m,c-Si}} = 1687 \pm 2$ K).^[125] Bei der verwendeten Partikelgröße von $D50 = 67,7$ nm (vgl. Abb. 5.2) ist auch noch kein Absenken der Schmelztemperatur aufgrund von Größeneffekten zu erwarten. Für Si kann erst bei Partikeldurchmessern < 20 nm eine Verringerung des Schmelzpunkts beobachtet werden.^[124,126]

Für die spezifische Wärmekapazität der Si-NP wird der Wert von kristallinem Si angenommen, da eine Erhöhung der spezifischen Wärmekapazität erst für Nanopartikel kleiner ~ 25 nm zu erwarten ist und sich die Wärmekapazität für größere Partikel, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, dem Wert des Festkörpers $C_{\text{p,Si}_s}$ annähert.^[108,109] Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität von kristallinem Si $C_{\text{p,Si}_s}(T)$ wird für den relevanten Temperaturbereich den Messungen von Desai^[125] entnommen (vgl. Tab. A.1 im Anhang). Der Schmelzprozess wird in der COMSOL Simulation durch Addition der Schmelzenthalpie ($L_{\text{m,Si}} = 1,79 \cdot 10^6$ J kg⁻¹)^[125] zur spezifischen Wärmekapazität von festem Si $C_{\text{p,Si}_s}$ modelliert. Entsprechend der DSC Messungen an Si-NP von Caninenberg^[18] und Schierning *et al.*^[124] wird der Einfluss der Schmel-

zenthalpie auf eine Übergangszone von $\Delta T = 55$ K ab der Schmelztemperatur der Si-NP beschränkt. Daraus ergibt sich eine Temperatur des Schmelzenthalpie-Peaks von $T_{m,\text{peak,Si-NP}} = 1710$ K. Für $T > (T_{m,\text{Si-NP}} + \Delta T)$ wird die spezifischen Wärmekapazität von geschmolzenem Si ($C_{p,\text{Si}_m} = 968,5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)^[125] angenommen. Daraus ergibt sich, wie in Gl. 5.4 bereits beschrieben, die gesamte spezifische Wärmekapazität von Si $C_{p,\text{Si}}(T)$, die den Schmelzprozess und die Materialeigenschaften des geschmolzenen Si mit einschließt (Abb. 5.6).

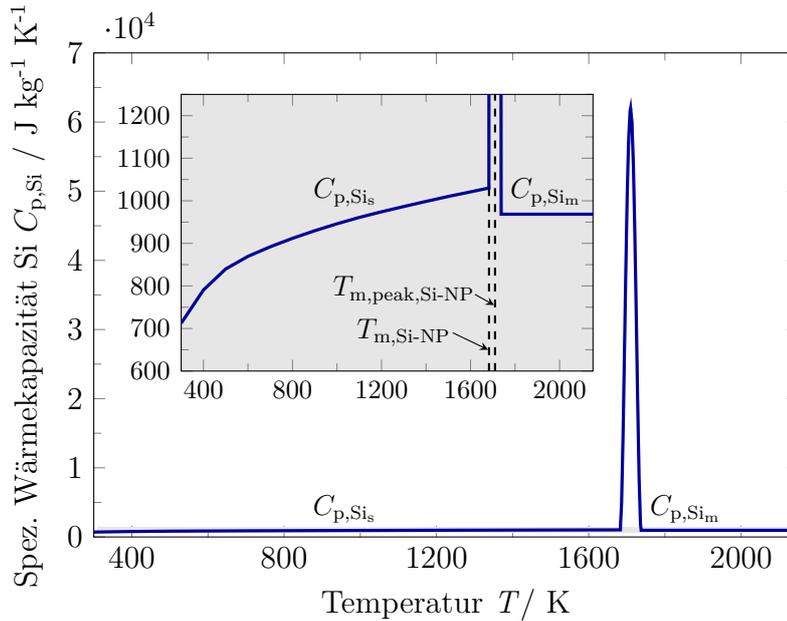


Abb. 5.6: Literaturdaten der spezifischen Wärmekapazität von Si ($C_{p,\text{Si}}$), entnommen von Desai,^[125] in einem Temperaturbereich von 300 – 2150 K mit Beitrag der Schmelzenthalpie ($L_{m,\text{Si}} = 1,79 \cdot 10^6 \text{ J kg}^{-1}$) ab dem Schmelzpunkt der Si-NP in einem Temperaturbereich von $\Delta T = 55$ K. Für $T > (T_{m,\text{Si-NP}} + \Delta T)$ wird die spezifischen Wärmekapazität von geschmolzenen Si C_{p,Si_m} angenommen. Einschub: Nahansicht des Bereichs von 600 – 1200 $\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, die gestichelte Linien kennzeichnen die Schmelztemperatur der Si-NP von $T_{m,\text{Si-NP}} = 1683$ K und die Temperatur des Schmelzenthalpie-Peaks bei $T_{m,\text{peak,Si-NP}} = 1710$ K.

Die Dichte von Si $\rho_{\text{Si}}(T, q)$ kann entsprechend des allgemeinen Ausdrucks zur Beschreibung der temperatur- und zustandsabhängigen Materialeigenschaften berechnet werden (vgl. Gl. 5.3 in Kap. 5.1). Dazu wird zum einen, in Abhängigkeit der Zustandsvariable q (vgl. Gl. 5.2 in Kap. 5.1) die temperaturabhängige Dichte von festem Si $\rho_{\text{Si}_s}(T, q)$ betrachtet (Gl. 5.5), welche entweder den temperaturabhängigen Wert von poly-Si $\rho_{\text{poly-Si}}(T)$ ^[127] annimmt, oder durch Einbeziehung der Porosität der Si-NP Schicht ($P_{\text{Si-NP}} = 64\%$)^[17,53] den temperaturabhängigen Wert von Si-NP $\rho_{\text{Si-NP}}(T)$, und zum anderen die temperaturabhängige Dichte von geschmolzenem Si $\rho_{\text{Si}_m}(T)$ ^[127]

(Gl. 5.6). In die Gleichungen wird die Temperatur in K eingesetzt und die Dichte in kg m^{-3} berechnet.

$$\rho_{\text{Si}_s}(T, q) = \begin{cases} \rho_{\text{Si-NP}}(T) = (1 - P_{\text{Si-NP}}) \cdot (2300 - 2,19 \cdot 10^{-2} \cdot T) & \text{für } q = 1 \\ \rho_{\text{poly-Si}}(T) = 2300 - 2,19 \cdot 10^{-2} \cdot T & \text{für } q = 0 \end{cases} \quad (5.5)$$

$$\rho_{\text{Si}_m}(T) = 2540 - 2,19 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1,21 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \quad (5.6)$$

Der Verlauf von ρ_{Si} ist in Abhängigkeit von T und q in Abb. 5.7 dargestellt. Die eingetragenen Punkte 1 – 7 zeigen diskrete Positionen während des Aufheizens und Abkühlens.

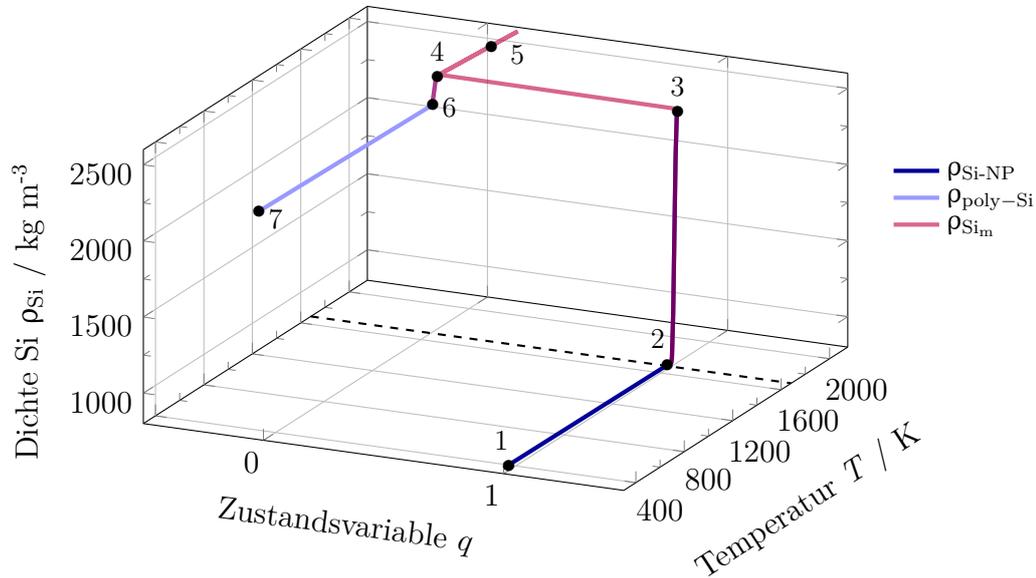


Abb. 5.7: Temperatur- und zustandsabhängige Dichte von Si. Die Zustandsvariable q ändert ihren Wert in COMSOL dauerhaft von 1 auf 0, sobald die Si-NP aufgeschmolzen wurden. Dadurch kann bei erneuten Abkühlen die Erstarrung als poly-kristallines Si modelliert werden (zwischen Punkt 3 und 4). Punkt 1: Dichte der Si-NP ($\rho_{\text{Si-NP}}$) im Ausgangszustand bei 300 K; Punkt 2: $\rho_{\text{Si-NP}}$ zu Beginn des Aufschmelzens bei $T_{\text{m,Si-NP}} = 1683$ K (gestrichelte Linie); Punkt 3: Dichte von geschmolzenem Si (ρ_{Si_m}) nach vollständigem Aufschmelzen der Si-NP bei 1730 K; Punkt 4: Zustandsvariable q ändert ihren Wert von 1 auf 0, ρ_{Si_m} bei 1730 K; Punkt 5: ρ_{Si_m} nach weiterem Aufheizen auf 2000 K; Punkt 6: ρ_{Si_m} nach vollständigem Abkühlen auf 1730 K, Punkt 7: $\rho_{\text{poly-Si}}$ nach Abkühlen auf 300 K.

Die Wärmeleitfähigkeit von Si ($\kappa_{\text{Si}}(T, q)$) kann äquivalent zur Dichte mit dem allgemeinen Ausdruck zur Beschreibung der temperatur- und zustandsabhängigen Materialeigenschaften berechnet werden (vgl. Gl. 5.3). Dabei wird ebenfalls die Wärmeleitfähigkeit des festen Si ($\kappa_{\text{Si}_s}(T, q)$, Gl. 5.7), entweder Si-NP ($\kappa_{\text{Si-NP}}(T)$)^[16] oder poly-Si

$(\kappa_{\text{poly-Si}}(T))^{[128]}$ und des geschmolzenen Si ($\kappa_{\text{Si}_m} = 58,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)^[129] mit einbezogen. In die Gleichungen wird die Temperatur in K eingesetzt und die Wärmeleitfähigkeit in $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ berechnet.

$$\kappa_{\text{Si}_s}(T, q) = \begin{cases} \kappa_{\text{Si-NP}}(T) = (0,43 - 3,35 \cdot 10^{-4} \cdot T + 4,60 \cdot 10^{-7} \cdot T^2) & \text{für } q = 1 \\ \kappa_{\text{poly-Si}}(T) = (3 \cdot 10^{-4} + 1,56 \cdot 10^{-5} \cdot T + 1,65 \cdot 10^{-8} \cdot T^2)^{-1} & \text{für } q = 0 \end{cases} \quad (5.7)$$

Der Verlauf von κ_{Si} ist in Abhängigkeit von T und q in Abb. 5.8 dargestellt. Die eingetragenen Punkte 1 – 7 zeigen diskrete Positionen während des Aufheizens und Abkühlens.

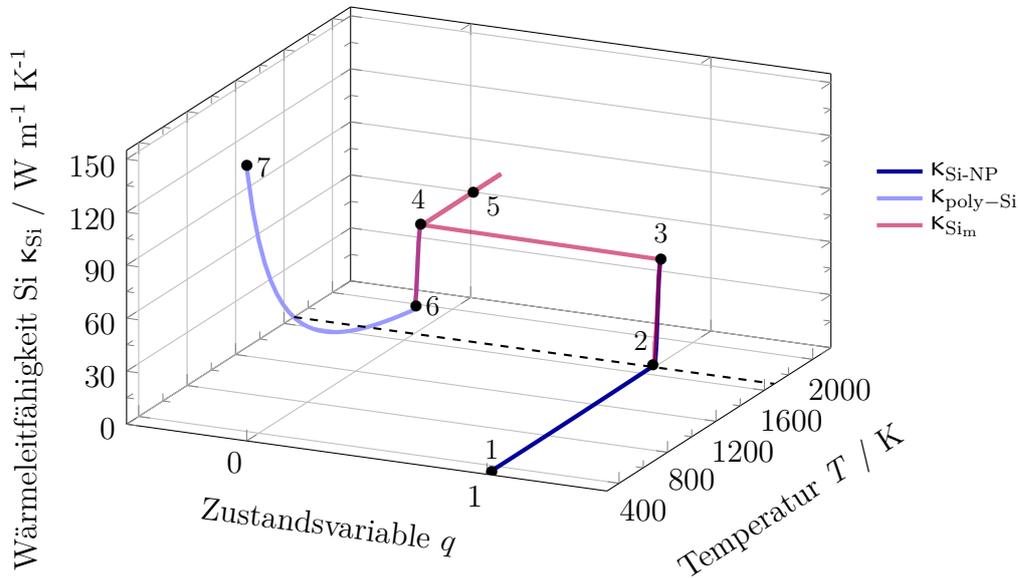


Abb. 5.8: Temperatur- und zustandsabhängige Wärmeleitfähigkeit von Si (κ_{Si}). Die Zustandsvariable q ändert ihren Wert in COMSOL dauerhaft von 1 auf 0, sobald die Si-NP aufgeschmolzen wurden. Dadurch kann bei erneutem Abkühlen die Erstarrung als polykristallines Si modelliert werden (zwischen Punkt 3 und 4). Punkt 1: Wärmeleitfähigkeit der Si-NP ($\kappa_{\text{Si-NP}}$) im Ausgangszustand bei 300 K; Punkt 2: $\kappa_{\text{Si-NP}}$ zu Beginn des Aufschmelzens bei $T_{\text{m,Si-NP}} = 1683 \text{ K}$ (gestrichelte Linie); Punkt 3: Wärmeleitfähigkeit von geschmolzenem Si (κ_{Si_m}) nach vollständigem Aufschmelzen der Si-NP bei 1730 K; Punkt 4: Zustandsvariable q ändert ihren Wert von 1 auf 0, κ_{Si_m} bei 1730 K; Punkt 5: κ_{Si_m} nach weiterem Aufheizen auf 2000 K; Punkt 6: κ_{Si_m} nach vollständigem Abkühlen auf 1730 K, Punkt 7: $\kappa_{\text{poly-Si}}$ nach Abkühlen auf 300 K.

Der thermische Emissionsgrad ϵ_{th} einer Materialoberfläche gibt an, wie effektiv Energie in Form von Wärmestrahlung an die Umgebung abgegeben wird. Der Wert wird im Vergleich zu einem schwarzen Körper (idealer Wärmestrahler, $\epsilon_{\text{th}} = 1$) angegeben. In der Simulation wird der Wert als materialspezifischer Parameter zur Berechnung der

wärmestrahlungsbasierten Energieverluste verwendet (vgl. Gl. 2.5). Der temperaturabhängige thermische Emissionsgrad von poly-Si $\epsilon_{\text{th,poly-Si}}$ kann nach Virzi^[130] mit der folgenden Gleichung 5.8 beschrieben werden. Dabei ist T die Temperatur in Kelvin.

$$\epsilon_{\text{th,poly-Si}} = 0,266 + 1,859 \cdot T^{-0,200} \cdot \exp\left(\frac{-1,036 \cdot 10^{25}}{T^{8,833}}\right) \quad (5.8)$$

Alle Materialparameter von Si und der verwendeten Substratmaterialien (W, Ti, Glas) sind in Tab. 5.3 zusammengefasst.

Tab. 5.3: Zusammenfassung der thermischen und optischen Materialeigenschaften von Silizium-Nanopartikeln (Si-NP), polykristallinem Silizium (poly-Si), Wolfram (W), Titan (Ti) und Quarzglas und deren Schmelzen (Index m, z. B. Si_m), die in der durchgeführten 1D Temperatursimulation verwendet werden. Die angegebene Wertespanne gilt bei Temperaturabhängigkeit des Parameters jeweils für den relevanten Temperaturbereich mit Verweis auf die entsprechende Gleichung im Text. Die Parameter wurden entweder im Rahmen dieser Arbeit selbst gemessen oder den jeweiligen angegebenen Literaturquellen entnommen.

MATERIALEIGENSCHAFT	WERT/FORMEL	QUELLE
Mittlerer Durchmesser Si-NP $D_{50_{\text{Si-NP}}} / \text{nm}$	67,6	Gemessen
Schmelztemperatur $T_{\text{m,Si-NP}} / \text{K}$	1683	[17,124]
Peak Schmelztemperatur $T_{\text{m,peak,Si-NP}} / \text{K}$	1710	[124]
Schmelzenthalpie Si $L_{\text{m,Si}} / \text{J kg}^{-1}$	$1,79 \cdot 10^6$	[125]
Verdampfungstemperatur Si $T_{\text{v,Si}} / \text{K}$	3538	[131]
Verdampfungsenthalpie Si $L_{\text{v,Si}} / \text{J kg}^{-1}$	$1,37 \cdot 10^7$	[131]
Wärmekapazität Si-NP & poly-Si $C_{\text{p,Si}}$ $/ \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	712,4 - 1030,1 (Tab. A.1)	[125]
Wärmekapazität Si-Schmelze $C_{\text{p,Si}_m} / \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	968,5	[125]

Fortsetzung auf nächster Seite

Tab. 5.3 – Fortsetzung von vorheriger Seite

Materialeigenschaft	Wert (Gleichung)	Quelle
Porosität Si-NP Schicht $P_{\text{Si-NP}} / \%$	64	[16,53]
Dichte Si-NP Schicht $\rho_{\text{Si-NP}} / \text{kg m}^{-3}$	802,7 - 792,1 (Gl. 5.5 für $q = 1$)	[16,53]
Dichte poly-Si $\rho_{\text{poly-Si}} / \text{kg m}^{-3}$	2293,4 - 2263,2 (Gl. 5.5 für $q = 0$)	[127]
Dichte Si-Schmelze $\rho_{\text{Si,melt}} / \text{kg m}^{-3}$	2532,3 - 2469,1 (Gl. 5.6)	[127]
Wärmeleitfähigkeit Si-NP $\kappa_{\text{Si-NP}} / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	0,28 - 1,08 (Gl. 5.7 für $q = 1$)	[16]
Wärmeleitfähigkeit poly-Si $\kappa_{\text{poly-Si}} / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	154,7 - 13,7 (Gl. 5.7 für $q = 0$)	[128,132]
Wärmeleitfähigkeit geschmolzenes Si $\kappa_{\text{Si,m}} / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	58,6	[129]
Absorptionskoeffizient @248 nm Si-NP Schicht $\alpha_{\text{Si-NP}} / \text{m}^{-1}$	$1,49 \cdot 10^7$	Gemessen
Absorptionskoeffizient @248 nm poly-Si $\alpha_{\text{poly-Si}} / \text{m}^{-1}$	$1,81 \cdot 10^8$	[28]
Reflektivität @248 nm Si-NP Schicht $R_{\text{Si-NP}} / \%$	20,3	Gemessen
Reflektivität @248 nm zum Teil aufgeschmolzene Si-NP Schicht (poly-Si) $R_{\text{poly-Si}} / \%$	26,6	Gemessen
Reflektivität @248 nm Si μ -Konen $R_{\text{Si-}\mu\text{-Konen}} / \%$	37,0	Gemessen

Fortsetzung auf nächster Seite

Tab. 5.3 – Fortsetzung von vorheriger Seite

Materialeigenschaft	Wert (Gleichung)	Quelle
Thermische Emissivität poly-Si $\epsilon_{\text{th,poly-Si}} / -$	0,27 - 0,69 (Gl. 5.8)	[130]
Thermische Emissivität Si-Schmelze $\epsilon_{\text{th,Si}_m} / -$	0,3	[130]
Schmelztemperatur W $T_{\text{m,W}} / \text{K}$	3695	[111]
Schmelzenthalpie W $L_{\text{m,W}} / \text{J kg}^{-1}$	$1,47 \cdot 10^5$	[133]
Wärmekapazität W $C_{\text{p,W}} / \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	132,1 - 365,7	[134]
Wärmekapazität W-Schmelze $C_{\text{p,W}_m} / \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	292	[133]
Wärmeleitfähigkeit W $\kappa_{\text{W}} / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	177,0 - 87,7	[135]
Wärmeleitfähigkeit W-Schmelze $\kappa_{\text{W}_m} / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	64,7 - 95,0	[136]
Dichte W $\rho_{\text{W}} / \text{kg m}^{-3}$	19250 - 17940	[136]
Dichte W-Schmelze $\rho_{\text{W}_m} / \text{kg m}^{-3}$	16760 - 15130	[136]
Schmelztemperatur Ti $T_{\text{m,Ti}} / \text{K}$	1941	[111]
Schmelzenthalpie Ti $L_{\text{m,Ti}} / \text{J kg}^{-1}$	$3,04 \cdot 10^5$	[137]
Wärmekapazität Ti $C_{\text{p,Ti}} / \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	550,1 - 792,2	[134]
Wärmekapazität Ti-Schmelze $C_{\text{p,Ti}_m} / \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	986,7	[134]
Wärmeleitfähigkeit Ti $\kappa_{\text{Ti}} / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	22,4 - 28,3	[135]
Wärmeleitfähigkeit Ti-Schmelze $\kappa_{\text{Ti}_m} / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	31	[111]
Dichte Ti $\rho_{\text{Ti}} / \text{kg m}^{-3}$	4510	[138]

Fortsetzung auf nächster Seite

Tab. 5.3 – Fortsetzung von vorheriger Seite

Materialeigenschaft	Wert (Gleichung)	Quelle
Dichte Ti-Schmelze ρ_{Ti_m} / kg m^{-3}	4195	[139]
Schmelztemperatur Glas $T_{\text{m,Glas}}$ / K	1988	[140]
Schmelzenthalpie Glas $L_{\text{m,Glas}}$ / J kg^{-1}	$2,37 \cdot 10^5$	[140]
Wärmekapazität Glas $C_{\text{p,Glas}}$ / $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	736 - 1224	[141]
Wärmekapazität Glas-Schmelze $C_{\text{p,Glas}_m}$ / $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	1354	[141]
Wärmeleitfähigkeit Glas κ_{Glas} / $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	1,36 - 2,00	[142]
Dichte Glas ρ_{Glas} / kg m^{-3}	2200	[142]

5.2.3 Experimentelle Validierung der Temperatursimulation

Die Genauigkeit der Temperatursimulation wird zunächst durch den Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Ergebnissen überprüft. Dafür wurde die Modifikation von Si-NP mit einzelnen Laserschüssen bei unterschiedlichen Laserenergiedichten exemplarisch für eine 320 nm dicke Si-NP Schicht simuliert. Als Ergebnis wird daraus die Schmelztiefe ($T > T_{\text{m,Si-NP}} = 1683 \text{ K}$) für die einzelnen Laserenergiedichten extrahiert (Abb. 5.9). Die Si-NP schmelzen laut Simulation das erste Mal bei einer Energiedichte von $0,033 \text{ J cm}^{-2}$ auf und es ergibt sich eine Schmelztiefe von 17,5 nm, was nur einem Viertel eines einzelnen Si-NP entspricht ($D_{50_{\text{Si-NP}}} = 67,7 \text{ nm}$). Da in der Simulation die poröse Si-NP Schicht näherungsweise als effektives Medium behandelt wird und die genaue Nanostruktur nicht berücksichtigt wird, ist in der Simulation das Aufschmelzen auch von kleineren Bruchteilen eines einzelnen Partikels möglich. Laut Simulation werden Schmelztiefen, die den Durchmesser eines einzelnen Si-NP übersteigen für Energiedichten von $> 0,05 \text{ J cm}^{-2}$ erreicht (grau schattierter Bereich in Abbildung 5.9). Mit zunehmender Laserenergiedichte nimmt auch die Schmelztiefe zu, bis

ein vollständiges Aufschmelzen der Si-NP Schicht, d. h. die verbleibende Schichtdicke beträgt weniger als ein einzelnes Partikel, für Energiedichten von mehr als $0,25 \text{ J cm}^{-2}$ erreicht wird (Schmelztiefe $> 252 \text{ nm}$).

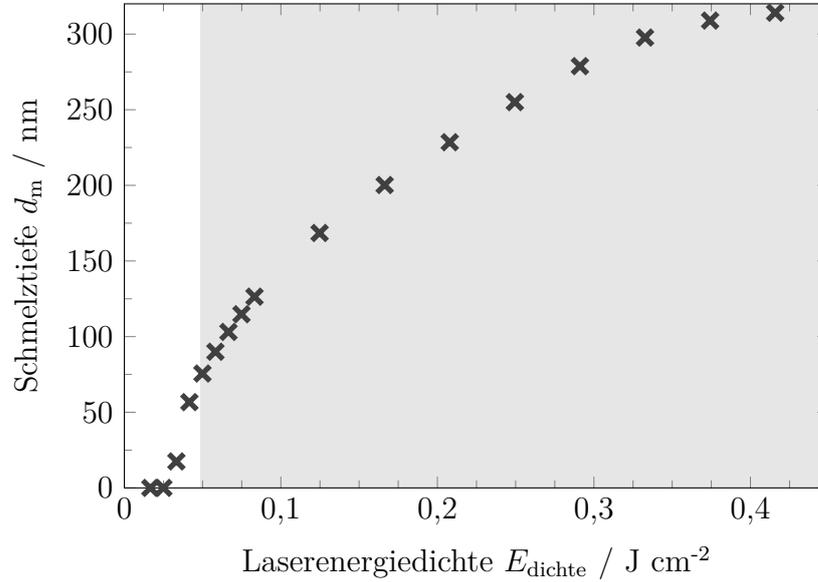


Abb. 5.9: Simulationsergebnisse der Schmelztiefe d_m einer 320 nm dicken Si-NP Schicht bei einzelnen Laserschüssen mit unterschiedlichen Laserenergiedichten E_{dichte} . Der grau schattierte Bereich zeigt die Laserenergiedichten an, die die Schicht tiefer als den Durchmesser eines einzelnen Si-NP ($D_{50\text{Si-NP}} = 67,7 \text{ nm}$, vgl. Abb. 5.2b) aufschmelzen.

Zur experimentellen Abschätzung der minimal benötigten Laserenergiedichte, um eine morphologische Veränderung der Si-NP (Versintern oder Aufschmelzen) zu erreichen, wurde die Breite des gelaserten Bereichs eines einzelnen Laserschusses anhand von REM-Bildern vermessen. Durch den Vergleich der gemessenen Breite mit dem räumlichen Intensitätsprofil des Lasers (vgl. Abb. 3.3 in Kap. 3.1.2) kann die minimal erforderliche lokale Laserintensität (I_{lok} in $\text{W } \mu\text{m}^{-2}$) zur Veränderung der Si-NP ermittelt werden. Für diese lokale Laserintensität kann wiederum die benötigte Laserenergiedichte (in J cm^{-2}) berechnet werden, welche im Maximum des Laserintensitätsprofils die gleiche Laserintensität aufweisen würde (s. Gl. 3.5 in Kap. 3.1.2 für die Umrechnung).

Um mehrere Messpunkte zu erhalten, wurde eine 320 nm dicke Si-NP Schicht auf einem Ti/W-beschichteten Quarzglassubstrat mit einzelnen Laserschüssen unterschiedlicher Pulsenergiedichte ($0,21 - 3,74 \text{ J cm}^{-2}$) modifiziert. Die Messung der Breite des Laserprofils ist in Abb. 5.10 beispielhaft für einen einzelnen Laserpuls mit einer Energiedichte von $2,08 \text{ J cm}^{-2}$ gezeigt. Aus der gemessenen Breite von $89,72 \mu\text{m}$ (weißer Pfeil in Abb. 5.10) ergibt sich auf der linken und rechten Seite des Laserintensitätsprofils eine lokale Intensität von $I_{\text{lok}} = 0,058 \text{ W } \mu\text{m}^{-2}$.

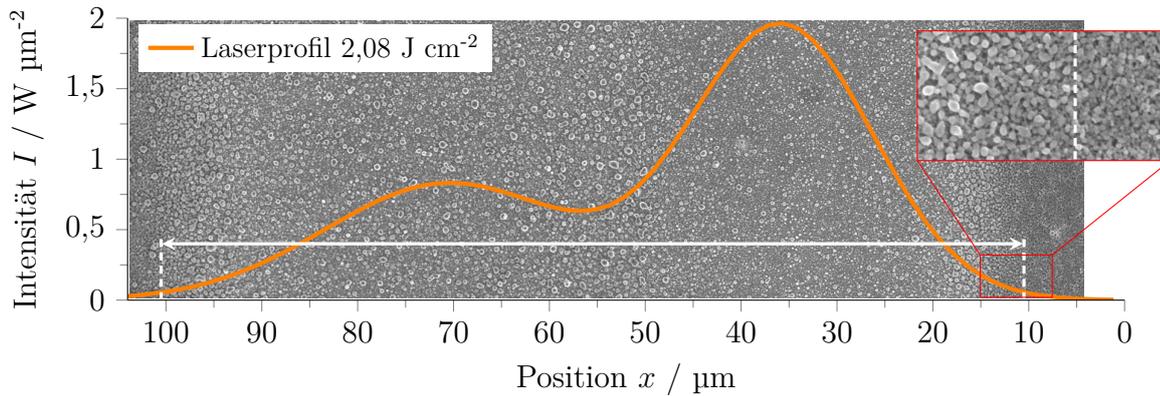


Abb. 5.10: Die Bestimmung der minimal erforderlichen Laserintensität um eine morphologische Veränderungen von Si-NP zu erhalten, erfolgt durch den Vergleich des Laserintensitätsprofils (orangene Linie, $2,08 \text{ J cm}^{-2}$) eines einzelnen Laserschusses mit dem REM-Bild der gelaserten Si-NP. Der gelaserte Bereich, in dem sich die Si-NP morphologisch verändert haben (gesintert und geschmolzen), ist mit dem weißen Pfeil markiert.

Diese händische Auswertung der gelaserten Breite wurde analog für alle untersuchten Pulsenergien von zwei Personen unabhängig voneinander durchgeführt (Abb. 5.11). Die Unterschiede in den gemessenen Breiten sind in Form der Standardabweichung als Fehlerbalken dargestellt. Mit zunehmender Pulsenergie die auf der Probe ankommt steigt auch die gemessene Breite des Laserprofils erwartungsgemäß an (magenta Rauten in Abb. 5.11). Für die jeweiligen lokalen Laserintensitäten am linken und rechten Rand des Laserprofils (graue Kreise in Abb. 5.11) ergibt sich für alle untersuchten Pulsenergien ein Mittelwert von $I_{\text{lok}} = 0,054 \pm 0,010 \text{ W } \mu\text{m}^{-2}$. Im Vergleich zu den Laserintensitäten beim Maximum des Laserprofils ($I_{\text{max}} = 0,2 - 3,5 \text{ W } \mu\text{m}^{-2}$) bleibt dieser Wert annähernd konstant unabhängig von der verwendeten Pulsenergie. Diese minimale Laserintensität um die Oberfläche der Si-NP Schicht aufzuschmelzen entspricht dem Maximum eines Laserpulses mit einer Pulsenergiegedichte von $0,057 \pm 0,011 \text{ J cm}^{-2}$ (vgl. Gl. 3.5 und Gl. 3.6 für die Umrechnung). Dieser experimentell ermittelte Schwellenwert zum Aufschmelzen der Si-NP stimmt gut mit der zuvor simulierten minimalen Energiedichte überein, bei der die Schmelztiefe den Durchmesser eines einzelnen Si-NP übersteigt ($0,05 \text{ J cm}^{-2}$, vgl. Abb. 5.9).

Um diese minimale Pulsenergiegedichte zum Aufschmelzen der Si-NP nochmals zu verifizieren, wurden REM-Bilder von Proben analysiert, welche mit einzelnen Laserpulsen $< 0,1 \text{ J cm}^{-2}$ modifiziert wurden (Abb. 5.12). Morphologische Veränderungen der Si-NP Schicht waren dabei auf den REM-Bildern nur für Pulsenergiegedichten $> 0,062 \text{ J cm}^{-2}$ sichtbar (Abb. 5.12b - d)), was in guter Übereinstimmung mit den zuvor abgeschätzten und simulierten Werten steht.

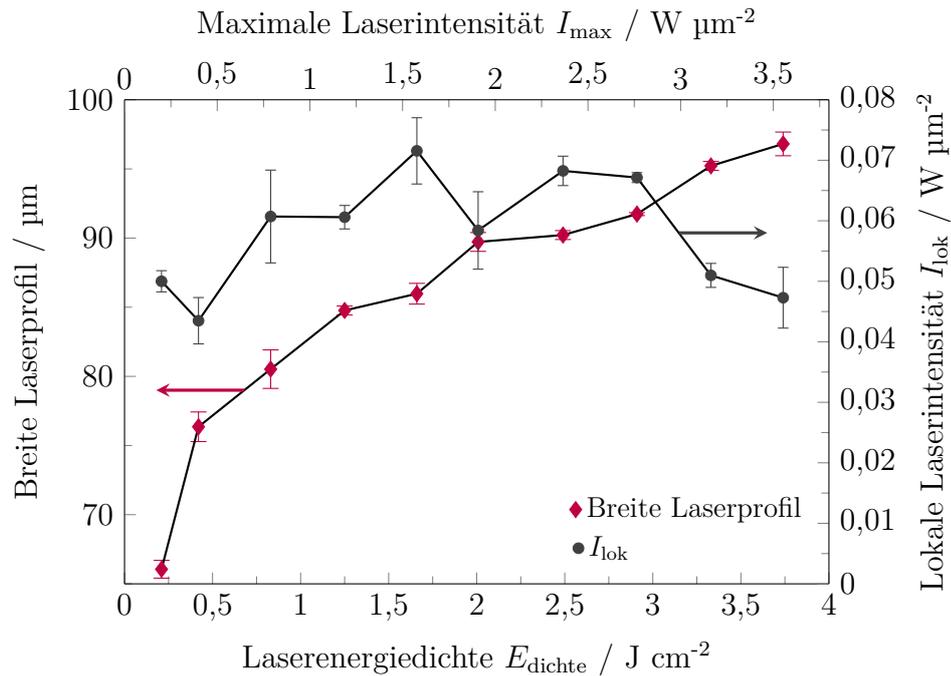


Abb. 5.11: Breite des Laserprofils (\blacklozenge), gemessen aus REM-Bildern einzelner Laserschüsse unterschiedlicher Laserenergiedichte auf eine 320 nm dicke Si-NP Schicht. Die lokale Laserintensität (I_{lok} , \bullet) an den Rändern des Laserprofils lässt sich durch Vergleich der gemessenen Breite mit dem Gesamtintensitätsprofil des Lasers ermitteln und mit Gl. 3.7 berechnen.

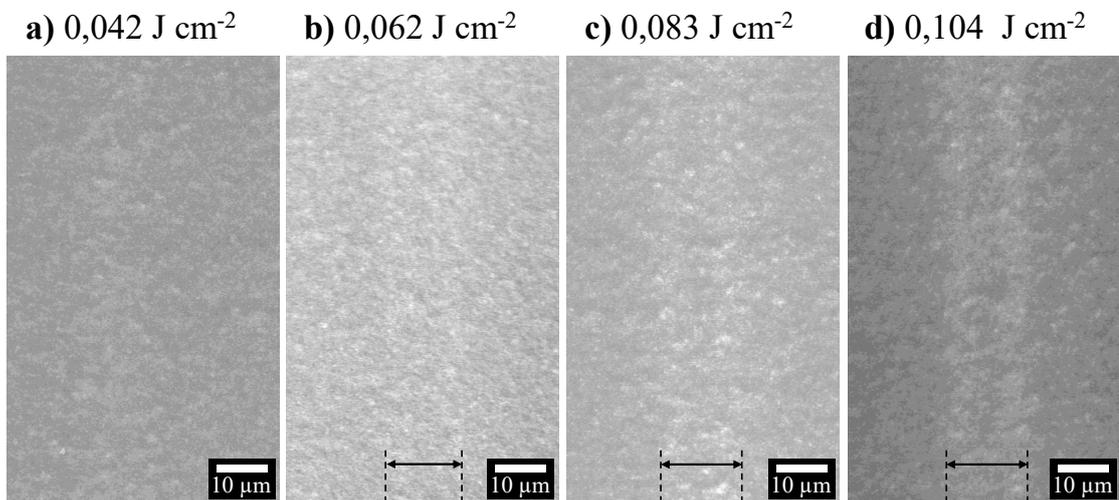


Abb. 5.12: REM-Bilder von Proben, die mit einzelnen Laserschüssen unterschiedlicher Laserenergie modifiziert wurden: **a)** $0,042 \text{ J cm}^{-2}$, **b)** $0,062 \text{ J cm}^{-2}$, **c)** $0,083 \text{ J cm}^{-2}$, **d)** $0,104 \text{ J cm}^{-2}$. Der Bereich, in dem eine laserinduzierte Veränderung der Si-NP Schicht zu erkennen ist, ist mit einem Pfeil markiert. Bei $0,042 \text{ J cm}^{-2}$ sind keine Veränderungen zu erkennen.

In einem nächsten Schritt wurde das sequentielle Aufschmelzen einer Si-NP Schicht während eines Laserscans für einen Punkt auf der Probe simuliert. Bei einer Scangeschwindigkeit von $9,3 \text{ mm s}^{-1}$ und einer Pulsfrequenz von 50 Hz bewegt sich das Laserprofil zwischen den Pulsen um $3,1 \text{ }\mu\text{m}$ vorwärts. Dadurch wird bei einem Laserscan jeder Punkt auf der Proben von 29 Laserpulsen mit unterschiedlicher Laserintensität bestrahlt (vgl. Abb. 3.5). Nach jeder Simulation eines Laserpulses wurde die Schmelztiefe der Si-NP Schicht bestimmt und die polykristalline Erstarrung der Si-Schmelze berücksichtigt indem die Materialzuordnung der Knotenpunkte des 1D-Gitters für den nächsten Laserpuls entsprechend angepasst wurde (von Si-NP zu poly-Si, vgl. Kap. 5.1).

Im Folgenden werden die Simulationsergebnisse exemplarisch für eine 320 nm dicke Si-NP Schicht gezeigt, welche mit einer Laserenergiedichte von $1,04 \text{ J cm}^{-2}$ bearbeitet wurde. Anschließend werden die Simulationsergebnisse mit den experimentellen Ergebnissen einer laser-bearbeiteten Probe verglichen. Als Simulationsergebnis kann die zeit- und tiefenabhängige Temperaturverteilung in der Si-NP Schicht und Substrat extrahiert werden, wie beispielhaft gezeigt für Puls 1 (Abb. 5.13a)), bei dem eine lokale Laserintensität von $I_{\text{lok}} = 0,05 \text{ W }\mu\text{m}^{-2}$ zum ersten Aufschmelzen der Oberfläche der Si-NP Schicht führt, Puls 5 (Abb. 5.13b)), bei dem die Si-NP Schicht zum ersten Mal vollständig aufschmilzt ($I_{\text{lok}} = 0,43 \text{ W }\mu\text{m}^{-2}$), und Puls 9 (Abb. 5.13c)) bei der maximalen Laserintensität von $I_{\text{max}} = 0,98 \text{ W }\mu\text{m}^{-2}$. Die Schmelztiefe der übrigen 21 Laserpulse ist als Aneinanderreihung aller Schmelzisothermen gezeigt (Abb. 5.13d)). Zur besseren Übersichtlichkeit der Abbildung wurde die Dauer zwischen zwei Pulsen von 20 ms auf 1 ns verkürzt. Nur vier Pulse (Nummer 5, 8, 9 und 10) führen zum vollständigen Aufschmelzen der Si-Schicht (Schmelztiefe = 320 nm). In Puls 5 kommt es erstmalig zum vollständigen Aufschmelzen, sodass die Schicht für die nächsten Laserpulse vollständig als poly-Si angenommen wird. Die deutlich unterschiedlichen Materialeigenschaften von poly-Si im Vergleich zu Si-NP, wie z. B. Dichte und Wärmeleitfähigkeit (vgl. Tab. 5.3), bewirken einen Unterschied im Schmelzverhalten, sodass sich eine andere Form der Schmelzisotherme ergibt.

Aus den Laserpulsen 8 und 10, also den Pulsen vor und nach dem Puls mit maximaler Laserintensität, lässt sich eine minimal benötigte lokale Laserintensität von $I_{\text{lok}} = 0,93 \text{ W }\mu\text{m}^{-2}$ ableiten, die benötigt wird um das 320-nm dicke poly-Si vollständig aufzuschmelzen. Die Laserintensität der folgenden Pulse liegt unter diesem Schwellenwert, sodass das poly-Si nur teilweise aufgeschmolzen wird. Insgesamt ist das Si an der Grenzfläche zum Wolfram während des gesamten Laserscans nur für $41,5 \text{ ns}$ geschmolzen. Bei allen Laserpulsen werden die entsprechenden Schmelztemperaturen der Substratmaterialien nicht überschritten (vgl. Tab. 5.3).

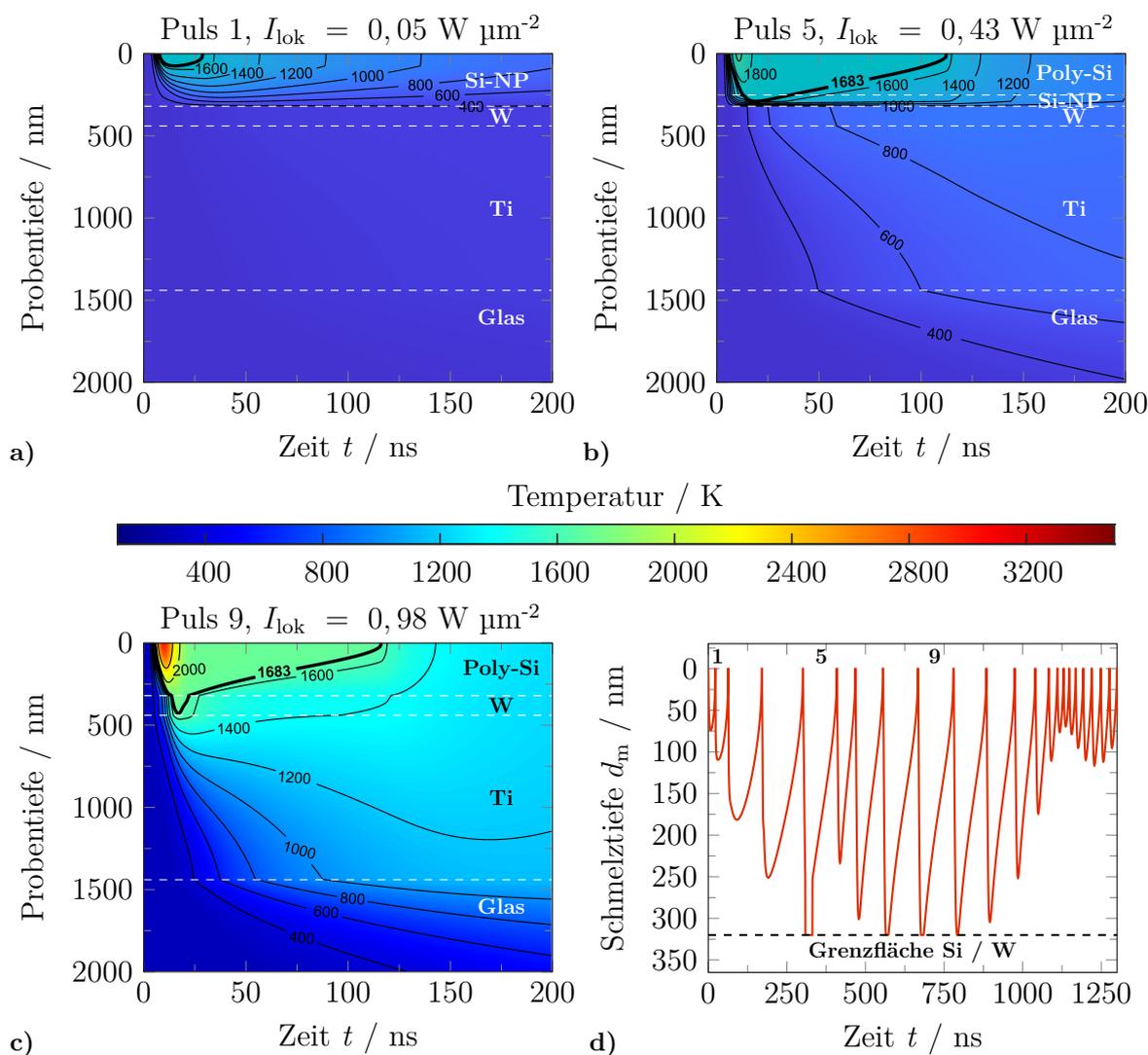


Abb. 5.13: Ergebnisse der Temperatursimulation eines Laserscans ($1,04 \text{ J cm}^{-2}$) einer 320 nm dicken Si-NP Schicht auf einem Titan- (Ti, $1 \text{ }\mu\text{m}$) und Wolfram- (W, 120 nm) beschichtetem Quarzglassubstrat, dargestellt als zeit- und tiefenabhängiger Temperaturverlauf in der Probe mit beschrifteten Isothermen für **a)** Puls 1 (erstes Aufschmelzen der Si-NP bei einer lokalen Laserintensität von $I_{\text{lok}} = 0,05 \text{ W }\mu\text{m}^{-2}$), **b)** Puls 5 (erstes vollständiges Aufschmelzen der Si-NP Schicht bei $I_{\text{lok}} = 0,43 \text{ W }\mu\text{m}^{-2}$) und **c)** Puls 9 (bei maximaler Laserintensität von $I_{\text{lok}} = 0,98 \text{ W }\mu\text{m}^{-2}$). Die Schmelzisootherme von Si ($T_{\text{m,Si-NP}} = 1683 \text{ K}$) ist als fette schwarze Linie eingezeichnet. **d)** Aneinanderreihung aller zeitabhängigen Schmelzisoothermen mit den angegebenen Pulsen 1, 5 und 9. Zur besseren Übersichtlichkeit der Abbildung ist die Dauer zwischen zwei Pulsen von 20 ms auf 1 ns verkürzt. Insgesamt ist Si an der Grenzfläche zu W (gestrichelte schwarze Linie) für $41,5 \text{ ns}$ lang geschmolzen.

Der simulierte sequenzielle Schmelzprozess der Si-NP während der gepulsten Lasermodifikation wurde mit Hilfe von REM-Aufnahmen des Endbereiches einer laserbearbeiteten Probe weiter untersucht (Abb. 5.14). Dazu wurde eine 320 nm dicke Si-NP Schicht mit einem Laserscan bei einer Energiedichte von $2,08 \text{ J cm}^{-2}$ modifiziert. Diese

Energiedichte bewirkt ein vollständiges Aufschmelzen der Si-NP Schicht und die Bildung freistehender Si μ -Konen. Die Laserintensitätsverteilung im gescannten Bereich setzt sich aus einzelnen Laserpulsen (grüne Linien in Abb. 5.14) mit einem Abstand von $\Delta x = 3,1 \mu\text{m}$ zusammen. Jeder Abschnitt auf den Proben wird also von mehreren Laserpulsen mit zunehmender Intensität bestrahlt, sodass es zu einem sequentiellen Aufschmelzen der Si-NP Schicht kommt. Aufgrund der räumlichen Ausdehnung des Laserprofils (vgl. Abb. 3.3) nimmt die maximale Laserintensität im Endbereich des Laserscans von einem konstanten Wert innerhalb des gescannten Bereichs entsprechend des Laserintensitätsprofils ab (schwarze gestrichelte Linie in Abb. 5.14).

Da der Endbereich des Laserscans noch nicht der maximalen Laserenergie ausgesetzt wurde, erlaubt dieser einen Einblick in die verschiedenen Stadien des sequentiellen Aufschmelzens der Si-NP Schicht. Wie zuvor abgeschätzt (vgl. Abb. 5.10) sind erste morphologische Veränderungen der Si-NP bei Laserintensitäten von $0,054 \pm 0,010 \text{ W } \mu\text{m}^{-2}$ sichtbar (rote Linie in Abb. 5.14). Mit zunehmender lokaler maximaler Laserintensität entsteht ein dichtes und miteinander verbundenes Netzwerk aus Si μ -Strukturen (Abb. 5.14a entspricht der Vergrößerung von Punkt a in Abb. 5.14, $I_{\text{lok}} = 0,39 \text{ W } \mu\text{m}^{-2}$). Für Laserintensitäten größer $0,39 \text{ W } \mu\text{m}^{-2}$ ist das Wolframsubstrat zwischen den Si μ -Strukturen zu erkennen, was auf ein vollständiges Aufschmelzen der Si-NP Schicht und auf erste Entnetzungeffekte an diesen Stellen hindeutet. Diese Laserintensität stimmt gut mit der Simulation überein, welche das erste vollständige Aufschmelzen der Si-NP Schicht bei einer Laserintensität von $0,43 \text{ W } \mu\text{m}^{-2}$ vorhersagt (siehe Abb. 5.13b). Für höhere Laserintensitäten bilden sich separierte Si μ -Konen aus (Vergrößerung von Punkt b in Abb. 5.14b, $I_{\text{lok}} = 0,98 \text{ W } \mu\text{m}^{-2}$), wobei der Abstand zwischen den einzelnen Si μ -Konen mit zunehmender Laserintensität zunimmt (Vergrößerung von Punkt c in Abb. 5.14c, $I_{\text{lok}} = 1,57 \text{ W } \mu\text{m}^{-2}$), d. h. die Anzahldichte der Si μ -Konen nimmt ab, bis das Laserintensitätsmaximum erreicht ist ($I_{\text{max}} = 1,96 \text{ W } \mu\text{m}^{-2}$). Im lasergescannten Bereich bleibt die Anzahldichte der Si μ -Konen konstant. Dementsprechend kann die Si μ -Struktur (zusammenhängendes, dichtes Netzwerk oder freistehende Si μ -Konen) sowie die Anzahldichte der Si μ -Konen über die Laserenergiedichte eingestellt und somit auch an mögliche technische Anwendungen der Si μ -Strukturen angepasst werden. Abschließend lässt sich aus dieser Analyse eine minimale Laserintensität von $0,98 \text{ W } \mu\text{m}^{-2}$ ableiten um separierte Si μ -Konen aus einer 320 nm dicken Si-NP Schicht zu generieren (Abb. 5.14b). Diese Laserintensität entspricht einer Laserenergiedichte von $1,04 \text{ J cm}^{-2}$ (s. Gl. 3.5 in Kap. 3.1.2 für die Umrechnung). Die generierten Si μ -Konen stehen dabei in direktem Kontakt mit der unteren Substratmetallisierung ohne eine Zwischenschicht aus unaufgeschmolzenen Si-NP, wodurch ein guter elektrischer Kontakt entsteht, der

für die Anwendung der Si μ -Konen in elektronischen Bauteilen wichtig ist.

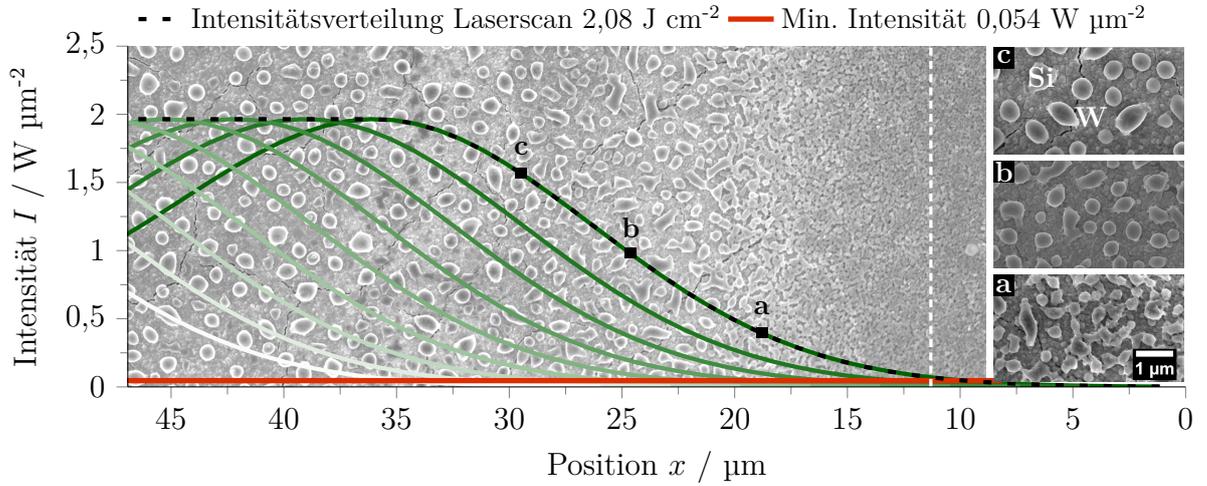


Abb. 5.14: Vergleich der Laserintensitätsverteilung im Endbereich des Laserscans (gestrichelte schwarze Linie, $2,08 \text{ J cm}^{-2}$) mit einer REM-Aufnahme der lasermodifizierten Si-NP Schicht (Dicke 320 nm). Die Laserintensitätsverteilung setzt sich aus mehreren einzelnen Laserpulsen mit einem Abstand von $\Delta x = 3,1 \mu\text{m}$ zusammen (grüne Linien). Zur Orientierung ist die zuvor geschätzte minimal erforderliche Laserintensität für morphologische Veränderungen der Si-NP in rot dargestellt ($0,054 \pm 0,010 \text{ W } \mu\text{m}^{-2}$). Die REM-Bilder **a**, **b** und **c**, die den Punkten **a**, **b** und **c** im Diagramm entsprechen, zeigen die Si μ -Struktur für lokale maximale Laserintensitäten von **a**: $I_{\text{lok}} = 0,39 \text{ W } \mu\text{m}^{-2}$, **b**: $0,98 \text{ W } \mu\text{m}^{-2}$ und **c**: $1,57 \text{ W } \mu\text{m}^{-2}$.

5.2.4 Vorhersage durch Temperatursimulation

Die beschriebene 1D-Temperatursimulation wurde verwendet, um die minimal erforderliche Laserenergiedichte zur Bildung von freistehenden Si μ -Konen vorherzusagen. Diese Information ist z. B. für den Einsatz von Si μ -Konen in flexiblen elektronischen Bauteilen von Interesse, bei welchen die flexiblen Substrate nur ein begrenztes Temperaturbudget aufweisen. Je nach technischer Anwendungen können außerdem kleinere oder größere Si μ -Konen erforderlich sein. Dafür kann die Simulation schnell an andere Schichtdicken und Laserenergien angepasst werden, sodass Vorhersagen für diese Prozessparameter getroffen werden können, ohne dass viele experimentelle Testläufe erforderlich sind.

Für die vorliegende Arbeit wurden die Temperatursimulationen eines Laserscans für drei experimentell erreichbare Si-NP Schichtdicken (320 nm , 590 nm und 730 nm), jeweils in angemessenen Laserenergiebereichen durchgeführt. Als Ergebnis der Simulationen wird die Zeit, in der Si an der Grenzfläche zu Wolfram (W) aufgeschmolzen ist,

für alle Laserpulse eines Scans bei einer Energiedichte summiert und für verschiedene Laserenergiedichten verglichen (Abb. 5.15). Für die Bildung freistehender Si μ -Konen mit einem gutem elektrischen Kontakt zum Substrat ist ein mehrfaches Aufschmelzen der Schicht erforderlich (s. Einschübe in Abb. 5.15). Die Simulationen zeigen für jede Si-NP Schichtdicke eine bestimmte Energieschwelle, unterhalb derer die Si-NP Schicht nur ein einziges Mal aufschmilzt (ungefüllte Datenpunkte in Abb. 5.15), was zu Schmelzzeiten an der W-Grenzfläche von 21 - 27,5 ns führt. Für Laserenergien oberhalb dieser Schwelle ergeben sich aufgrund des mehrfachen vollständigen Aufschmelzens der Si-Schicht längere Schmelzzeiten an der W-Grenzfläche (gefüllte Datenpunkte in Abb. 5.15). Für die 320 nm dicke Si-NP Schicht kann daraus eine minimale Laserenergiedichte von $1,04 \text{ J cm}^{-2}$ ermittelt werden, welche zu einer Gesamtzeit von 42,5 ns führt, in welcher das Si im geschmolzenen Zustand an der W-Grenzfläche vorliegt (vgl. Abb. 5.13d)). Diese Laserenergiedichte führte im Experiment zur Bildung von separierten Si μ -Konen (Einschub a in Abb. 5.15) und stimmt sehr gut mit der zuvor, aus dem REM-Bild des mit $2,08 \text{ J cm}^{-2}$ gelaserten Endbereichs des Laserscans ermittelten

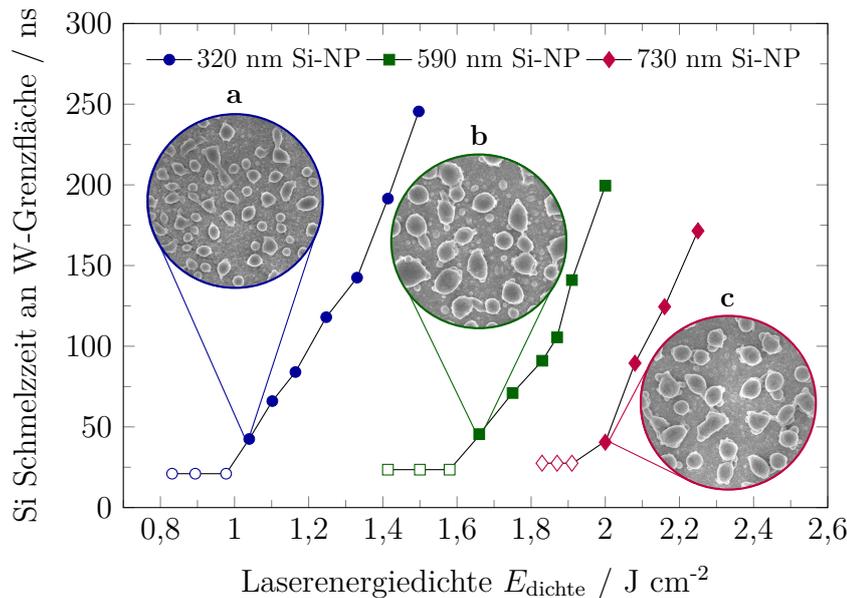


Abb. 5.15: Die Zeit, in der Silizium (Si) an der Grenzfläche zu Wolfram (W) aufgeschmolzen ist, als Ergebnis der 1D-Temperatursimulationen von Laserscans mit unterschiedlichen Energiedichten für drei Si-NP Schichtdicken, **a:** 320 nm (●), **b:** 590 nm (■) und **c:** 730 nm (◆). Die ungefüllten Punkte zeigen die Laserenergiedichten an, bei denen die entsprechende Si-NP Schicht nur einmal vollständig aufschmilzt. Für die gefüllten Punkten ist die Si-NP Schicht mehrmals vollständig aufgeschmolzen, was zur Bildung von separierten Si μ -Konen führt, wie in den entsprechenden REM-Aufnahmen gezeigt. Der Durchmesser der gezeigten REM-Bildausschnitte beträgt 8 μm .

Laserenergiedichte zur Bildung freistehender Si μ -Konen überein (vgl. Abb. 5.14). Bei höheren Laserenergiedichten nimmt die Schmelzzeit stark zu, da Si nicht nur länger pro Puls aufgeschmolzen wird, sondern auch mehr Pulse zum vollständigen Aufschmelzen führen. Allerdings führen höhere Laserenergiedichten auch zu einer höheren thermischen Belastung des Substrats.

Für die dickeren Si-NP Schichten ist ein ähnlicher Trend zu erkennen, allerdings bei höheren Energiedichten. Für 590 nm und 730 nm dicke Si-NP Schichten wurde eine minimale Laserenergiedichte für mehrfaches Aufschmelzen von $1,66 \text{ J cm}^{-2}$ bzw. $2,00 \text{ J cm}^{-2}$ ermittelt. Für beide Laserenergiedichten ergeben sich dabei vergleichbare Schmelzzeiten des Si an der W-Grenzfläche (45,5 ns und 40,5 ns). Im Experiment konnten mit diesen Laserenergien ebenfalls freistehende Si μ -Konen generiert werden (Einschübe b und c in Abb. 5.15). Da die anfänglichen Si-NP Schichten bei größeren Schichtdicken mehr Si-Material bereitstellen, werden jedoch größere Si μ -Konen (Durchmesser und Höhe) gebildet (s. Kap. 6.5 für Quantifizierung der Si μ -Konen).

5.2.5 Prozessübertragung auf flexible Substrate

Die Temperatursimulationen der zuvor beschriebenen Lasermodifikation von Si-NP auf metallisierten Glassubstraten wurde genutzt um den Laserprozess auf flexible Polymer-substrate (Polyethylenaphthalat, PEN) zu übertragen. PEN wird u. a. als Substrat für flexible elektronische Anwendungen genutzt, da es gute mechanische, optische und elektrische Eigenschaften aufweist.^[143–146] Wie auch bei anderen Polymersubstraten, ist die thermische Bearbeitung von PEN nur in einem begrenzten Temperaturbereich möglich ($T < 425 - 575 \text{ K}$).^[147] Dies muss bei Temperaturbehandlungen wie z. B. der Lasermaterialbearbeitung auf PEN-Substraten berücksichtigt werden. PEN weist eine Schmelztemperatur von $T_{m,PEN} = 528 \text{ K}$ auf und bei Temperaturen oberhalb $T_{d,PEN} = 719 \text{ K}$ kommt es zur thermischen Zersetzung.^[148]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden simulative und experimentelle Untersuchungen der Lasermodifikation auf PEN-Substraten durchgeführt. Dafür wurde zunächst der Grenzfall betrachtet, bei dem der Laser die W-Oberfläche direkt bestrahlt, ohne Si. Das PEN ist dabei mit W (120 nm) und Ti (1 μm) beschichtet. Dieser Grenzfall entspricht bei der Bearbeitung mit Si, den Bereichen zwischen den einzelnen Si μ -Konen, wo die W-Oberfläche direkt von Laser getroffen wird. Alle erforderlichen thermischen Materialeigenschaften von PEN und die benötigten optischen Eigenschaften von W sind in Tab. 5.4 zusammengefasst.

Tab. 5.4: Zusammenfassung der benötigten Materialparameter von Polyethylenenaphthalate (PEN) und Wolfram (W) für die Temperatursimulation.

Matériaualeigenschaft	Wert	Quelle
Schmelztemperatur PEN $T_{m,PEN}$ / K	528	[148]
Zersetzungstemperatur PEN $T_{d,PEN}$ / K	719	[148]
Wärmekapazität PEN $C_{p,PEN}$ / J kg ⁻¹ K ⁻¹	1300 - 2000	[149]
Schmelzenthalpie PEN $L_{m,PEN}$ / J kg ⁻¹	$1,03 \cdot 10^5$	[149]
Wärmeleitfähigkeit PEN κ_{PEN} / W m ⁻¹ K ⁻¹	0,22	[150]
Dichte PEN ρ_{PEN} / kg m ⁻³	1360	[151]
Reflektivität W @ 248 nm R_W / -	0,51	[152]
Absorptionskoeffizient W @ 248 nm α_W / m ⁻¹	$1,465 \cdot 10^8$	[152]
Thermische Emissivität W ϵ_W / -	0,12	[153]

Die Temperatursimulationen wurden für die direkte Laserbestrahlung der W/Ti-Schicht (120 nm/1 μ m) auf PEN für Laserenergiedichten von 1,25 J cm⁻², 1,66 J cm⁻² und 2,08 J cm⁻² durchgeführt. Die zeit- und tiefenabhängigen Temperaturverteilungen werden jeweils für den Laserpuls bei maximaler Intensität verglichen (Abb. 5.16a) - 5.16c)). Darüber hinaus wurde ein W/Ti-metallisiertes (120 nm/1 μ m) PEN-Substrat mit den gleichen Energiedichten bestrahlt (Abb. 5.16d)). In den Simulationen ergeben sich an der Ti/PEN-Grenzfläche für alle drei Energiedichten Temperaturen deutlich oberhalb der Schmelz- und Zersetzungstemperatur von PEN. Mit zunehmender Laserenergiedichte wird die Zersetzungstemperatur früher erreicht und es entstehen höhere Maximaltemperaturen. In den laserbehandelten Bereichen mit 1,66 J cm⁻² (Bereich b in Abb. 5.16d)) und 2,08 J cm⁻² (Bereich c in Abb. 5.16d)) sind mehrere Risse in der W/Ti-Schicht zu erkennen. Für die geringste verwendete Energiedichte von 1,25 J cm⁻² bilden sich jedoch keine Risse im gelaserte Bereich (Bereich a in Abb. 5.16d)) aus.

Die Erwärmung von Polymeren über ihre Zersetzungstemperatur hinaus wird in der Literatur als Überhitzung von Polymeren beschrieben, z. B. tritt es kurz vor der Ablation bei der Kurzpulslaserbearbeitung auf.^[154-156] Bei solch hohen Temperaturen kommt es jedoch zur beinahe instantanen (im ns-Bereich) thermischen Zersetzung der Polymermoleküle, die im direkten Kontakt mit der Metallbeschichtung stehen. Dadurch bildet sich eine dünne, unter hohem Druck stehende heiße Gasschicht an der Grenzfläche über den zersetzten Restendgruppen der Polymere.^[157] Aufgrund ihrer geringen Wär-

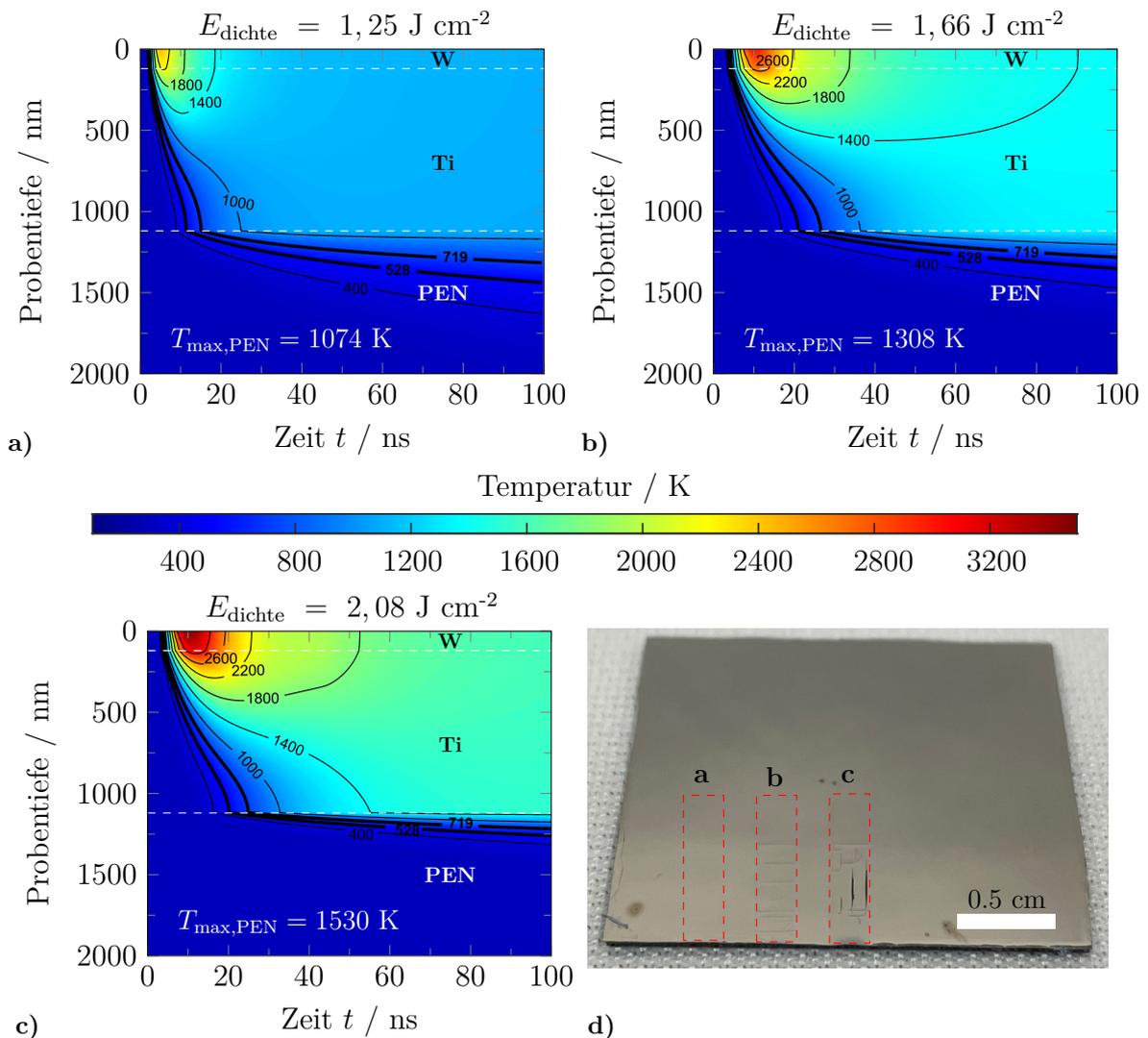


Abb. 5.16: Ergebnisse der Temperatursimulation für die direkte Laserbestrahlung der W/Ti-Schicht (120 nm/1 μm) auf PEN für den Puls mit maximaler Intensität bei Laserenergiedichten von **a)** 1,25 J cm⁻², **b)** 1,66 J cm⁻² und **c)** 2,08 J cm⁻². Die Isothermen der Schmelz- (528 K)^[148] und Zersetzungstemperatur (719 K)^[148] von PEN sind als fette Linien dargestellt. **d)** Foto des mit W/Ti (120 nm/1 μm) metallisierten PEN-Substrats mit markierten gelaserten Bereichen (**a** - **c**). Eine Rissbildung in der W/Ti-Metallisierung ist für 1,66 J cm⁻² (Bereich c) und 2,08 J cm⁻² (Bereich d) erkennbar.

meleitfähigkeit kann eine solche Gasschicht den darunter liegenden Polymerfilm bis zu einem gewissen Grad vor weiterer Erwärmung schützen und somit zu einer erhöhten Temperaturtoleranz metallisierter Polymersubstrate in Laserprozessen führen.^[157,158] Für PEN kann die Zersetzung als eine thermische Spaltung der Esterbindungen in der Polymerkette beschrieben werden, was neben flüchtigen Spezies wie CO, CO₂, CH₄ und H₂ zur Bildung von Vinylester- und Carbonsäureendgruppen führt.^[148]

Solche komplexen Vorgänge bei der thermischen Zersetzung von Polymeren können aufgrund von fehlenden Informationen zu den dort herrschenden Bedingungen, wie Druck und Temperatur, sowie der unbekanntenen Materialeigenschaften der vorliegenden gasförmigen Zersetzungsprodukte, in der durchgeführten Temperatursimulation nicht berücksichtigt werden. Für die Einbeziehung der thermischen Zersetzung in die Simulation müsste der Prozess zunächst besser untersucht und quantifiziert werden. Von daher sind die Berechnungsergebnisse für Zeiten, in denen die Temperatur an der Ti/PEN-Grenzfläche die Zersetzungstemperatur von PEN übersteigt, also Temperaturen oberhalb der Ablationsschwelle, nicht aussagekräftig.^[154–156]

Um die thermische Zersetzung des PEN-Substrats in der Temperatursimulation berücksichtigen zu können, müssten in einer verbesserten Version dieses Simulationsmodells die effektiven Materialeigenschaften der entstehenden Abbauprodukte mit einbezogen werden. Dabei müsste sowohl ein potenzieller thermischer Abschirmeffekt durch die geringe Wärmeleitfähigkeit der entstehenden Gasschicht berücksichtigt werden, als auch eine Veränderung der Materialeigenschaften bei den resultierenden hohen Temperaturen und Drücken. Auch die kontinuierliche Erwärmung der darunter liegenden PEN-Moleküle durch Wärmestrahlung durch die dünne Gasschicht müsste berücksichtigt werden.

Ein möglicher Erklärungsansatz für die beobachtete Rissbildung in der W/Ti-Schicht bei Laserenergien $> 1,66 \text{ J cm}^{-2}$ (vgl. Abb. 5.16d)) ist, dass der entstehende Gasdruck durch die thermische Zersetzung des PEN ein Aufplatzen der W/Ti-Schicht und somit die beobachtete Rissbildung verursacht. Es wird davon ausgegangen, dass höhere Laserenergien zu einer verstärkten Zersetzung des PEN und damit zu einem höheren Gasdruck und stärkerer Rissbildung führen. Weitere Untersuchungen zur laserinduzierten Zersetzung von PEN-Substraten liegen jedoch außerhalb des Rahmens dieser Arbeit. Auch liegt die erforderliche Laserenergie zur Bildung von freistehenden Si μ -Konen aus einer 320 nm dicken Si-NP Schicht ($1,03 \text{ J cm}^{-2}$, vgl. Abb. 5.15) unterhalb der Schwelle zur Rissbildung ($1,66 \text{ J cm}^{-2}$). Für dickere Si-NP Schichten, welche höhere Laserenergie erfordern, kann die Dicke der Ti-Zwischenschicht entsprechend angepasst werden. Diese Ti-Schichtdicke kann mit Hilfe der Temperatursimulation abgeschätzt werden, unter Annahme von ähnlichen Temperaturbedingungen wie bei der zuvor genannten Schwelle für die Rissbildung.

Als abschließendes Machbarkeits-Experiment wurde eine 320 nm dicke Si-NP Schicht auf eine metallisierte (120 nm W auf 1 μm Ti) PEN-Folie (25 μm) aufgeschleudert und mit $1,04 \text{ J cm}^{-2}$ lasermodifiziert. Analog zur Verwendung von metallisierten Quarzglas-

substraten führte die Lasermodifikation von Si-NP auf der metallisierten PEN-Folie zur Bildung von separierten Si μ -Konen, ohne das flexible Substrat thermisch zu beschädigen (Abb. 5.17). Die Probe zeigt eine mechanische Flexibilität, da sowohl die dünnen Metallschichten (120 nm W, 1 μ m Ti) als auch die Si μ -Konen die Biegung des Substrats (Biegungswinkel ca. 90°) ohne sichtbare Beschädigung überstehen (Abb. 5.17). Aufgrund der geringen Grundfläche der einzelnen separierten Si μ -Konen, sind die auftretenden mechanischen Biegespannungen, die zu einem Abplatzen der Si μ -Konen führen könnten, zu vernachlässigen. Dies ermöglicht die Nutzung der Si μ -Konen auf metallisierten PEN-Substraten für flexible Elektronikanwendungen.

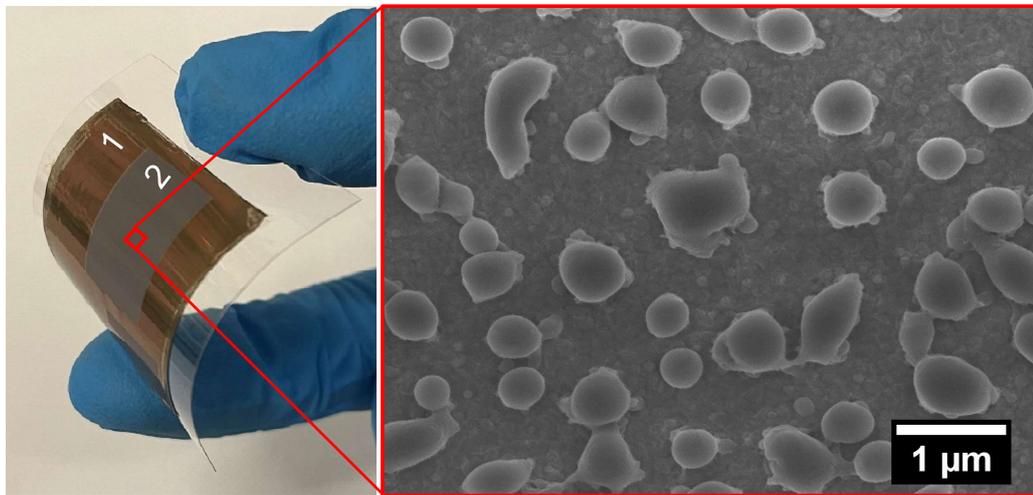


Abb. 5.17: Gebogene, metallisierte PEN-Folie, welche mit einer teilweise laser-modifizierten Si-NP Schicht (320 nm) bedeckt ist. Position 1 markiert die aufgeschleuderten Si-NP und Position 2 den laser-modifizierten Bereich. Bei der verwendeten Laserenergiedichte von $1,04 \text{ J cm}^{-2}$ entstehen separierte Si μ -Konen (rechtes REM-Bild), welche aufgrund ihrer geringen Grundfläche und lateralen Diskontinuität eine mechanische Flexibilität ermöglichen.

5.3 Simulation: Silizium-Nanopartikel auf Lithium-Lanthan-Zirkonat

Im Rahmen der Forschung an Festkörperbatterien, hat die Materialklasse der oxidischen Festkörperelektrolyte, zu der LLZO gehört, im letzten Jahrzehnt aufgrund ihrer potentiell hohen Li^+ -Leitfähigkeit und ihrer Stabilität gegenüber Li-Metallanoden viel wissenschaftliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen (vgl. Kap. 3.3).^[21-24] Trotzdem sind die thermischen Materialeigenschaften wie z. B. die Wärmeleitfähigkeit und

die spezifische Wärmekapazität dieser Materialklasse noch weitgehend unbekannt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die zuvor beschriebene Temperatursimulation der Laser-materialbearbeitung von Si-NP auf LLZO Substrate übertragen. Aufgrund der fehlenden Literaturwerte der benötigten Materialeigenschaften von LLZO für die Simulation, wurden diese experimentell bestimmt. Dabei wurden zwei LLZO-Materialien mit unterschiedlichen Substitutionselementen (Tantal (Ta) und Aluminium (Al)) miteinander verglichen. Beide Substitutionen führen zu einer Stabilisierung der kubische Kristallphase von LLZO (vgl. Kap. 3.3). Al wirkt zusätzlich als Sinterhilfsmittel, welches das Kornwachstum im LLZO verstärkt.^[78,159] Auch wurde untersucht, welchen Einfluss die Korngröße auf die Wärmeleitfähigkeit (κ) des Materials hat. Die Ergebnisse dieser Materialstudie wurden von Neises *et al.* unter dem Titel „*Study of Thermal Material Properties for Ta- and Al-Substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) Solid-State Electrolyte in Dependency of Temperature and Grain Size*“ im *Journal of Materials Chemistry A* veröffentlicht.^[160]

Im folgenden Kap. 5.3.1 wird zunächst ein Anwendungsbeispiel für Si-NP als Anodenmaterial in Festkörperbatterien gegeben. Im darauffolgenden Kap. 5.3.2 werden die Ergebnisse der zuvor genannten Veröffentlichung über die Messungen zur Bestimmung verschiedener Materialeigenschaften von Ta- und Al-substituierten LLZO (LLZO:Ta und LLZO:Al) wie Korngröße, Dichte (ρ), Kristallinität, Lithium-Ionen (Li^+) Leitfähigkeit, thermische Stabilität, spezifische Wärmekapazität (C_p), Zersetzungstemperatur und Wärmeleitfähigkeit (κ) diskutiert. Abschließend wird in Kap. 5.3.3 mit Hilfe der Temperatursimulation die maximale Bearbeitungstiefe von Si-NP Dickschichten auf LLZO durch den UV-Excimer Laser untersucht.

5.3.1 Anwendungsbeispiel

Im Rahmen des OptiKeraLyt-Projekts war die Verwendung einer mesoporösen Anodenschicht aus UV-laserprozessierten Si-NP auf dem Festkörperelektrolyt LLZO angedacht. Silizium als Anodenmaterial für Lithium-Ionen (Li^+) Batterien bietet im Vergleich zu den bisher standardmäßig verwendeten graphit-basierten Anoden eine deutlich höhere spezifische Kapazität. Während die theoretische maximale Kapazität von Graphit auf 372 mAh g^{-1} (LiC_6 Phase) limitiert ist, weist Si mit 4200 mAh g^{-1} ($\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ Phase) eine deutlich höhere theoretische maximale Kapazität auf.^[161,162] Darüber hinaus zeigt Si keine Umwelttoxizität und ist als zweithäufigstes Material in der Erdkruste in ausreichender Menge verfügbar.^[163] Die größte Herausforderung bei der Verwendung von Si als Anodenmaterial ist jedoch die starke Volumenausdehnung von 300 - 400%

durch die Interkalation von Li^+ während der Lithiierung.^[163,164] Diese zyklische Volumenausdehnung kann hohe interne Spannungen im Kristallgitter hervorrufen und die Bildung von Rissen, bis hin zur vollständigen Pulverisierung des Materials und dem damit verbundenen Funktionsverlust der Anode verursachen.^[161,163] Eine Möglichkeit das Zerschneiden von Si zu verhindern, ist die Verwendung von Si in nanopartikulärer Form. Aufgrund des hohen Oberflächen-zu-Volumen Verhältnisses der Nanopartikel können diese interne Spannungen besser abbauen und der starken Volumenausdehnung ohne Zerschneiden überstehen.^[165,166] Liu *et al.*^[165] haben experimentell einen kritischen Partikeldurchmesser von ~ 150 nm bestimmt, unterhalb dessen die Partikel keine Rissbildung während der Lithiierung zeigen.

In den letzten Jahrzehnten wurden sehr viele wissenschaftliche Studien zur Nutzung von Si in Li^+ -Ionen Batterien, hauptsächlich mit flüssigem Elektrolyt, durchgeführt und veröffentlicht. Im Folgenden wird auf eine kleine Auswahl entsprechender Fachliteratur verwiesen, wie z. B. über die gezielte Synthese von Si-Nanostrukturen, u. a. Nanodrähten/Nanoröhren^[167,168] und poröse Si-NP,^[169] sowie die Entwicklung von Kohlenstoff-Si Komposit-Anoden mit u. a. Kohlenstoffnanoröhren^[170,171] und Graphen,^[172,173] sowie das Hinzumischen von leitfähigen Polymeren^[174] oder polymerbasierten Bindemitteln.^[175,176] Weitere Informationen können aus Übersichtsartikeln wie von Li *et al.*^[163], McDowell *et al.*^[162] oder Du *et al.*^[177] entnommen werden.

Neben den Forschungsaktivitäten zur Nutzung von Si in Flüssigelektrolyt-Batterien wurden in den letzten Jahren vermehrt auch Studien zur Verwendung von Si-Anoden in Festkörperbatterien veröffentlicht. Dabei lassen sich nach Huo *et al.*^[178] drei verschiedene Si-Anoden Typen unterscheiden: kompakte Dünnschichten,^[179–182] gepresste Pulver-Komposite^[183–185] und partikuläre Schichten.^[80,186] Kompakte Si-Dünnschichten werden sowohl in Kombination mit schwefel-basierten SSE (Li_3PS_4)^[181] als auch oxidischen SSE (LLZO)^[179,180,182] beschrieben. Die dabei verwendeten Schichtdicken von 50 - 1000 nm weisen jedoch nur geringe Flächenkapazitäten auf und dienen lediglich als ein genereller Funktionsnachweis für Si-Anoden in Festkörperbatterien. Für dickere Si-Schichten zeigt sich bereits im ersten Ladezyklus eine Beschädigung der Si-Schicht, bis hin zur vollständigen Pulverisierung.^[180] Die Verwendung von Si in gepressten Pulver-Komposit-Anoden ist bisher nur für schwefel-basierten SSE beschrieben. Dabei wird Si in Partikelform zusammen mit dem SSE-Pulver und einem Kohlenstoff-Leitadditiv (z. B. Acetylen Black oder Kohlenstoffnanoröhren) in einer Kugelmühle vermischt und zusammen mit weiterem SSE-Pulver zu einem zweischichtigen Pellet kalt-gepresst.^[183–185] Für schwefel-basierte SSE sind dabei keine Sinterschritte bei hohen Temperaturen, wie für LLZO, notwendig um eine gute Ionenleitfähigkeit zu erhalten. Im Fall von LLZO, ist

es zu vermuten, dass die starke chemische Reaktivität von LLZO bei den benötigten hohen Sintertemperaturen (> 1273 K) in Kontakt mit Si zu einem Verlust von Li mit anschließender Zersetzung der LLZO-Phase und somit zu einem Funktionsverlust führen würde. Von daher ist das Konzept der Komposit-Anode nicht auf LLZO als SSE übertragbar.

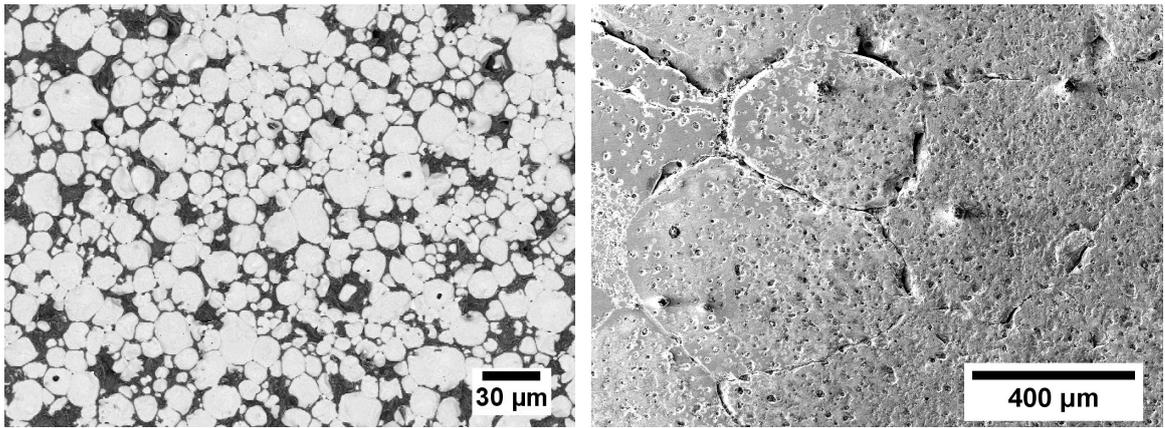
Die Verwendung von partikulären Si-Schichten ist in der Literatur bisher ebenfalls nur für schwefel-basierte SSE beschrieben. Dabei kommen sowohl Si-Nanopartikel,^[80] als auch Si μ -Partikel^[186] zum Einsatz. Für beide Partikelgrößen wird beobachtet, dass aufgrund der räumlichen Begrenzung der Partikelschicht zwischen zwei festen Komponenten (SSE und Stromableiter), die Volumenausdehnung von Si während der Lithiierung dazu führt, dass die Porosität der Partikelschicht deutlich abnimmt. Die Ausdehnung der Partikel mit gleichzeitiger Li-Si Legierungsbildung bewirkt, dass benachbarte Partikel sich teilweise miteinander verbinden und in Querschnittsaufnahmen nicht mehr getrennt wahrgenommen werden können.^[80,186] Die dadurch entstandene zusammenhängende Schicht zeigt ein ähnliches Zyklieverhalten wie kompakte Si-Schichten.^[80] Das Konzept einer partikulären Si-Anode wird im Rahmen des OptiKeraLyt-Projektes auf LLZO als SSE übertragen. Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt dabei auf der Deposition und der Excimer Lasermodifikation von Si-NP auf LLZO-Substraten und nicht auf deren elektrochemischer Charakterisierung und Optimierung ihrer Funktionsfähigkeit.

5.3.2 Materialeigenschaften Lithium-Lanthan-Zirkonat

Korngröße und Dichte

Die Bestimmung der LLZO-Korngröße erfolgt anhand rasterelektronenmikroskopischer (REM) Aufnahmen der Querschnittsoberfläche von thermisch geätzten Pellets (siehe Kap. 4.1.2 zur Auswertemethodik). Bei Betrachtung der REM-Aufnahmen fällt die deutlich geringere Korngröße von LLZO:Ta (Abb. 5.18a)) im Vergleich zu LLZO:Al (Abb. 5.18b)) auf. Durch Ausmessen der einzelnen Körner in ImageJ kann die Korngrößenverteilung für LLZO:Ta (Abb. 5.19a)) und LLZO:Al (Abb. 5.19b)) bestimmt werden. Es ergeben sich die D_{10} -, D_{50} - und D_{90} -Perzentile für LLZO:Ta von 5,8 μm , 11,6 μm , und 18,6 μm und für LLZO:Al von 284,2 μm , 512,5 μm , and 909,3 μm .

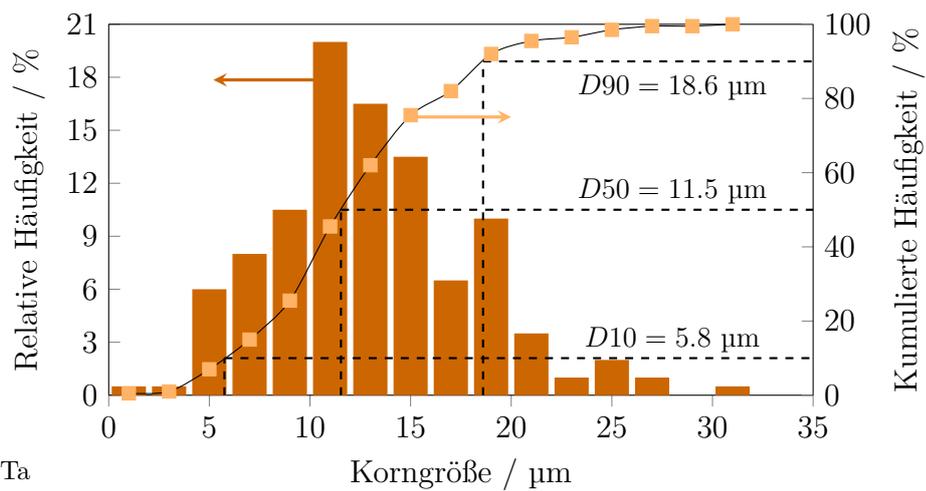
Eine effektive Dichte (ρ_{eff}) von 4,62 g cm^{-3} für LLZO:Ta und 4,68 g cm^{-3} für LLZO:Al wurde geometrisch ermittelt (vgl. Gl. 4.4 in Kap. 4.4).



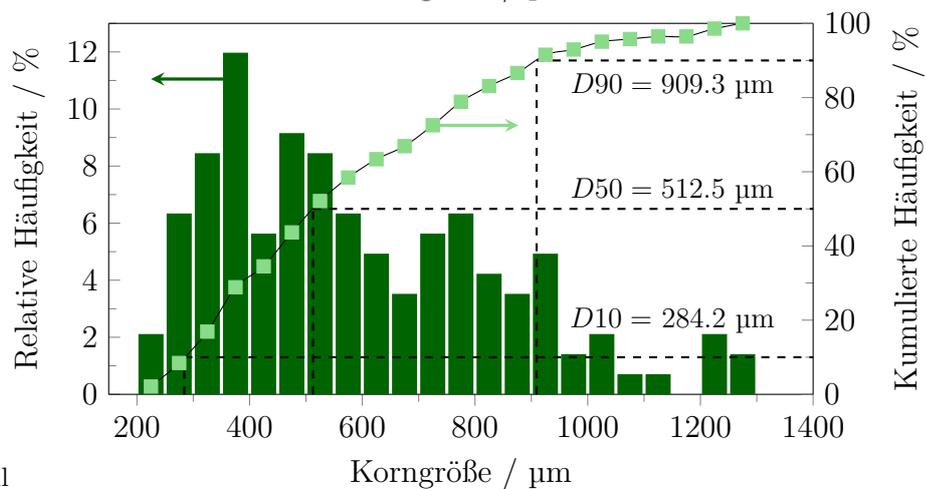
a)

b)

Abb. 5.18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von thermisch geätzten Proben von a) LLZO:Ta und b) LLZO:Al. Die Aufnahmen zeigen die Querschnittsoberfläche in Aufsicht zur Bestimmung der Korngröße.



a) LLZO:Ta



b) LLZO:Al

Abb. 5.19: Korngrößenverteilung als relative und kumulierte Häufigkeit der Körner in einer Größenklasse, mit gekennzeichneten Perzentilen D_{10} , D_{50} , D_{90} für a) LLZO:Ta mit einer Klassenbreite von 2 µm und b) LLZO:Al mit einer Klassenbreite von 50 µm.

Kristallstruktur (Röntgenbeugung)

Mit Hilfe der Röntgenbeugung wurde die Kristallstruktur der LLZO Proben bestimmt, um zu verifizieren, dass beide Substitutionselemente (Ta und Al) die Stabilisierung der hoch-ionenleitfähigen kubischen LLZO-Phase bewirken. Die charakteristischen Peaks in den gemessenen Diffraktogrammen des Ta- und Al-substituierten LLZO stimmen mit der kubischen Granat-Phase $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ mit der Raumgruppe $Ia-3d$ (ICSD #422259) überein (Abb. 5.20).^[95] Die durchgeführte Rietveld-Verfeinerung mit der Software MAUD zeigt keine Nebenphasen oder Verunreinigungen in den Proben. Sie konvergiert für LLZO:Ta mit den Bestimmtheitsmaßen $R_{\text{wp}} = 10,31\%$, $R_{\text{exp}} = 2,95\%$, $\chi^2 = R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}} = 3,61$ und es ergibt sich eine Gitterkonstante von $a = 12,943 \text{ \AA}$. Für LLZO:Al ergibt sich mit $R_{\text{wp}} = 8,08\%$, $R_{\text{exp}} = 2,98\%$, $\chi^2 = 2,71$ eine Gitterkonstante von $a = 12,950 \text{ \AA}$.

Die verfeinerten Gitterkonstanten der beiden Proben stimmen gut mit Literaturwerten für LLZO:Ta ($a = 12,945 - 12,948 \text{ \AA}$)^[64,66,187] und LLZO:Al ($a = 12,957 \text{ \AA}$)^[187] überein. Im Vergleich zur unsubstituierten kubischen LLZO-Phase lässt sich eine leichte

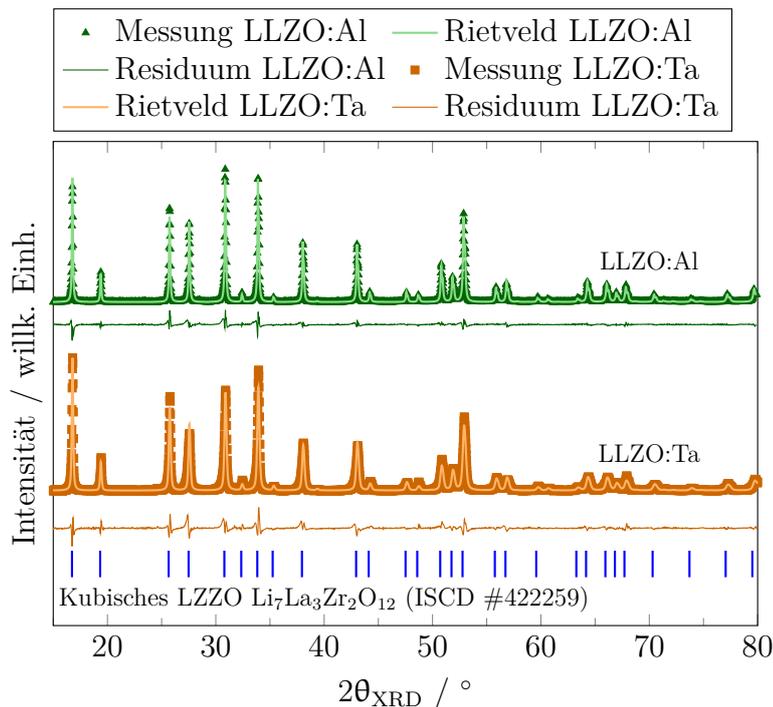


Abb. 5.20: Gemessene Röntgendiffraktogramme von Tantal- (Ta, ■) und Aluminium- (Al, ▲) substituierten LLZO Proben, verfeinert mit der Rietveld Methode. Die Abweichung zwischen Messung und Rietveld-Verfeinerung ist als Residuum dargestellt. Die blauen vertikalen Linien zeigen die Positionen der erwarteten Bragg-Reflexe von der kubischen Granat-Phase $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (ICSD #422259).

Verringerung der Gitterkonstante feststellen ($a = 12,968 \text{ \AA}^{[21]}$ und $a = 12,983 \text{ \AA}^{[95]}$). Dies kann dadurch erklärt werden, dass die ionischen Radien der Substitutionsatome Ta^{5+} ($0,64 \text{ \AA}$) und Al^{3+} ($0,53 \text{ \AA}$) etwas kleiner sind als die jeweils ersetzten Ionen Zr^{4+} ($0,72 \text{ \AA}$) und Li^+ ($0,76 \text{ \AA}$), sodass es zu einer leichten Kontraktion des Kristallgitters kommt.^[188–190]

Die ermittelten Gitterkonstanten können dazu genutzt werden, die theoretische Dichte ρ_{theo} für LLZO:Ta und LLZO:Al zu berechnen (vgl. Gl. 4.5 in Kap. 4.4). Die benötigten Kenngrößen für die Berechnung sind in Tab. 5.5 zusammengefasst. Durch Vergleich der theoretischen Dichte ρ_{theo} mit der gemessenen effektiven Dichte ρ_{eff} der gesinterten Proben kann eine relative Dichte ρ_{rel} (vgl. Gl. 4.6 in Kap. 4.4) von 86% für LLZO:Ta und 91% für LLZO:Al berechnet werden.

Tab. 5.5: Kenngrößen für von Tantal- (Ta) und Aluminium- (Al) substituiertes LLZO, um die theoretische Dichte ρ_{theo} (Gl. 4.5) zu berechnen, mit der Gitterkonstante a , der molaren Masse M , der Anzahl an Formeleinheiten pro Einheitszelle Z . ρ_{eff} ist die gemessene effektive Dichte der gesinterten Proben (Gl. 4.4) und ρ_{rel} die resultierende relative Dichte (Gl. 4.6).

Kenngröße	LLZO:Ta	LLZO:Al
$a / \text{\AA}$	12,943	12,950
$M / \text{g mol}^{-1}$	973,16	840,97
Z	8	8
$\rho_{\text{theo}} / \text{g cm}^{-3}$	5,35	5,15
$\rho_{\text{eff}} / \text{g cm}^{-3}$	4,62	4,68
$\rho_{\text{rel}} / \%$	86	91

Lithium-Ionen Leitfähigkeit

Die Messung der Lithium-Ionen (Li^+) Leitfähigkeit wurde mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) am FZJ durchgeführt und dient lediglich als Nachweis der erwarteten guten Li^+ Leitfähigkeit der kubischen LLZO-Phase. Diese Kenngröße wird nicht für die Temperatursimulation benötigt.

Die Messwerte der EIS Messung sind auf das Verhältnis von Probenfläche zur Proben Dicke normiert und als Nyquist Diagramm dargestellt (Abb. 5.21). Mit Hilfe des in Abb. 5.21 gezeigten Ersatzschaltbildes einer Reihenschaltung von zwei Parallelschaltungen, jeweils eines Widerstandes (R) und eines konstanten Phasenelements (CPE, engl. *constant phase element*) lassen sich die Halbkreise in der EIS Messung anpassen.

Mögliche überlagerte weitere Halbkreise lassen sich durch zusätzliche in Reihe geschaltete R-CPE-Glieder anpassen. Die Li^+ Leitfähigkeit kann dann als Kehrwert des Widerstandswerts des vorderen Halbkreises berechnet werden. Aus dem Schnittpunkt der vorderen Halbkreise mit der Realachse der Impedanz ergeben sich die Widerstandswerte von $1436,8 \, \Omega \text{ cm}$ für LLZO:Ta und $2702,7 \, \Omega \text{ cm}$ für LLZO:Al. Daraus ergibt sich eine Li^+ Leitfähigkeit von $0,696 \text{ mS cm}^{-1}$ für LLZO:Ta und $0,370 \text{ mS cm}^{-1}$ für LLZO:Al. Diese Werte sind vergleichbar zu berichteten Li^+ Leitfähigkeiten für kubisches LLZO in der Literatur. ^[61,64,78,191,192]

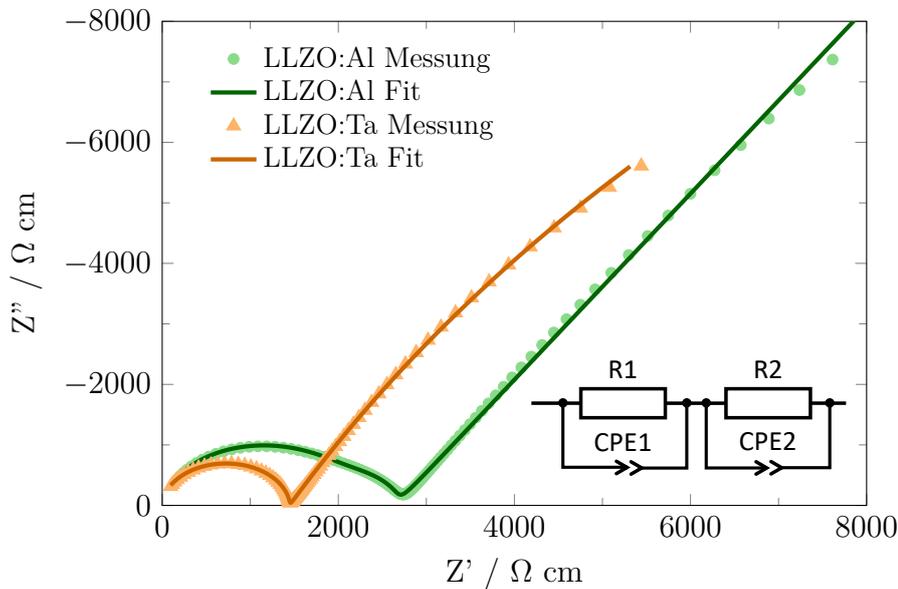


Abb. 5.21: Gefittete Nyquist Diagramme aus der elektrochemischen Impedanzmessung von LLZO:Ta (\blacktriangle) und LLZO:Al (\bullet) Pellets. Die Daten sind normiert auf das Verhältnis der Proben Dicke zur Probenfläche.

Wärmekapazität

Die Berechnung der temperaturabhängigen spezifischen Wärmekapazität (C_p) erfordert eine konstante Probenmasse über den gesamten Temperaturbereich. Um dies zu gewährleisten wurde die pulverförmige LLZO:Ta Probe vor der eigentlichen C_p -Messung zunächst bis 1270 K ausgeheizt. Dieser Aufheizvorgang wurde von einer differenzkalorimetrischen (DSC) und thermogravimetrischen (TG) Analyse begleitet (Abb. 5.22a)). Zusätzlich wurde mit Hilfe eines Quadrupol-Massenspektrometers (QMS) ausdampfendes Wasser (H_2O , m/z 18) und Kohlenstoffdioxid (CO_2 , m/z 44) detektiert (Abb. 5.22b)). Im gemessenen Temperaturbereich können drei Massenverluststufen differenziert wer-

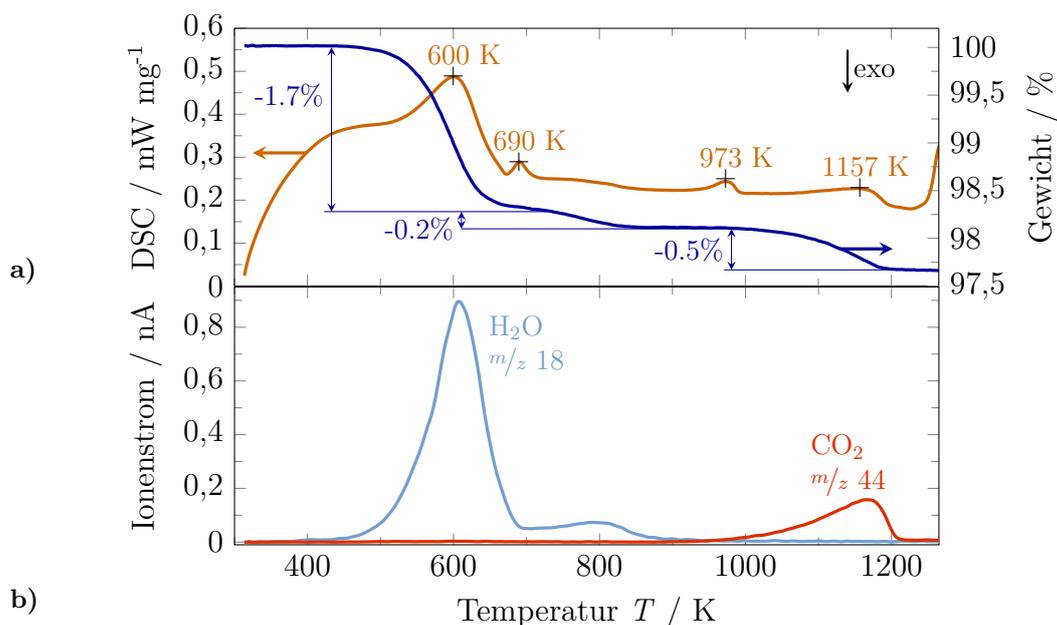


Abb. 5.22: a) Differenzkalorimetrische (DSC) und thermogravimetrische (TG) Messung von LLZO:Ta Pulver bei der ersten Aufheizung nach Luftkontakt, „exo“ zeigt dabei die Signalrichtung von exothermen Prozesse an. b) die dazugehörigen Massenspektren von Wasser (H_2O , m/z 18) und Kohlenstoffdioxid (CO_2 , m/z 44).

den, mit einem Gesamtmassenverlust von 2,4%. Der erste Massenverlust von 1,7% zwischen 470 K und 700 K kann zusammen mit dem endothermen Signal im DSC-Spektrum bei 600 K auf das Verdampfen von H_2O -Molekülen aus der Granat-Kristallstruktur zurückgeführt werden.^[193] Das Verdampfen von Wasser ist als deutlicher Peak in der QMS Messung um 600 K sichtbar. Eine quantitative Aussage über die Menge des verdampften Wassers ist jedoch schwierig, da die Höhe des Signals durch mögliche Kondensation im DSC-Gerät beeinflusst wird und somit von Experiment zu Experiment variieren kann. Der zweite endotherme Peak um 690 K mit anschließendem Massenverlust von 0,2% bei 770 K und der der Emission von Wasser deutet auf das Schmelzen und anschließende Zersetzung von Lithiumhydroxid (LiOH) hin.^[194] Der dritte endotherme Peak um 973 K ohne begleitenden Massenverlust wird durch das Schmelzen von Lithium-Carbonat (Li_2CO_3), welches sich an der LLZO Oberfläche befindet, hervorgerufen.^[195,196] Ein vierter, sehr breiter endothermer Peak um 1157 K kann zusammen mit einem Massenverlust von 0,5% zwischen 1000 K und 1200 K auf die Zersetzung von Li_2CO_3 zurückgeführt werden.^[74,195,197] Die Zersetzung von Li_2CO_3 führt zur Emission von CO_2 (Abb. 5.22b). Oberhalb von 1200 K kommt es zu keinem weiteren Massenverlust. Die Ergebnisse der STA des gesinterten LLZO:Ta Pulvers deuten auf das Vorhandensein von LiOH und Li_2CO_3 hin, welches sich durch Reaktionen

an Luft an der LLZO Oberfläche bildet.^[79,198] Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Erkenntnissen von Xia *et al.*,^[79] welche ein Modell eines dreistufigen Reaktionsmechanismus an der LLZO Oberfläche unter Luftkontakt entwickelt haben: (i) Wasserdampf aus der Luft absorbiert an der LLZO-Oberfläche, (ii) Li^+/H^+ Austausch bewirkt die Bildung von $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ und hydriertem LLZO, und (iii) $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ reagiert mit CO_2 aus der Luft und bildet Li_2CO_3 . Während eines Aufheizvorgangs läuft diese Reaktion in umgekehrter Reihenfolge ab.^[193]

Direkt im Anschluss an den ersten Aufheizenschritt (Abb. 5.22) wird die Probe zur C_p Bestimmung nach Abkühlen auf Raumtemperatur bis auf 1780 K aufgeheizt. Bis auf einen kleinen Massenverlust von 0,1% oberhalb von 1600 K ist die Probenmasse konstant, sodass das C_p der Probe berechnet werden kann (Abb. 5.23). Für Phasenübergänge, worauf die Peaks im Signal um 1266 K und 1694 K hindeuten, ist C_p nicht definiert. Von daher ist das berechnete C_p nur für $T < 1225$ K gültig (Einschub in Abb. 5.23). Die spezifische Wärmekapazität C_p von LLZO:Ta steigt im gemessenen Temperaturbereich von $0,544 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 300 K auf $0,771 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 1225 K. Die Temperaturabhängigkeit des C_p kann mit Hilfe der folgenden Gleichung, in der zur Beschreibung von Wärmekapazitäten üblicherweise verwendeten polynominalen Form beschrieben werden (gestrichelte schwarze Linie im Einschub in Abb. 5.23):^[199]

$$C_p = a_{C_p} + b_{C_p}T + c_{C_p}T^2 \quad (5.9)$$

Mit Gl. 5.9 wird die spezifische Wärmekapazität in $\text{J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ berechnet, mit der Temperatur T in Kelvin und den Polynomkoeffizienten $a_{C_p} = 0,81$, $b_{C_p} = -2,27 \cdot 10^{-6}$ and $c_{C_p} = -2,24 \cdot 10^4$.

Eine theoretische Abschätzung der molaren Wärmekapazität ($C_{p,m}$) kann auch mit Hilfe der Neumann-Kopp Regel (NKR) erfolgen. In ihrer Grundform beschreibt sie die molare Wärmekapazität einer Verbindung als die nach Massenanteilen gewichtete Summe der Wärmekapazitäten ihrer Komponenten.^[200] Genauere Ergebnisse lassen sich für den Fall von komplexen Oxidverbindungen jedoch durch die Betrachtung der gewichteten Summe ihrer binären Oxidverbindungen anstatt der Einzelkomponenten erzielen. Die Wärmekapazität komplexer Oxidverbindungen kann somit wie folgt berechnet werden:^[201–204]

$$C_{p,m}(CO) = \sum n_x(BO) C_{p,m}(BO) \quad (5.10)$$

Dabei ist $C_{p,m}$ die molare Wärmekapazität und n_x steht für die jeweiligen stöchiome-

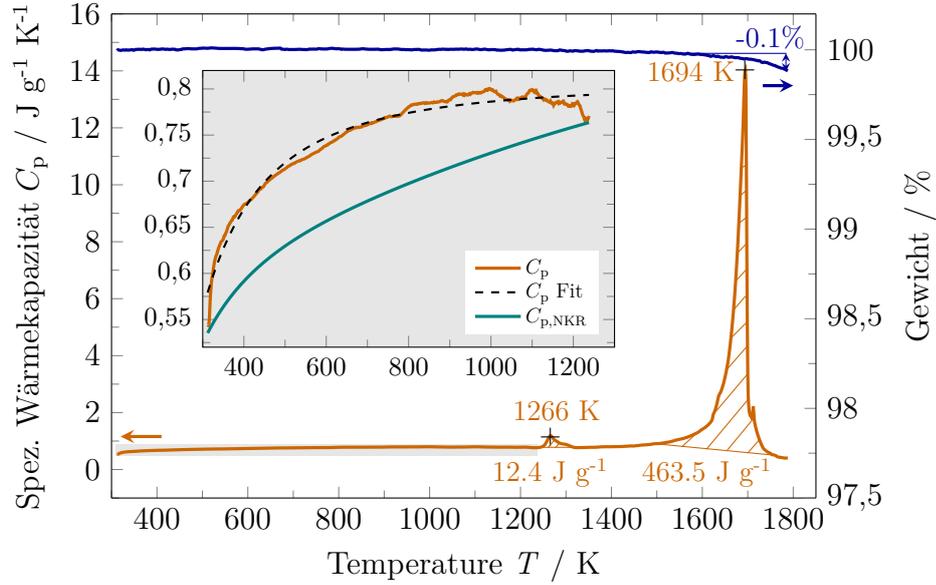


Abb. 5.23: Thermogravimetrische (TG) Messung (grau) und die berechnete temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität (C_p , orange) von gesintertem LLZO:Ta Pulver, mit angegebenen Enthalpiewerten der endothermen Peaks um 1266 K und 1694 K. Einschub: Nahansicht von C_p im Temperaturbereich von 300 - 1225 K mit polynomiellem Fit (C_p Fit, Gl. 5.9) und $C_{p,NKR}$ der Abschätzung spezifische Wärmekapazität mit Hilfe der Neumann-Kopp-Regel (NKR, Gl. 5.11).

trischen Koeffizienten. Die Ausdrücke CO und BO stehen für ein komplexes und ein binäres Oxid. Für LLZO:Ta ($\text{Li}_{6,45}\text{Al}_{0,05}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12}$) ergibt sich dadurch für die molare Wärmekapazität der folgende Ausdruck:

$$\begin{aligned}
 C_{p,m}(\text{LLZO} : \text{Ta}) &= 3,225 C_{p,m}(\text{Li}_2\text{O}) + 0,025 C_{p,m}(\text{Al}_2\text{O}_3) \\
 &+ 1,5 C_{p,m}(\text{La}_2\text{O}_3) + 1,6 C_{p,m}(\text{ZrO}_2) \\
 &+ 0,2 C_{p,m}(\text{Ta}_2\text{O}_5)
 \end{aligned} \tag{5.11}$$

Die molaren Wärmekapazitäten der binären Oxide (Li_2O , Al_2O_3 , La_2O_3 , ZrO_2 , Ta_2O_5) können der NIST Datenbank entnommen werden.^[205] Die molare Wärmekapazität kann durch Division mit der molaren Masse ($M_{\text{LLZO:Ta}} = 873,16 \text{ g mol}^{-1}$) in die spezifische Wärmekapazität umgerechnet werden. Die Berechnung von $C_{p,m}$ mit Hilfe der erweiterten Neumann-Kopp-Regel ist laut Literatur für Raumtemperatur am aussagekräftigsten.^[201–203] Für das vermessene Material LLZO:Ta stimmt das gemessene C_p mit dem abgeschätzten $C_{p,NKR}$ (türkise Linie im Einschub von Abb. 5.23) für Raumtemperatur sehr gut überein (1,6% Abweichung). Als erste Abschätzung für die Temperaturabhängigkeit von $C_{p,m}$ können die temperaturabhängigen Wärmekapazitäten der binären

Oxide in Gleichung 5.11 eingesetzt werden. Die Genauigkeit der Abschätzung ist jedoch für von RT abweichende Temperaturen deutlich reduziert.^[203] Für das vermessene Material LLZO:Ta wird die Differenz zwischen C_p und $C_{p,NKR}$ mit steigender Temperatur zunächst größer (bis zu 14,3% Abweichung bei 700 K), bevor beide Kurven aufgrund des etwas steileren Anstiegs des $C_{p,NKR}$ für weiter steigende Temperaturen wieder zusammenlaufen.

In der Literatur sind nur sehr wenige Studien zur Untersuchung der temperaturabhängigen Wärmekapazität von LLZO zu finden. Die berichteten Werte von Il'ina *et al.*^[204] für LLZO in einem Temperaturbereich von 300 - 800 K stimmen jedoch gut mit den hier gemessenen Werten überein (Abweichung bis zu 7%). Verschiedene Faktoren, wie die genaue Zusammensetzung von LLZO, die gewählte Synthesroute oder mögliche Temperaturbehandlungen (z. B. Kalzinieren oder Sintern) können die Wärmekapazität beeinflussen und den Vergleich zwischen gemessenen und veröffentlichten Kennwerten erschweren.

Eine einfache theoretische Abschätzung zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten: unter der Annahme der harmonischen Näherung eines Kristallgitters (nur kleine Auslenkung der Gitteratome um ihre Gleichgewichtsposition) sind C_p (Wärmekapazität bei konstantem Druck) und C_v (Wärmekapazität bei konstantem Volumen) identisch. C_v berechnet sich dabei als $C_v = 3 n_A k_B$, mit der Anzahl an Atomen/Ionen pro Volumen n_A und der Boltzmann-Konstante k_B .^[206] Mit einer Gitterkonstante von etwa 1,3 nm der kubischen LLZO Einheitszelle, ergibt sich ein Zellvolumen von 2,2 nm³. Die Anzahl der Atome/Ionen pro Volumen ist $n_A = 192$ (24 Ionen in der Summenformel $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, von denen 8 notwendig sind, um die kubische Zelle mit der Gitterkonstante von 1,3 nm zu bilden). Daraus ergibt sich $C_v = 3,61 \text{ J cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$, oder durch Verrechnung mit der theoretischen Dichte von 5,2 g cm⁻³ ein Wert von $C_v = 0,69 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, welcher im gleichen Größenbereich wie die gemessenen Werte liegt. Mögliche Abweichungen der gemessenen Werte von dieser theoretischen Abschätzung, können z. B. auf anharmonische Effekte im Kristallgitter zurück geführt werden.^[206]

Neben der Wärmekapazität können noch weitere Informationen aus der Messung entnommen werden. Zum einen ist um 1694 K ein großer Peak vorhanden, welcher als Zersetzung der kubischen LLZO-Phase interpretiert wird. Die Zersetzung beginnt ab etwa 1500 K und die ermittelte Zersetzungsenthalpie beträgt 463,4 J g⁻¹. Die Zersetzung der kubischen LLZO-Phase wird im nächsten Unterkapitel mittels Raman-Spektroskopie und REM-Analyse weiter untersucht.

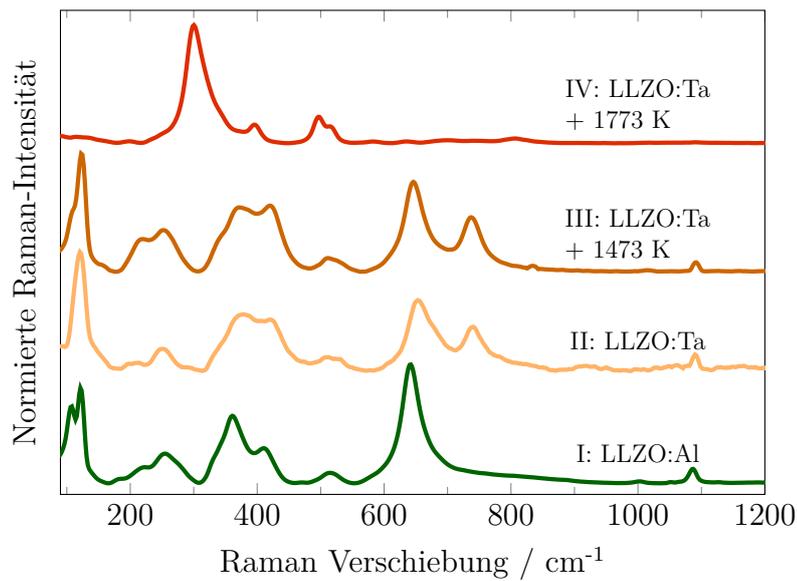
Die Ursache für den kleineren endothermen Peak um 1266 K mit einer Enthalpie von

12,5 J g⁻¹ konnte nicht final geklärt werden. Die vorhandenen Komponenten zeigen keine bekannten Phasenübergänge in diesem Temperaturbereich. In einer qualitativen DSC-Messung von LLZO:Al war dieser Peak nicht vorhanden, sodass ausgeschlossen werden kann, dass dieser von einer Li-Al Nebenphase herrührt, welche aufgrund von möglichen Al Verunreinigungen im LLZO:Ta auftreten könnte. Möglicherweise steht dieser Peak mit der Ta Substitution in Verbindung. Hwang *et al.*^[207] beschreiben in ihrer Studie die Reduktion von Tantaloxid (Ta₂O₅) in einem Temperaturbereich von 1173 – 1223 K unter einer Magnesium-Gas Atmosphäre, welche als Reduktionsmittel dient. Der endotherme Peak um 1266 K könnte dementsprechend auf eine partielle Reduktion von Ta₂O₅ in der Lithium-angereicherten Atmosphäre unter den vorhandenen Messbedingungen zurückzuführen sein.

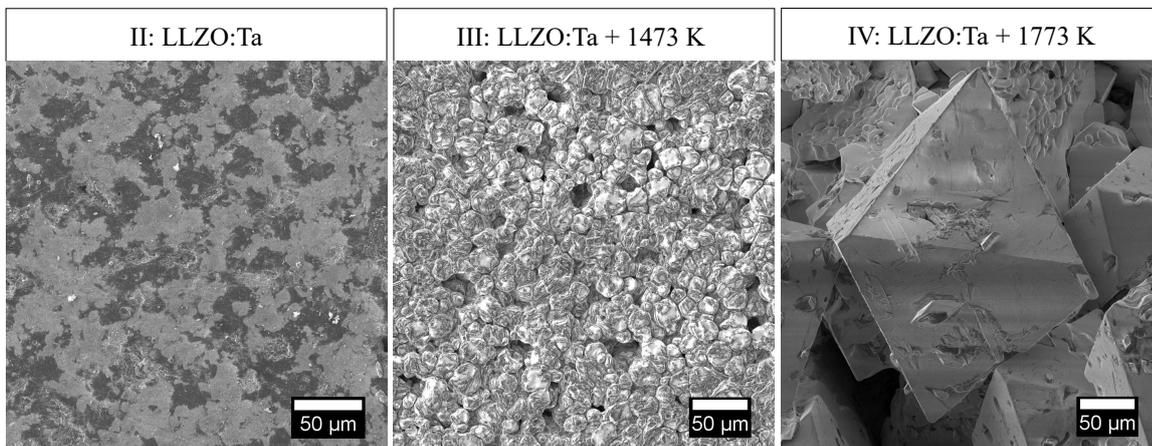
Kristallstruktur (Raman-Spektroskopie)

Die aus der DSC-Messung abgeleitete Annahme, dass die Zersetzung der kubischen LLZO-Kristallphase in Argon-Atmosphäre ab Temperaturen von 1500 K beginnt, soll mit Hilfe raman-spektroskopischer Analysen unterschiedlich geheizter Proben bestätigt werden (Abb. 5.24a)). Dazu werden die normierten Raman Spektren von LLZO:Ta-Proben, die in Umgebungsatmosphäre auf 1473 K und 1773 K erhitzt wurden (III und IV in Abb. 5.24a)) mit einer ungeheizten Probe (II in Abb. 5.24a)) verglichen. Die entsprechenden REM-Bilder der jeweiligen Probenoberflächen sind in Abb. 5.24b) gezeigt. Die Oberflächen der Proben wurden vor den Messungen poliert, um Li₂CO₃ zu entfernen. Da die Zersetzung von LLZO mit seiner kubischen Kristallphase zusammenhängt, wird davon ausgegangen, dass die vorgestellten Ergebnisse für die temperaturbehandeltes LLZO:Ta auf LLZO:Al übertragbar sind.

Die gemessenen Raman Spektren der ungeheizten LLZO:Ta- und LLZO:Al-Proben (I und II in Abb. 5.24a)) können beide der erwarteten kubischen Granatphase von LLZO zugeordnet werden.^[68,193,208] Die Raman Banden zwischen 100 - 150 cm⁻¹ können den Schwingungen der schweren La-Kationen zugeordnet werden.^[193] Die Schwingungsmoden der LiO₆ Oktaeder treten zwischen 200 - 300 cm⁻¹ auf und die Schwingungsmoden der LiO₄ Tetraeder sind im Bereich von 300 - 500 cm⁻¹ zu erwarten, wie in der Literatur für verschiedene andere Lithium-Metalloxide beschrieben.^[209,210] Die Banden um 650 cm⁻¹ entsprechen den Streckschwingungen der ZrO₆ Oktaeder.^[193,208] Die zusätzlichen Banden um 740 cm⁻¹, die nur in den Spektren des Ta-substituierten LLZO's vorhanden sind, können den Streckschwingungen der TaO₆ Oktaeder zugeordnet werden.^[68]



a)



b)

Abb. 5.24: a) Ramanspektren von I: poliertes LLZO:Al ohne Ausheizen, II: poliertes LLZO:Ta ohne Ausheizen, III: LLZO:Ta geheizt bis 1473 K und IV: LLZO:Ta geheizt bis 1773 K im Vergleich mit und b) dazugehörige REM-Aufnahmen von II - IV.

Zusätzlich zu den Banden, die den Komponenten von LLZO zugeordnet werden können, ist ein schwaches Raman-Signal bei 1091 cm^{-1} zu erkennen. Dieses Signal kann auf die Schwingungsmoden von CO_3^{2-} zurück zugeführt werden und deutet somit auf das Vorhandensein von Li_2CO_3 an der Probenoberfläche hin.^[79,211] In der REM-Aufnahme der ungeheizten und polierten LLZO:Ta Probe (II in Abb. 5.24b)) zeigt die Oberfläche ein marmoriertes Aussehen, was auf die Oberflächentopographie zurückzuführen ist. Einige tiefer liegende Oberflächenbereiche sind immer noch - oder wieder - mit einer dünnen Li_2CO_3 -Schicht bedeckt, die beim Polieren nicht entfernt werden konnte und zum Raman-Signal bei 1091 cm^{-1} führt.

Das Raman Spektrum der bis 1473 K ausgeheizten LLZO:Ta Probe (III in Abb. 5.24a) zeigt keine großen Abweichungen zum Raman Spektrum der ungeheizten Probe (II), so dass nicht von einer Phasenänderung auszugehen ist. Trotz des vergleichbaren Raman-Spektrums zeigt die REM-Aufnahme der Probe jedoch eine deutliche Veränderung der Oberflächenmorphologie (III in Abb. 5.24b)). Nach dem Erhitzen sind die einzelnen LLZO-Körner deutlicher zu erkennen, was auf eine Vertiefungen der Korngrenzen bei den erhöhten Temperaturen zurückzuführen ist, vergleichbar mit einem thermischen Ätzprozess.^[84,212] Die einzelnen LLZO-Körner sind aufgrund des Luftkontakts während des Abkühlens der Probe, bereits wieder teilweise mit einer dünnen Li_2CO_3 -Schicht bedeckt, welche ein schwaches Raman-Signal bei 1091 cm^{-1} verursacht.

Im Spektrum der bei 1773 K ausgeheizten LLZO:Ta Probe ist hingegen die Zersetzung der hoch-ionenleitfähigen kubischen LLZO-Phase deutlich sichtbar (IV in Abb. 5.24a)). Die vier erkennbaren Raman-Moden bei $300, 395, 496$ und 513 cm^{-1} können der Lanthanzirkonat Pyrochlor-Phase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ) zugeordnet werden.^[213,214] Dieser Phasenübergang kann mit Hilfe von REM-Aufnahmen bestätigt werden, auf denen große oktaedrische Kristalle zu erkennen sind (IV in Abb. 5.24b)), welche charakteristisch für die Pyrochlor-Phase sind.^[215] Die Zersetzung von LLZO in die Pyrochlor LZ-Phase durch Lithiumverluste bei erhöhten Temperaturen ist in der Literatur mehrfach beschrieben. Die berichteten Zersetzungstemperaturen liegen in Bereich von 1523 K ^[216] bis 1613 K ^[73] unter Luftatmosphäre für LLZO ohne Ta-Substitution. Miara *et al.*^[217] geben in ihrer Studie eine theoretische Zersetzungstemperatur für LLZO:Ta von 1873 K an.

Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit (κ) kann als Produkt der Temperaturleitfähigkeit (α_T), Dichte (ρ) und der spezifischen Wärmekapazität C_p beschrieben werden (s. Gl. 4.8 in Kap. 4.5). Die Temperaturleitfähigkeit der LLZO-Proben wurde mit Hilfe der Laser Flash Analyse (LFA) gemessen, mit der von Parker *et al.*^[94] entwickelten Mess- und Auswerteprozedur unter Verwendung des transparenten Strahlungs-Modells nach Mehling *et al.*^[97] (vgl. Kap. 4.5 zur Beschreibung der Messmethode). Zusätzlich wurden die in dieser Arbeit gemessenen Dichten und die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität von LLZO verwendet. Für den Vergleich von LLZO:Ta und LLZO:Al wurde eine Porositätskorrektur für κ durchgeführt (s. Gl. 4.9 in Kap. 4.5).^[99]

Trotz der deutlich unterschiedlichen Korngröße von LLZO:Ta ($D_{50} = 11,6\text{ }\mu\text{m}$) und LLZO:Al ($D_{50} = 512,5\text{ }\mu\text{m}$, s. Abb. 5.19), zeigt der Vergleich der porositätskorrigierten

Wärmeleitfähigkeiten für beide Materialien vergleichbare Werte und einen ähnlichen Verlauf mit steigender Temperatur (Abb. 5.25). Im Temperaturbereich von 300 - 900 K bleibt κ mit Werten von 1,45 - 1,55 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ relativ konstant. Für $T > 900 \text{ K}$ ist ein leichter Anstieg bis auf Werte um 1,60 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ zu erkennen, wobei LLZO:Al dort leicht größere Werte aufweist.

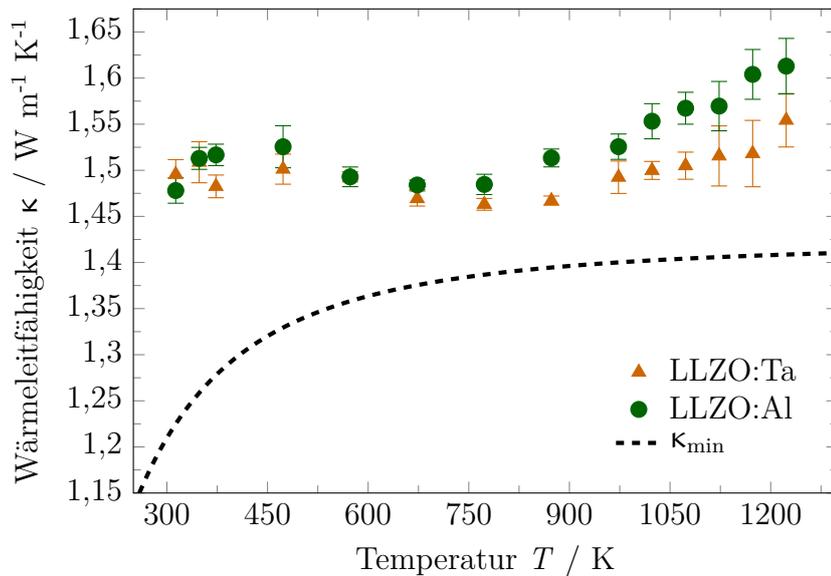


Abb. 5.25: Temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit von LLZO:Ta (\blacktriangle) und LLZO:Al (\bullet)(beide mit Porositätskorrektur entsprechend Gl. 4.9), bestimmt mittels Laser Flash Analyse in Ar/H_2 Atmosphäre. Gezeigt ist der Mittelwert von je fünf Messungen mit Standardabweichung als Fehlerbalken. κ_{min} ist die amorphe Grenze der Wärmeleitfähigkeit, abgeschätzt mit Gl. 5.13.

Das Korngrößenunabhängige Verhalten deutet darauf hin, dass die Phononenstreuung an den Korngrenzen vernachlässigt werden kann, wie es auch für Keramiken oberhalb der Raumtemperatur zu erwarten ist.^[100] Die Phononenstreuung an Korngrenzen ist nur für niedrige Temperaturen wichtig, wenn die mittlere freie Weglänge der Phononen in der gleichen Größenordnung wie die Abmaße der Probe ist.^[100,218]

Im Folgenden wird zunächst auf das beinahe temperaturunabhängige Verhalten der Wärmeleitfähigkeit für $T < 900 \text{ K}$ eingegangen und anschließend der leichte Anstieg für $T > 900 \text{ K}$ beleuchtet.

Bei der Wärmeleitung durch ein Kristallgitter bewirken verschiedene Streumechanismen der Phononen einen thermischen Widerstand und reduzieren dadurch die Wärmeleitfähigkeit. Der gesamte thermische Widerstand eines Kristallgitters kann dabei als Summe mehrerer thermischer Widerstände beschrieben werden, welche durch Phonon-Phonon-Wechselwirkungen (Umklapp-Prozesse) oder Streuung an Korngrenzen und

Inhomogenitäten verursacht werden. Je nach betrachteten Temperaturbereich trägt jeder Streumechanismus unterschiedlich stark zum gesamten thermischen Widerstand bei.^[219,220] Eine mögliche Erklärung für die beinahe temperaturunabhängige Wärmeleitfähigkeit von LLZO könnte sein, dass die mittlere freie Weglänge der Phononen bereits im Größenbereich des interatomaren Abstands im LLZO-Kristallgitter liegt, welcher eine untere physikalische Grenze für die mittlere freie Weglänge der Phononen darstellt.^[100,221] Die temperaturabhängige mittlere freie Weglänge der Phononen $l(T)$ kann mit der folgenden Gleichung berechnet werden:^[221]

$$l(T) = \frac{3 \cdot \kappa(T)}{C_p(T) \cdot \rho \cdot v} \quad (5.12)$$

Dabei ist $\kappa(T)$ die temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit, $C_p(T)$ die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität, ρ die Dichte und v der Schallgeschwindigkeit im Material.

Die Schallgeschwindigkeit kann als Quadratwurzel des Verhältnisses von Kompressionsmodul zur Dichte eines Materials abgeschätzt werden.^[221] In der Literatur wird für hochdichtes LLZO ein Kompressionsmodul von etwa 100 GPa angegeben, das mittels Impulserregungstechnik^[187] und der Resonanz-Ultraschallspektroskopie gemessen wurde.^[222] Daraus ergibt sich eine Schallgeschwindigkeit von $v = 4300 - 4400 \text{ m s}^{-1}$ für LLZO. Setzt man v in Gl. 5.12 ein, so ergibt sich für den relevanten Temperaturbereich eine mittlere freie Weglänge der Phononen von $3,393 - 2,586 \text{ \AA}$, welche damit im gleichen Größenbereich liegt wie die Bindungslänge von La-O ($2,595 \text{ \AA}$) und Zr-O ($2,109 \text{ \AA}$).^[223] Da die Bindungslänge zweier Atome eine untere physikalische Grenze für die mittlere freie Weglänge der Phononen darstellt, bedeutet dies, dass die mittlere freie Weglänge der Phononen bei steigenden Temperaturen nicht weiter abnehmen kann und somit konstant bleibt.^[100,221] Eine minimale Wärmeleitfähigkeit, die für ein Material nicht unterschritten werden kann, kann durch Betrachtung der amorphen Grenze (κ_{\min}) abgeschätzt werden. Die amorphe Grenze beschreibt die Wärmeleitfähigkeit eines Materials für den höchsten Grad der Unordnung, d. h. den amorphen Zustand mit maximalem thermischen Widerstand. Sie kann mit der folgenden von Cahill *et al.* entwickelten Gleichung abgeschätzt werden:^[224,225]

$$\kappa_{\min} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} k_B n_A^{2/3} \sum_i v_i \left(\frac{T}{\Theta_i}\right)^2 \int_0^{\Theta_i/T} \frac{x^3 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} dx \quad (5.13)$$

Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), n_A die Anzahl der Atome/Io-

nen pro Volumen, die Summe wird über drei Schallmoden (zwei Transversalmoden und eine Longitudinalmode) mit den jeweiligen Schallgeschwindigkeiten v_i und Debye-Temperaturen Θ_i für jede Polarisation (Gl. 5.14) und der absoluten Temperatur T gebildet, und x ist die Integrationsvariable.^[225]

$$\Theta_i = \frac{v_i \hbar (6 \pi^2 n_A)^{1/3}}{k_B} \quad (5.14)$$

\hbar ist dabei das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum ($1,05 \cdot 10^{-34}$ J s). Die transversalen und longitudinalen Schallgeschwindigkeiten können anhand des Schermoduls bzw. des Elastizitätsmoduls abgeschätzt werden. Yu *et al.*^[187] geben in ihrer Studie ein Schermodul von $G = 150$ GPa und ein Elastizitätsmodul von $E = 60$ GPa für LLZO an. Daraus ergibt sich eine transversale Schallgeschwindigkeit von 3592 m s⁻¹ und eine longitudinale Schallgeschwindigkeit von 5694 m s⁻¹ für LLZO. Die entsprechenden Debye-Temperaturen werden mit Gl. 5.14 auf 478 K und 756 K berechnet. Der sich daraus ergebende amorphe Grenzwert der Wärmeleitfähigkeit (κ_{\min} , Gl. 5.13) ist als gestrichelte Linie in Abb. 5.25 eingezeichnet. Die gemessene Wärmeleitfähigkeit ist nur geringfügig größer als die amorphe Grenze (Abb. 5.25), d. h., dass die Phononenstreuung an Inhomogenitäten im Kristallgitter in der gleichen Größenordnung liegt, wie es für den amorphen Zustand erwartet wird. Bei diesen Inhomogenitäten im Kristallgitter, die als Streuzentren fungieren, kann es sich aufgrund der verzerrten Anordnung der Li⁺-Ionen im kubischen LLZO-Kristallgitter um besetzte oder unbesetzte Li⁺-Gitterplätze handeln. Durch die Substitution mit Ta oder Al werden außerdem Li-Leerstellen geschaffen, die ebenfalls als Streuzentren wirken können. Zusätzlich können die Substitutionsatome Ta und Al selbst als Streuzentren betrachtet werden. Ein ähnliches Verhalten der Wärmeleitfähigkeit wird von Wan *et al.*^[226] für den Effekt der Dotierung von La₂Zr₂O₇ mit Yb-Ionen berichtet.

Die LFA-Messungen zeigen einen leichten Anstieg der Wärmeleitfähigkeit von beiden LLZO Proben auf bis zu $1,60$ W m⁻¹ K⁻¹ für $T > 900$ K (Abb. 5.25). Dieser Anstieg hängt möglicherweise mit weiteren Beiträgen zur Wärmeleitfähigkeit bei hohen Temperaturen, wie z. B. Wärmeleitung durch elektrische Ladungsträger oder Wärmestrahlung zusammen. Dies wird im Folgenden überprüft. Ein Beitrag durch Leitung von Elektronen kann für keramische Materialien aufgrund ihrer schlechten elektrischen Leitfähigkeit als vernachlässigbar angesehen werden.^[221] Die gute Ionenleitfähigkeit von LLZO könnte jedoch prinzipiell zur Gesamtwärmeleitfähigkeit beitragen. Zur Abschät-

zung ihres potenziellen Beitrags wird das Wiedemann-Franz-Gesetz^[227] herangezogen:

$$\kappa(T) = L \cdot \sigma_I(T) \cdot T \quad (5.15)$$

L ist hierbei die Lorenz-Zahl ($2,44 \cdot 10^{-8} \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2}$), $\sigma_I(T)$ die temperaturabhängige ionische Leitfähigkeit von LLZO und T die absolute Temperatur. Unter Einbeziehung der von Tsai *et al.*^[78,191] gemessenen $\sigma_I(T)$ von LLZO:Ta und LLZO:Al ergeben sich mit Gl. 5.15 Werte für $\kappa(T) < 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und damit deutlich unter den gemessenen Werten der Wärmeleitfähigkeit für LLZO. Von daher kann geschlossen werden, dass nur ein kleiner Teil der gesamten Wärmeleitfähigkeit in komplexen Oxidsystemen durch das Wiedemann-Franz-Gesetz erklärt werden kann und auch der Beitrag durch Ionenleitung zur Wärmeleitfähigkeit vernachlässigt werden kann.^[228-230]

Ein weiterer Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit könnte mit Wärmestrahlung zusammenhängen, d. h., eine bestimmte Menge an Energie kann durch thermische Strahlung durch das Material übertragen werden.^[221] Beim Vergleich der ursprünglichen Detektorsignale der LFA-Messungen von LLZO, welche das zeitabhängige Temperaturprofil an der detektor-zugewandten Probenseite zeigen, fällt am Anfang der Messkurve ein stufenförmiger Signalanstieg auf, bevor es zu dem erwarteten weiteren Temperaturanstieg kommt (Abb. 5.26a) und 5.26b)). Die Höhe dieser anfänglichen Stufe im Detektorsignal nimmt bei steigenden Temperaturen zu und ist bei LLZO:Al stärker ausgeprägt (Abb. 5.26b)). Der stufenförmige Signalanstieg kann als Strahlungswärmetransport durch die Probe interpretiert werden, wodurch es zu einem unmittelbaren Temperaturanstieg auf der hinteren Probenseite kommt.^[97]

Eine solche Art von Messkurve kann mit dem vom LFA-Hersteller bereitgestellten transparenten (Strahlungs-)Modell^[97] in der Analyse-Software (NETZSCH LFA Analysis Version 7.1.0) angepasst werden (Abb. 5.26). Im Folgenden wird geprüft, ob das verwendete transparente Fit-Modell den Beitrag des Strahlungswärmetransports vollständig kompensieren kann. Falls dies nicht so ist, würde dies zu einer Überschätzung von α_T des Materials führen, welche die direkt abgeleitete Messgröße der Laser Flash Analyse ist. Durch die Proportionalität zur Wärmeleitfähigkeit κ würde es folglich auch zu einer Überschätzung dieser Materialeigenschaft kommen.

Die zunehmende Stufenhöhe in den Detektorsignalen mit steigender Temperatur deutet auf einen höheren Beitrag des Strahlungswärmetransports bei erhöhten Temperaturen hin, wie er entsprechend der T^4 -Abhängigkeit der Wärmestrahlung im Stefan-Boltzmann-Gesetz zu erwarten ist.^[231] Parallel dazu kommt steigt ebenfalls die abge-

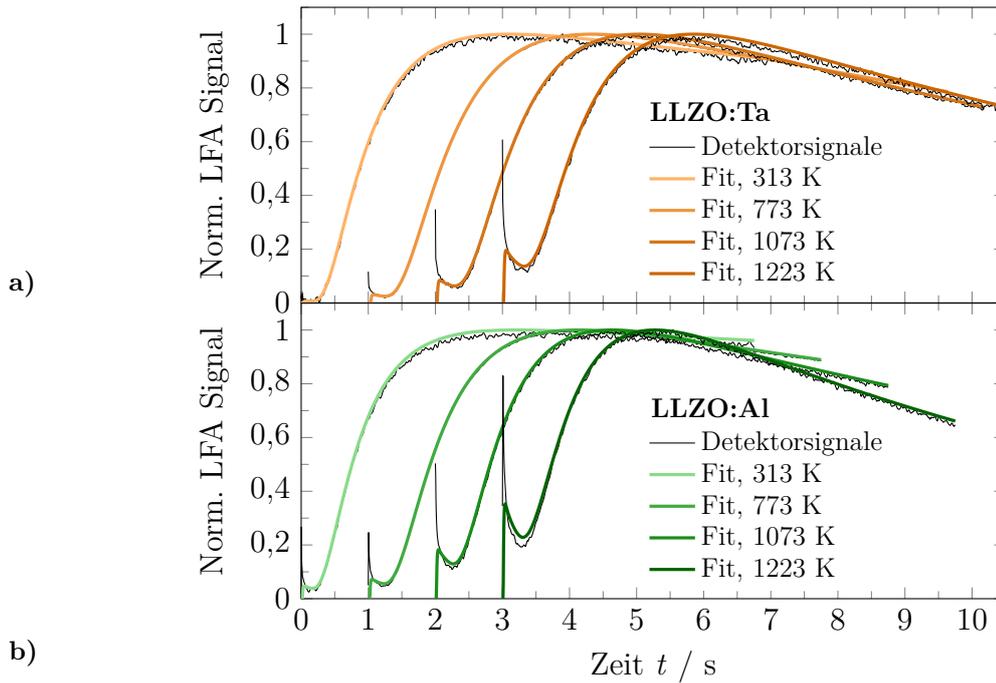


Abb. 5.26: Normierte Detektorsignale der LFA-Messung in Ar/H₂-Atmosphäre, mit entsprechenden Fits der Messkurven (transparentes Modell^[97]) bei 313 K, 773 K, 1073 K und 1223 K für **a)** LLZO:Ta und **b)** LLZO:Al. Die Messkurven bei unterschiedlichen Temperaturen sind zur besseren Übersichtlichkeit jeweils mit einem Zeitversatz von 1 s dargestellt.

leitete Temperaturleitfähigkeit α_T für Temperaturen $T > 900$ K (Abb. 5.27). Darüber hinaus ist auch eine Zunahme in der Standardabweichung der Messungen bei jedem Temperaturschritt > 900 K zu beobachten. Es wird vermutet, dass die anfängliche Stufe im Messsignal zu einer verminderten LFA-Signalqualität führt, da der auswertbare Signalbereich zwischen Stufe und Maximum des Signals verkleinert wird, sodass sich die Anpassungsgüte des verwendeten Fit-Modells verringert. Im Vergleich der beiden Materialien zeigt sich für $T > 900$ K eine etwas höhere Wärme- und Temperaturleitfähigkeit für LLZO:Al (Abb. 5.25 und Abb. 5.27), was mit den höheren Stufen in den Messsignalen von LLZO:Al korreliert (Abb. 5.26b)). Eine mögliche Erklärung dafür ist eine erhöhte Transparenz der LLZO:Al Probe für die Wärmestrahlung, aufgrund der deutlich geringeren Anzahl von Korngrenzen im LLZO:Al verglichen mit LLZO:Ta.

Um zu überprüfen, ob das verwendete transparente Fit-Modell den Beitrag der Wärmestrahlung vollständig kompensieren kann, wurde eine Referenzmessung durchgeführt. Dazu wurde eine LFA-Messung an einer Aluminiumoxid (Al₂O₃) Referenzprobe sowohl in Ar- als auch Ar/H₂-Atmosphäre (5% H₂ in Ar) in einem Temperaturbereich von 300 - 1200 K durchgeführt. Für die Messungen in Ar-Atmosphäre zeigt sich für $T > 973$ K eine zunehmende Stufenhöhe im Detektorsignal (Abb. 5.28a)). Diese erhöhte

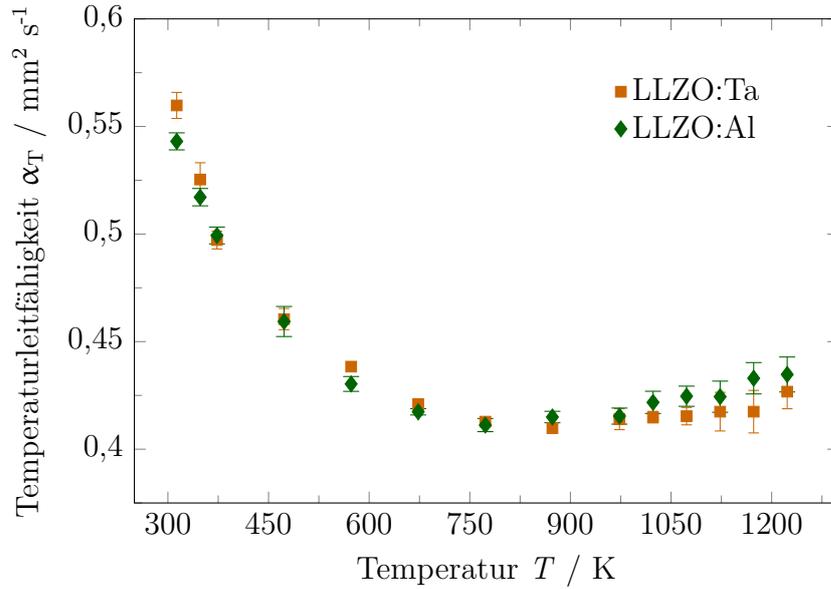


Abb. 5.27: Temperaturabhängige Temperaturleitfähigkeit α_T von LLZO:Ta (■) und LLZO:Al (◆) (beide mit Porositätskorrektur entsprechend Gl. 4.9), bestimmt mittels Laser Flash Analyse in Ar/H₂ Atmosphäre. Gezeigt ist der Mittelwert von je fünf Messungen mit Standardabweichung als Fehlerbalken.

Transmission durch die Probe ist auf ein teilweises Verbrennen der benötigten Graphitbeschichtung durch Restsauerstoff im Messsystem zurückzuführen. Für $T > 1073$ K konnten keine Messungen mehr ausgewertet werden. Beim Entnehmen der Probe zeigte sich eine vollständige Verbrennung der Graphitbeschichtung, sodass die Probe für den Laserpuls vollständig transparent war. Das Verbrennen der Graphitbeschichtung konnte jedoch durch die reduzierende Ar/H₂-Atmosphäre verhindert werden. In den Detektorsignalen zeigt sich nur eine kleine Stufe zu Beginn der Messung, welche über den gesamten Temperaturbereich konstant bleibt (Abb. 5.28b)).

Die abgeleitete Temperaturleitfähigkeit von Al₂O₃ ist innerhalb der Messgenauigkeit in beiden Atmosphären für Temperaturen bis 975 K vergleichbar (Abb. 5.29). Mit zunehmender Stufenhöhe werden mit dem angewandten transparenten Modell tendenziell größere Werte für die Temperaturleitfähigkeit berechnet. Insbesondere bei sehr großen Stufen im Detektorsignal, wie bei der Messung bei 1073 K (vgl. Abb. 5.28a)), ist die berechnete Temperaturleitfähigkeit deutlich höher (+5,7%, Einschub in Abb. 5.29) als für das Messsignal mit einer kleiner Stufe (in Ar/H₂, vgl. Abb. 5.28b)). Diese Abweichung aufgrund der Stufen im Messsignal von Al₂O₃ ist in der selben Größenordnung wie der Anstieg der Temperaturleitfähigkeit für LLZO:Ta und LLZO:Al nach dem Minimum bei 773 K (3,3% bzw. 5,5%, vgl. Abb. 5.27). Von daher wird davon ausgegangen, dass

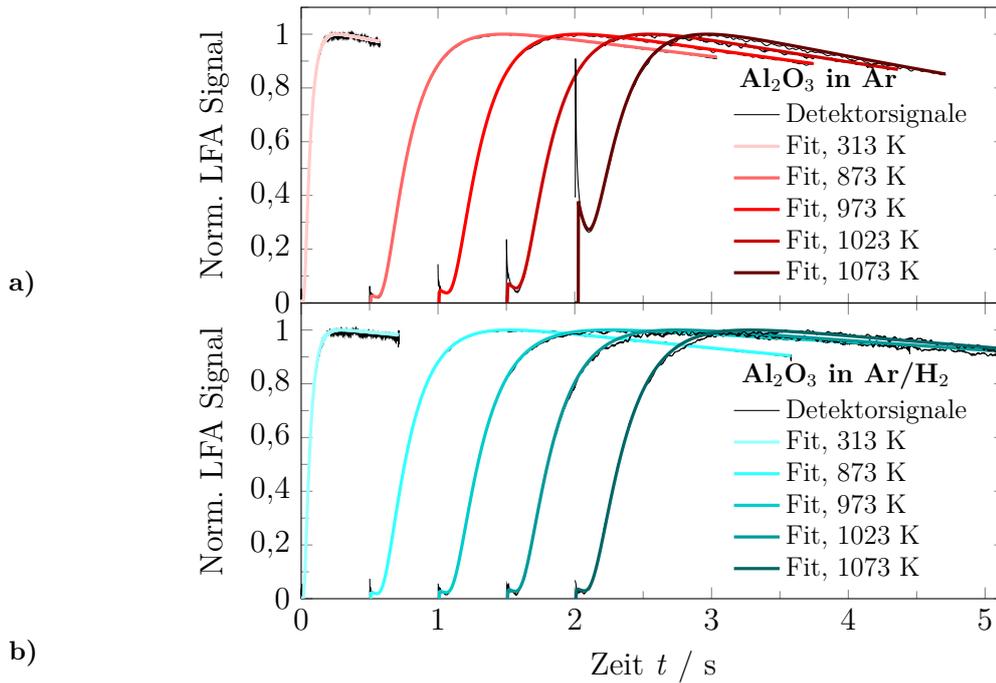


Abb. 5.28: Normierte Detektorsignale der LFA-Messung mit entsprechenden Fits (transparentes Modell^[97]) für eine Al_2O_3 -Referenzprobe bei 313 K, 873 K, 973 K, 1023 K und 1073 K unter a) Ar-Atmosphäre und b) Ar/ H_2 -Atmosphäre. Die Messkurven bei unterschiedlichen Temperaturen sind zur Übersichtlichkeit jeweils mit einem Zeitversatz von 0,5 s dargestellt.

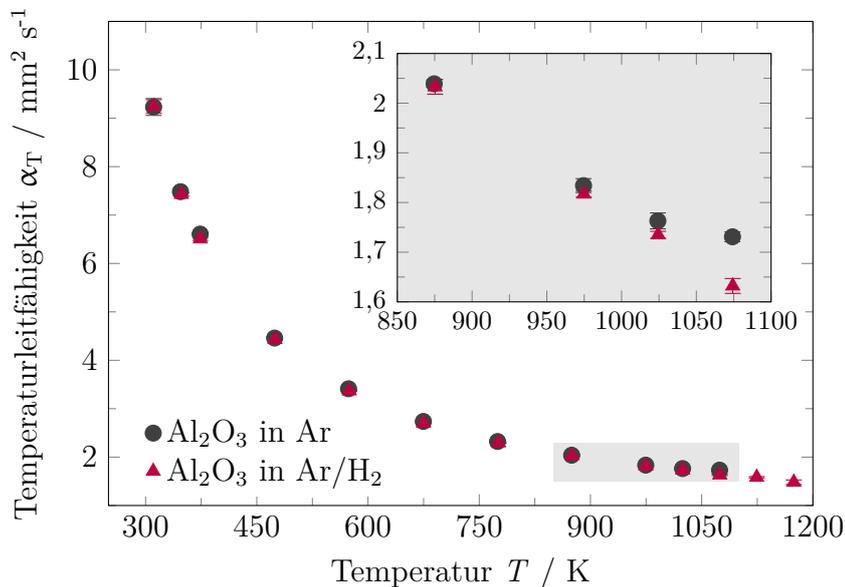


Abb. 5.29: Temperaturabhängige Temperaturleitfähigkeit einer Aluminiumoxid (Al_2O_3) Referenzprobe in Ar- (●) und Ar/ H_2 -Atmosphäre (▲), bestimmt mittels Laser Flash Analyse. Gezeigt ist der Mittelwert von je drei Messungen mit Standardabweichung als Fehlerbalken. Einschub: Nahansicht des Temperaturbereichs 850 - 1100 K.

der Anstieg der Wärmeleitfähigkeit von LLZO:Ta und LLZO:Al für $T > 773$ K auf die Auswertemethodik der Messung und nicht auf einen Materialeffekt zurückzuführen ist.

5.3.3 Simulative Abschätzung der Schmelztiefe

Im Rahmen des OptiKeraLyt-Projekts sollte die Laserbearbeitung von Si-NP Dickschichten auf LLZO Substraten experimentell und simulativ untersucht werden. Ziel dabei war die Abschätzung zum einen der maximalen Bearbeitungstiefe der Si-NP Schicht mit dem UV Excimer-Laser und zum anderen die thermischen Belastung des LLZO Substrats. Von daher wurden die experimentell bestimmten Materialparameter von LLZO:Ta (im Folgenden als LLZO bezeichnet) in die Temperatursimulation implementiert. Die Simulationen wurden für eine $3,2 \mu\text{m}$ dicke Si-NP Schicht auf LLZO durchgeführt. Die verwendete Dicke der Si-NP Schicht wurde dabei anhand der Abschätzung der mindestens benötigten Si-Beladung zur Anpassung der Kapazitäten von Anode und Kathode abgeleitet (siehe Kap. 3.3.2). Der Laserscan wurde für zwei Laserenergiedichten simuliert, zum einen für $1,25 \text{ J cm}^{-2}$, welche bei Si-NP Dünnschichten (320 nm) die Bildung vollständig separierter Si μ -Konen bewirkt (vgl. Kap. 5.2.4) und zum anderen $3,74 \text{ J cm}^{-2}$, welche die maximale Laserenergiedichte des verwendeten Excimer Lasersystems ist.

Als Ergebnis der Simulation wird die zeit- und tiefenabhängige Temperaturverteilung in der Si-NP Schicht und im Substrat erhalten. Daraus lässt sich die jeweilige Schmelztiefe der Si-NP Schicht für jeden Laserpuls ableiten. Um die Rechenzeit der Simulation zu begrenzen, wurden die Simulationen der einzelnen Pulse für maximal 3000 ns durchgeführt. Für alle Laserpulse wurde in dieser Zeit das Maximum der Schmelztiefe erreicht und die Si-NP Schicht beginnt bereits sich wieder abzukühlen.

Die Temperaturverteilungen des Laserscans mit $1,25 \text{ J cm}^{-2}$ werden beispielhaft für Puls 1 gezeigt (Abb. 5.30a)), bei dem eine lokale Laserintensität von $I_{\text{lok}} = 0,04 \text{ W } \mu\text{m}^{-2}$ zum ersten Aufschmelzen der Oberfläche der Si-NP Schicht führt und darüber hinaus für Puls 9 (Abb. 5.30b)), mit der maximalen Laserintensität von $I_{\text{max}} = 1,18 \text{ W } \mu\text{m}^{-2}$. Die Schmelztiefe aller 9 simulierten Laserpulse ist als Aneinanderreihung der jeweiligen Schmelzisoothermen gezeigt (Abb. 5.30c)). Zur besseren Übersichtlichkeit der Abbildung wurde die Dauer zwischen zwei Pulsen von 20 ms auf 1 ns verkürzt. Mit zunehmender lokaler Laserintensität wird die Si-NP Schicht sukzessive immer tiefer aufgeschmolzen, bis in Puls 9 eine maximale Schmelztiefe von 1244 nm erreicht wird (Abb. 5.30c)). Laut Simulation kann die $3,2 \mu\text{m}$ dicke Si-NP folglich nicht komplett aufgeschmolzen werden.

Um die Simulationsergebnisse zu verifizieren, wurde eine Si-NP Dickschicht mittels Ultraschall-Sprühdeposition auf ein LLZO Substrat aufgebracht. Die Si-NP Schichtdicke betrug im Mittel ca. 3,2 μm . Aufgrund der verwendeten Depositionstechnik kann es jedoch zu lokalen Höhenunterschieden in der Si-NP Schichtdicke kommen (s. Kap. 3.3.2). Die Si-NP Dickschicht wurde der gleichen Laserenergiedichte wie in der Simulation von 1,25 J cm^{-2} modifiziert und die maximale Schmelztiefe anhand rasterelektronenmikroskopischer Querschnittsaufnahmen abgeschätzt (Abb. 5.30d)). In der REM-Aufnahme wird ebenfalls deutlich, dass die Si-NP Schicht nicht vollständig aufgeschmolzen werden konnte. Es ist eine Ansammlung von tropfen- und konenförmigen Si-Strukturen auf weiterhin unaufgeschmolzenen Si-NP sichtbar. Die Bildung der Si-Strukturen wird dabei durch ein Entnetzen der Si-Schmelze von der unaufgeschmolzenen Si-NP Schicht initiiert. Aufgrund der Oberflächenspannung der Schmelze ziehen sich die aufgeschmolzenen Bereiche zusammen. Dies ist als sog. „Balling“-Effekt für die Laserbearbeitung partikulärer Schichten bereits vielfach in der Literatur beschrieben (vgl. Kap. 2.3).^[35–37,39,40] Auf der REM-Aufnahme der Proben sind Si-Strukturen mit einer Höhe von ca. 800 - 1100 nm zu erkennen (Abb. 5.30d)). Unter der Annahme, dass die Höhe der Si-Strukturen der maximalen Schmelztiefe entspricht, zeigt sich eine gute Übereinstimmung zu der simulativ bestimmten maximalen Schmelztiefe. Die Schichtdicke der verbleibenden unaufgeschmolzenen Si-NP unter den Si-Strukturen, ist im untersuchten Probenbereich jedoch größer als in der Simulation. Aufgrund der zuvor erwähnten Schichtdickenvariation sprühdeponierter Si-NP Schichten kann davon ausgegangen werden, dass die Ausgangsschichtdicke im untersuchten Bereich größer war, als die simulierte Schichtdicke von 3,2 μm . Zur Abschätzung der maximalen Schmelztiefe ist diese Unsicherheit aber nicht relevant.

Die Simulation eines Laserscans wurde ebenfalls für die maximale Laserenergiedichte des verwendeten Excimer Lasersystems von 3,74 J cm^{-2} durchgeführt. Die Ergebnisse der Simulation werden ebenfalls beispielhaft für Puls 1 (Abb. 5.31a)), mit einer lokale Laserintensität von $I_{\text{lok}} = 0,12 \text{ W } \mu\text{m}^{-2}$ und Puls 9 (Abb. 5.31b)) der maximalen Laserintensität von $I_{\text{max}} = 3,54 \text{ W } \mu\text{m}^{-2}$ gezeigt. Die Aneinanderreihung aller Schmelzisoothermen ist in Abb. 5.31c) gezeigt, die Dauer zwischen zwei Pulsen ist in der Abbildung ebenfalls von 20 ms auf 1 ns verkürzt. Auch hier zeigt sich eine sukzessiv zunehmende Schmelztiefe mit jedem weiteren Laserpuls, bis in Puls 9 mit 2969 nm die maximale Schmelztiefe erreicht wird. Laut Simulation befindet sich demnach zwischen dem aufgeschmolzenem Si und dem LLZO noch eine dünne Schicht (231 nm) unaufgeschmolzener Si-NP . Dies entspricht bei der vorliegenden Si-Nanopartikelgröße ($D_{50\text{Si-NP}} = 67,7 \text{ nm}$, vgl. Abb. 5.2 in Kap. 5.2.2) in etwa einer Schicht von drei bis

vier Einzelpartikeln.

In der REM-Querschnittsaufnahme der entsprechend lasermodifizierten Probe ist zu erkennen, dass die Si-NP Schicht zu einem großen Teil aufgeschmolzen ist (Abb. 5.31d)). An einer Stelle auf der Probe ermöglichen mehrere hochgeklappte Si-Strukturen an der Bruchkante einen Einblick auf die Unterseite der Si-Strukturen (rot eingekreis-

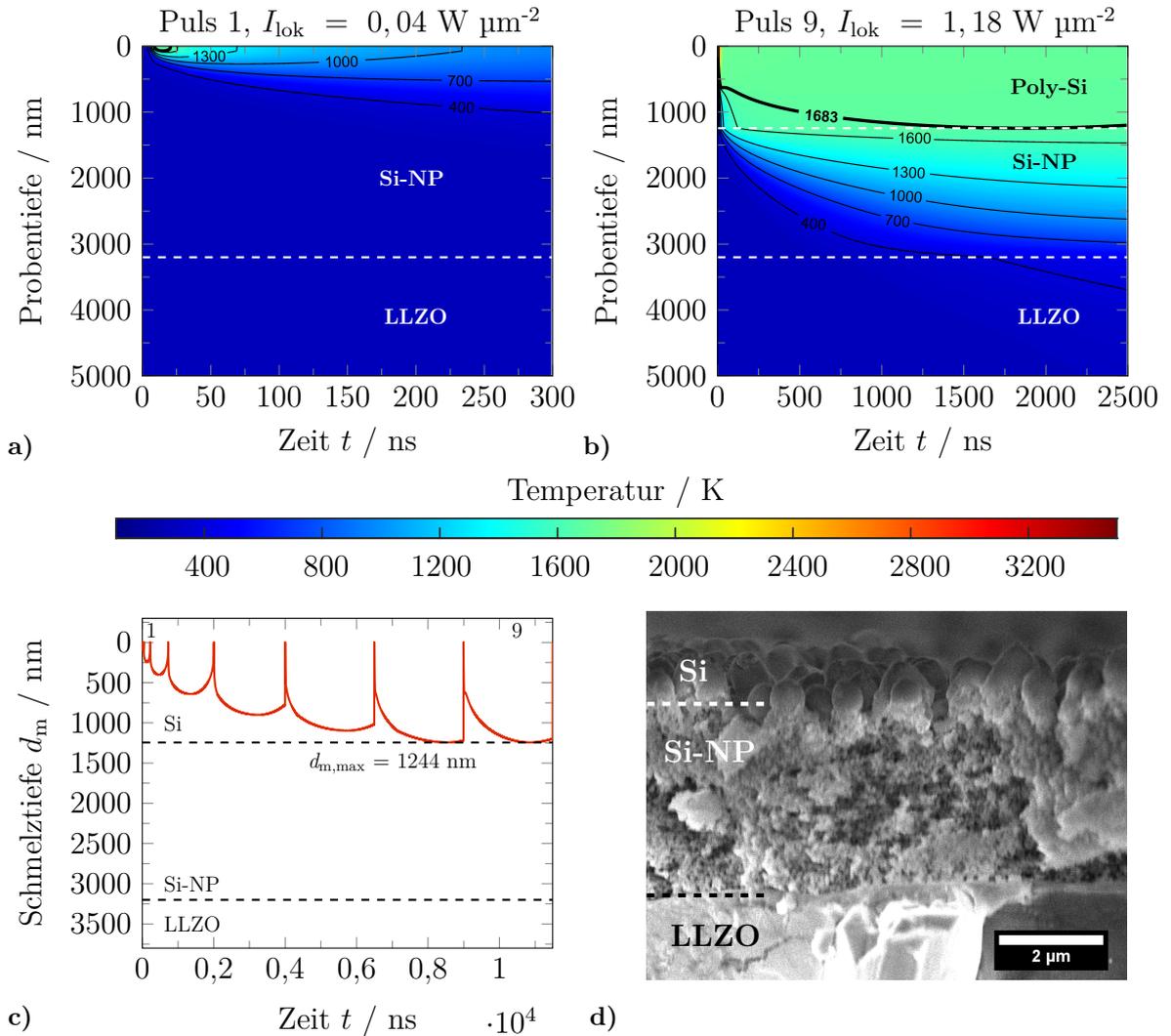


Abb. 5.30: Ergebnisse der Temperatursimulation eines Laserscans ($1,25 \text{ J cm}^{-2}$) einer 3200 nm dicken Si-NP Schicht auf LLZO, dargestellt als zeit- und tiefenabhängiger Temperaturverlauf in der Probe mit beschrifteten Isothermen für **a)** Puls 1 bei einer lokalen Laserintensität von $I_{\text{lok}} = 0,04 \text{ W } \mu\text{m}^{-2}$, **b)** Puls 9 bei maximaler Laserintensität von $I_{\text{lok}} = 1,18 \text{ W } \mu\text{m}^{-2}$. Die Schmelzisotherme von Si ($T_{\text{m,Si-NP}} = 1683 \text{ K}$) ist als fette schwarze Linie eingezeichnet. **c)** Aneinanderreihung aller zeitabhängigen Schmelzisothermen mit gekennzeichneten Pulsen 1 und 9. Zur besseren Übersichtlichkeit der Abbildung ist die Dauer zwischen zwei Pulsen von 20 ms auf 1 ns verkürzt. **d)** REM-Querschnittsaufnahme einer entsprechend lasermodifizierten Probe mit gekennzeichneten Materialbereichen.

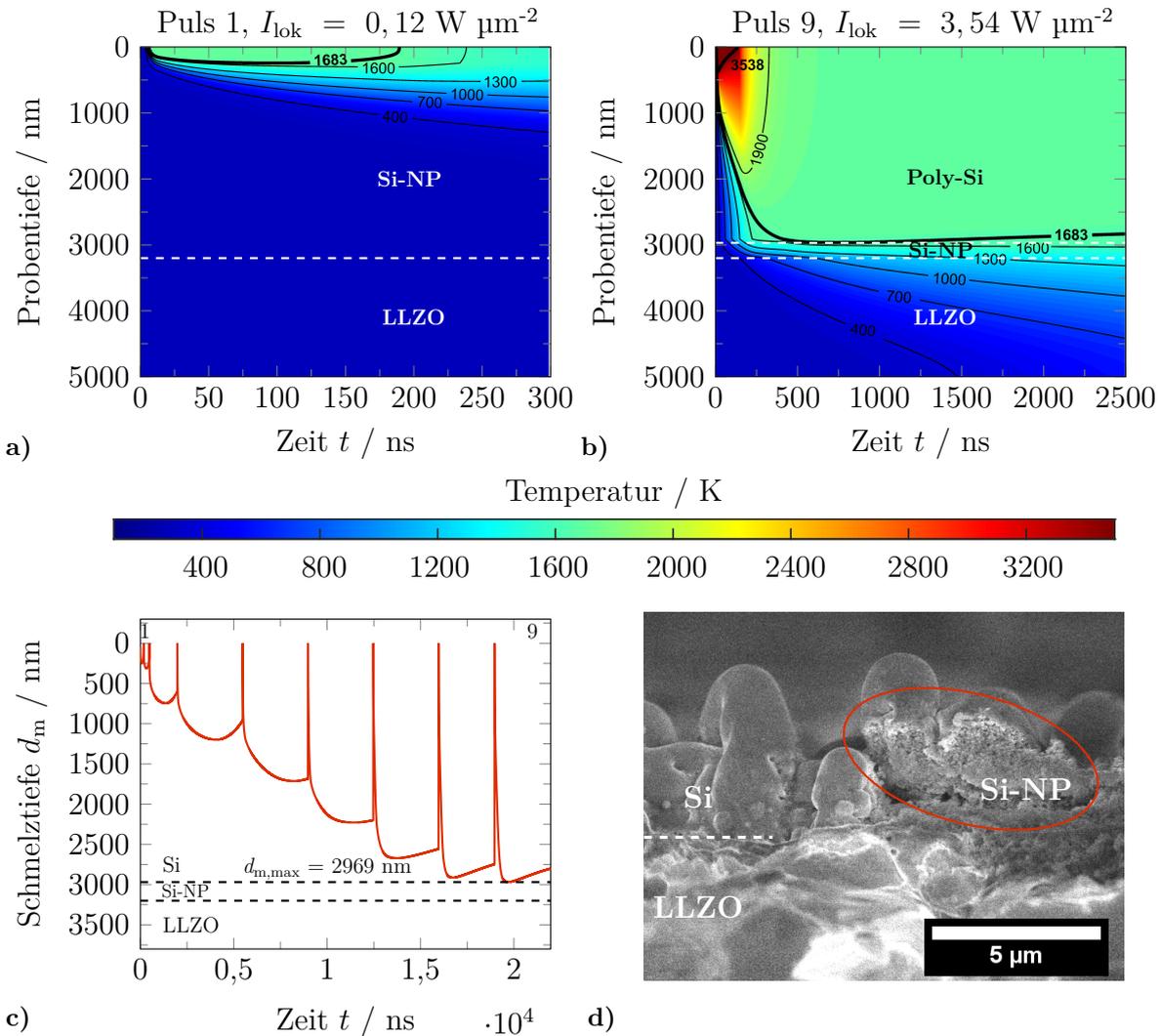


Abb. 5.31: Ergebnisse der Temperatursimulation eines Laserscans ($3,74 \text{ J cm}^{-2}$) einer $3,2 \mu\text{m}$ (3200 nm) dicken Si-NP Schicht auf LLZO, dargestellt als zeit- und tiefenabhängiger Temperaturverlauf in der Probe mit beschrifteten Isothermen für **a)** Puls 1 (erstes Aufschmelzen der Si-NP bei einer lokalen Laserintensität von $I_{\text{lok}} = 0,12 \text{ W } \mu\text{m}^{-2}$), **b)** Puls 9 (bei maximaler Laserintensität von $I_{\text{lok}} = 3,54 \text{ W } \mu\text{m}^{-2}$). Die Schmelzisotherme von Si ($T_{\text{m,Si-NP}} = 1683 \text{ K}$) und die Verdampfungsisotherme von Si ($T_{\text{v,Si-NP}} = 3538 \text{ K}$) sind als fette schwarze Linien eingezeichnet. **c)** Aneinanderreihung aller zeitabhängigen Schmelzisothermen mit gekennzeichneten Pulsen 1 und 9. Zur besseren Übersichtlichkeit der Abbildung ist die Dauer zwischen zwei Pulsen von 20 ms auf 1 ns verkürzt. **d)** REM-Querschnittsaufnahme einer entsprechend lasermodifizierten Probe. Der rot eingekreiste Bereich zeigt hochgeklappte Si-Strukturen an der Bruchkante mit unaufgeschmolzenen Si-NP an der Kontaktfläche zum LLZO.

ter Bereich in Abb. 5.31d)). Auf der Unterseite, sprich der Kontaktfläche zum LLZO sind weiterhin unaufgeschmolzene Si-NP vorhanden. Die genaue Dicke der verbliebenen Si-NP Schicht kann aus der betrachteten Aufnahme nicht abgeschätzt werden. Es kann jedoch nachgewiesen werden, dass die Si-NP Schicht nicht komplett aufschmilzt und

sich somit eine sehr gute Übereinstimmung mit der simulierten maximalen Schmelztiefe ergibt.

Die Simulation des 9. Pulses ergibt des Weiteren, dass das experimentell bestimmte thermische Budget von LLZO ($T < 1500$ K, vgl. Abb. 5.23 in Kap. 5.3.2) an der Grenzfläche zu den Si-NP nicht überschritten wird und somit keine Zersetzung der kubischen LLZO Phase auftreten würde. Mit der REM-Querschnittsaufnahme wird das Simulationsergebnisse bestätigt, da dort ebenfalls keine Zersetzung des LLZO (vgl. Abb. 5.24b)) an der Grenzfläche zu den Si-NP erkannt werden kann.

Als weiteres Ergebnis der Simulation des 9. Pulses fällt auf, dass laut Simulation aufgrund des hohen Energieeintrags an der Oberfläche, Temperaturen von deutlich oberhalb der Verdampfungstemperatur von Si ($T_{v, Si} = 3538$ K)^[131] für kurze Zeiten (< 30 ns) und Probentiefen von < 350 nm erreicht wird. Die Verdampfung von Si wird in Form des Beitrags der Verdampfungsenthalpie $L_{v, Si}$ zur spezifischen Wärmekapazität $C_{p, Si}$, analog zur Berücksichtigung der Schmelzenthalpie $L_{m, Si}$ (vgl. Gl. 5.4) in der Simulation berücksichtigt. Ein Abtrag durch verdampfendes Material und eine mögliche Rekondensation verdampfter Si-Moleküle wird in der Simulation nicht mit berücksichtigt und kann somit zu einer reduzierten Aussagekraft der absoluten Temperaturen an der Oberfläche der Si-NP Schicht führen.

Abschließend kann nach simulativer und experimenteller Untersuchung geschlossen werden, dass der verwendete Excimer Laser nicht wie geplant zur Bearbeitung von Si-NP Dickschichten (> 3 μm) zur Herstellung meso-poröser Si-Anoden geeignet ist. Als Alternative könnten Strahlungsquellen mit größerer Wellenlänge dienen, welche tiefer in Materialschichten eindringen und somit die direkte Bearbeitung dickerer Partikelschichten ermöglichen. Als Grundlage einer simulativen Abschätzung der benötigten Wellenlänge kann dabei die vorgestellte Temperatursimulation durch Anpassung der entsprechenden Material- und Laserparameter verwendet werden. Die Untersuchung weiterer Laserquellen lag jedoch außerhalb des Rahmens dieser Arbeit.

Im vorherigen Kap. 5 wurde die Temperatursimulation der Excimer Lasermodifikation von Si-NP Schichten vorgestellt und verifiziert. Die Temperatursimulation kann u. a. dazu genutzt werden, das zeitabhängige Aufschmelzverhalten der Si-NP Schichten bei einzelnen Laserpulsen abzuschätzen. Diese Information wird nun in einer zweidimensionalen (2D) Fluidodynamik (CFD, engl. *computatioonal fluid dynamics*) Simulation in COMSOL verwendet, um die selbstorganisierte Strukturierung der Si-Schmelze während der Laserbearbeitung zu simulieren. Mit Hilfe der CFD Simulation kann eine Abschätzung über die Si μ -Strukturbildung getroffen werden, ohne, dass viele experimentelle Testläufe mit aufwändiger Charakterisierung der Proben notwendig sind.

Eine Abschätzung der entstehenden Si μ -Strukturen bei einer bestimmten Laserenergie, ist mit Hinblick auf die Verwendung der Si μ -Konen in elektronischen Bauteilen, wie z. B. Hochfrequenz-Schottky-Dioden, vorteilhaft, da für deren Funktionsfähigkeit ein guter elektrischer Kontakt zwischen den Si μ -Konen und der Substratmetallisierung benötigt wird.^[13,14] Um geeignete Kontaktflächen zu erreichen, muss das Si für eine ausreichende Dauer an der Metallgrenzfläche aufgeschmolzen werden. Bei Verwendung von flexiblen, temperatursensitiven Polymer-Substraten muss diese Schmelzdauer jedoch zudem so gering wie möglich gehalten werden, um die thermische Belastung des Substrats zu reduzieren (vgl. Kap. 5.2.5).

Die Grundlagen des verwendeten Simulationsmodells der CFD Simulationen in dieser Arbeit wurden von Caninenberg *et al.*^[17,18] beschrieben. Caninenberg *et al.* gingen jedoch in einer ersten Näherung von einem instantanen Aufschmelzen der kompletten Si-NP Schicht zu Beginn der Laserbestrahlung aus und simulierten die Strukturierung einer anfänglich porösen Si-Schmelze über einen definierten Zeitraum, ohne Berücksichtigung des sequentiellen Aufschmelzens der Si-NP Schicht. Mit diesem Simulationsansatz kann allerdings der Einfluss verschiedener Laserenergiedichten auf die Si μ -Strukturbildung nicht nachgebildet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue CFD-Simulationsmethodik entwickelt, die es erlaubt, das sequentielle Aufschmelzen der Si-NP Schicht, mit Hilfe einer zeit- und tiefenabhängigen dynamischen Viskosität für flüssiges Si nachzubilden. Die Methodik nutzt dafür die Information über die Schmelzcharakteristik der Si-NP Schicht, d. h. die

zeitabhängige Schmelztiefe für jeden Laserpuls, aus den durchgeführten Temperatursimulationen der Lasermodifikation (vgl. Abb. 5.13d der Kap. 5.2.3).

Im nachfolgenden Kap. 6.1 wird zunächst das Simulationsmodell in COMSOL und die entwickelte Simulationsmethodik vorgestellt. Anschließend werden in Kap. 6.2 die benötigten Materialparameter für die Simulation zusammengefasst und die experimentelle Bestimmung des Kontaktwinkels der Si-Schmelze auf verschiedenen Substraten beschrieben. Im darauf folgenden Kap. 6.3 wird die entwickelte Simulationsmethodik getestet, indem die Verfestigung von Si zu einem bestimmten Zeitpunkt simuliert wird. Danach wird in Kap. 6.4 die erweiterte Simulationsmethodik der zeit- und tiefenabhängigen Viskosität von Si angewendet, um das sequentielle Aufschmelzen der Si-NP und die Strukturbildung der Si-Schmelze zu modellieren. Abschließend werden in Kap. 6.5 die Simulationsergebnisse für verschiedene Laserenergiedichten mit experimentellen Ergebnissen der Excimer Lasermodifikation von Si-NP Schichten verglichen und validiert.

Die Ergebnisse aus den nachfolgenden Kapiteln wurden von Neises *et al.* unter dem Titel „*Computational fluid dynamics simulations of silicon μ -structure formation during excimer laser modification of silicon nanoparticle layers*“ im Journal *Physica Scripta* veröffentlicht.^[232]

6.1 Simulationsmodell in COMSOL

Das Fließverhalten von geschmolzenem Silizium in einer Stickstoffatmosphäre (N_2) kann mit Hilfe der Navier-Stokes-Gleichungen für inkompressible Fluide (vgl. Gl. 2.7 in Kap. 2.3) beschrieben werden.^[45] Die CFD Simulationen werden anhand eines 2D-Modells durchgeführt (Abb. 6.1) welches anfänglich aus zwei Bereichen besteht. Der untere Bereich stellt die anfänglich poröse Si-NP Schicht dar (Bereich mit grauem Hintergrund in Abb. 6.1) und der obere Bereich die Stickstoffatmosphäre (Bereich mit weißem Hintergrund, anfänglich 100% N_2). Die Simulationen werden für eine Si-NP Schichtdicke von $d_{Si-NP} = 320$ nm in N_2 (400 nm Dicke in Simulation) für einen Ausschnitt von 10 μ m Breite durchgeführt. Diese Breite ist groß genug um eine größere Anzahl an Si μ -Strukturen (Durchmesser < 700 nm) zu simulieren und gleichzeitig aber die Berechnungszeit auf eine angemessene Länge zu reduzieren. Durch eine Netzkonvergenzstudie wurde eine ausreichend kleine Elementgröße von 10×10 nm für das quadratische Rechengitter (sog. „freies Quad-Netz“ in COMSOL) ermittelt. Dies führt bei der verwendeten Modellgröße zu einer Gesamtanzahl von $72 \cdot 10^3$ Elementen.

Zur numerischen Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen (s. Gl. 2.7) benötigt die Simu-

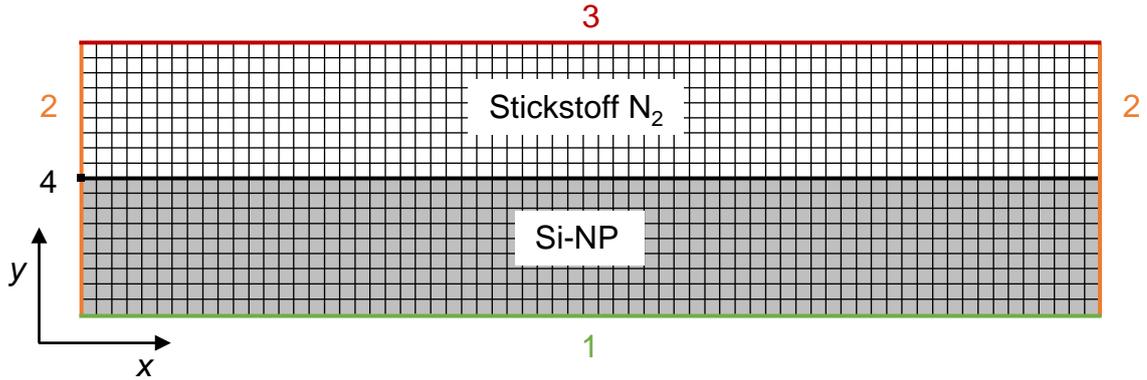


Abb. 6.1: Schematische Darstellung des zwei-dimensionalen CFD Modells (mit den gezeigten Raumkoordinaten x , y). Dem oberen Bereich (weißer Hintergrund) werden die Materialeigenschaften von Stickstoff zugewiesen und der untere Bereich (grauer Hintergrund) stellt die anfänglich poröse Silizium-Nanopartikel (Si-NP) Schicht dar. Der untere Rand (1) ist die Grenzfläche zum Substrat und wird mit der Randbedingung einer benetzenden Wand versehen. Auf beide Seitenränder (2) wird eine symmetrische Randbedingung angewendet, und der obere Rand (3) wird als offener Rand festgelegt. Punkt (4) wird als Druckpunkt-Randbedingung gewählt, die das Druckniveau auf Atmosphärendruck setzt. Die Größe der quadratischen Elemente des Rechengitters wird auf 10×10 nm festgelegt.

lationssoftware COMSOL als Materialeigenschaften der Fluide, die Dichte ρ_F und die dynamische Viskosität μ_F . Zur Vermeidung eines stark verzerrtes Rechengitters, wie es bei der genauen Nachbildung der porösen Si-NP Schicht benötigt werden würde, wird im vorliegenden Modell der Ansatz eines effektiven Mediums genutzt. Dabei werden beide Bereiche im Simulationsmodell als eine einzelne Phase mit effektiven Materialeigenschaften beschrieben. Die resultierende Zwei-Phasen-Strömung im effektive Medium kann durch Anwendung der konservativen Level-Set-Methode beschrieben werden.^[233] Dazu wird eine modifizierte, y -Koordinaten (s. Abb. 6.1) abhängige Level-Set-Funktion $\phi(y)$ (Gl. 6.1) eingeführt, in dessen Abhängigkeit die effektiven Materialeigenschaften X_{eff} bestimmt werden (Gl. 6.2). Die Porosität der Si-NP-Schicht von etwa 65%^[17,53] wird durch eine benutzerdefinierte Level-Set-Variable $\phi = 0,35$ ausgedrückt, wobei ein homogenes Gemisch aus 65% N_2 und 35% Si als Ausgangswert (bei $t = 0$ s) für den Bereich der Si-NP angenommen wird. Der Übergangsbereich der beiden Phasen wird zur Vermeidung von numerischen Instabilitäten geglättet und wird in COMSOL standardmäßig durch die Größe der Rechengitterelemente definiert.

$$\phi(y) = \begin{cases} 0 & \text{wenn } y \text{ in } N_2 \\ 0,35 & \text{wenn } y \text{ in Si-NP} \end{cases} \quad (6.1)$$

In Abhängigkeit von ϕ können die effektiven Materialeigenschaften X_{eff} , wie die ef-

fektiven Dichte ρ_{eff} und die effektive dynamischen Viskosität μ_{eff} beschrieben werden (Gl. 6.2).

$$X_{\text{eff}} = X_{\text{N}_2} + (X_{\text{Si}} - X_{\text{N}_2}) \cdot \phi(y) \quad (6.2)$$

Die Bewegung der Grenzschicht zwischen den zwei Fluiden wird in COMSOL bei Verwendung der Level-Set-Methode mit der folgenden Formel verfolgt:^[234]

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \vec{u} \nabla \phi = \gamma \nabla \cdot \left(\epsilon \nabla \phi - \phi(1 - \phi) \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \right) \quad (6.3)$$

Dabei ist \vec{u} der Geschwindigkeitsvektor auf der Grenzfläche, γ der Reinitialisierungsparameter, welcher die Simulation stabilisiert (standardmäßig auf 1 gesetzt) und ϵ die Dicke der Grenzschicht (standardmäßig auf $h_{\text{max}}/2$ gesetzt, wobei h_{max} die maximale Elementgröße ist).^[234]

Unter Einbeziehung der Oberflächenspannung kommt es bei zwei unmischbaren Fluiden (wie es für geschmolzenes Si und N_2 der Fall ist) zur Entmischung, da die Fluide versuchen einen Zustand der minimalen Energie, d. h. minimaler Oberfläche zu erreichen. Um diesen Effekt in der Simulation zu berücksichtigen, wird ein Term für eine Oberflächenkraft \vec{F}_{st} der Navier-Stokes-Gleichung (vgl. Gl. 2.7) zugefügt, welche in einer dünnen Übergangszone zwischen den Fluiden auf die Grenzfläche wirkt:^[234,235]

$$\vec{F}_{\text{st}} = \sigma_o \delta_o \vec{n}_o \kappa_o \quad (6.4)$$

Hierbei ist σ_o der Oberflächenspannungskoeffizient, δ_o eine geglättete Dirac Delta-Funktion, die an der Fluidgrenzfläche zentriert ist (Gl. 6.5), \vec{n}_o der lokale Normaleneinheitsvektor auf der Grenzfläche (Gl. 6.6) und κ_o die lokale Krümmung der Grenzfläche (Gl. 6.7). Für geschmolzenes Si wird ein Oberflächenspannungskoeffizient von $\sigma_{o,\text{Si}_m} = 0,72 \text{ N m}^{-1}$ angenommen.^[236]

$$\delta_o = 6|\nabla \phi| |\nabla(1 - \phi)| \quad (6.5)$$

$$\vec{n}_o = \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \quad (6.6)$$

$$\kappa_o = -\nabla \vec{n}_o \quad (6.7)$$

Als weiterer Kraftterm in der Navier-Stokes-Gleichung (vgl. Gl. 2.7) wird die Schwerkraft F_g berücksichtigt:^[234]

$$\vec{F}_g = \vec{g} \cdot \rho_F \quad (6.8)$$

Dabei ist \vec{g} die Raumkoordinaten $(x, y, \text{vgl. Abb. 6.1})$ abhängige Fallbeschleunigung :

$$\vec{g}(x, y) = \begin{pmatrix} 0 \\ -9,81 \text{ m s}^{-2} \end{pmatrix} \quad (6.9)$$

An den äußeren Rändern des Modells (s. Abb. 6.1) müssen Randbedingungen definiert werden, um das Modell numerisch lösen zu können. Der untere Rand bei $y = 0 \text{ nm}$ (Rand 1 in Abb. 6.1) stellt die Kontaktfläche der Si-NP, bzw. der Si-Schmelze zum Substrat dar. Auf diesen Rand wird die Randbedingung „befeuchtete Wand“ (engl. *wetted wall*) angewendet. Dadurch wird ein zusätzlicher Kraftterm \vec{F}_{θ_w} der Navier-Stokes-Gleichung (vgl. Gl. 2.7) hinzugefügt, welcher die Ausbildung des Kontaktwinkels θ_w am unteren Rand hervorruft.^[234] Zusätzlich verhindert diese Randbedingung einen Materialfluss durch den unteren Rand ($\vec{u} \cdot \vec{n}_{0,\text{wand}} = 0$).

$$\vec{F}_{\theta_w} = \sigma_o \cdot \delta_o (\vec{n}_{0,\text{wand}} \cdot \vec{n}_0 - \cos(\theta_w)) \vec{n}_0 \quad (6.10)$$

Dabei ist $\vec{n}_{0,\text{wand}}$ der Normaleneinheitsvektor auf dem unteren Rand des Modells.

Die zwei seitlichen Ränder (2 in Abb. 6.1) werden mit einer Symmetrie-Randbedingung beaufschlagt, die einen Materialfluss durch diesen Rand verhindert ($\vec{u} \cdot \vec{n}_0 = 0$) und vernachlässigbare Scherspannungen vorschreibt. Der obere Rand bei $y = 720 \text{ nm}$ (3 in Abb. 6.1) wird als offener Rand (engl. *open boundary*) definiert, durch den ein Materialfluss möglich ist.

Durch Einsetzen der zuvor erwähnten Kraftterme \vec{F}_{st} (Gl. 6.4), \vec{F}_g (Gl. 6.8) und \vec{F}_{θ_w} (Gl. 6.10) in die Navier-Stokes-Gleichung (Gl. 2.7) ergibt sich der folgende Gesamtausdruck:

$$\begin{aligned} \rho_F \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho_F (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} &= -\nabla p + \mu_F \nabla^2 \vec{u} + \vec{F}_{\text{st}} + \vec{F}_g + \vec{F}_{\theta_w} \\ &= -\nabla p + \mu_F \nabla^2 \vec{u} + \sigma_o \delta_o \vec{n}_0 \kappa_o + \vec{g} \cdot \rho_F \\ &\quad + \sigma_o \cdot \delta_o (\vec{n}_{0,\text{wand}} \cdot \vec{n}_0 - \cos(\theta_w)) \vec{n}_0 \end{aligned} \quad (6.11)$$

Zur Lösung des nichtlinearen Navier-Stokes-Gleichungssystem wurden die Standardeinstellungen für den numerischen Löser (engl. *solver*) in COMSOL gewählt. Der verwendete direkte lineare Löser PARDISO nutzt die Newton-Methode, um in jeder Iteration eine linearisierte Version des nichtlinearen Systems zu lösen.^[234] Die dabei verwendete Gaußsche Eliminierung zur Lösung des linearisierten Matrixsystems hat sich robuster

erwiesen als iterative Löser.^[237] Die gewählten Modell- und Lössereinstellungen führten zu einer Rechenzeit von ca. 105 h.

Zur Simulation des sequentiellen Aufschmelzens und Erstarrens der Si-NP Schicht, wird eine zeitabhängige dynamische Viskosität für Si verwendet. Dafür wird das CFD Modell um eine Methodik erweitert, welche in der Literatur für die Simulation eines temperaturabhängigen Aufschmelzens und Erstarrens von sogenannten Phasenwechselmaterialien (engl. *phase change materials*) als Latentwärmespeicher beschrieben wurde.^[238–241] Bei dieser Methodik mit einer variablen Viskosität wird das Material auch im festen Zustand als Flüssigkeit behandelt. Das Erstarren wird dabei so simuliert, dass die Viskosität des Materials bei unterschreiten der Schmelztemperatur auf einen fiktiven hohen Wert geändert wird, sodass die Flüssigkeit gezwungen ist sich wie ein Festkörper zu verhalten.^[242]

Für die vorliegende Arbeit wurde die Temperaturabhängigkeit der Viskosität dieser beschriebenen Simulationsmethodik in eine Zeitabhängigkeit überführt, um so die Temperatursimulation von der CFD Simulation zu entkoppeln. Für die Simulation der Erstarung der Si-Schmelze zu einem bestimmten Zeitpunkt t_s , wird eine zeit(t)-abhängige geglättete Heaviside-Funktion $B(t)$ definiert:

$$B(t) = \begin{cases} 1 & \text{wenn } t \leq (t_s - b_{1/2}) \\ \frac{t - t_s + b_{1/2}}{2b_{1/2}} & \text{wenn } (t_s - b_{1/2}) < t < (t_s + b_{1/2}) \\ 0 & \text{wenn } t \geq (t_s + b_{1/2}) \end{cases} \quad (6.12)$$

Diese Funktion nimmt den Wert 1 an, wenn das Material geschmolzen ist, und den Wert 0, wenn das Material fest ist. Die Heaviside-Funktion wird innerhalb einer Übergangszone geglättet, um numerische Instabilitäten in der Simulation beim stufenförmigen Übergang von 0 zu 1 zu verhindern. Dabei ist $b_{1/2}$ die halbe Breite der Übergangszone von flüssig zu fest (hier $b_{1/2} = 10$ ns) und t_s die Zeit in der Mitte der Übergangszone. Die Heaviside-Funktion $B(t)$ wurde in COMSOL mit der vorhandenen Funktion „flc2hs“ implementiert:^[107]

$$B(t) = 1 - \text{flc2hs}((t - t_s), b_{1/2}) \quad (6.13)$$

Die Funktion $B(t)$ wurde dann in eine weitere zeitabhängige Funktion $A(t)$ eingefügt (Gl. 6.14), die den Wert 0 annimmt, wenn das Material geschmolzen ist, oder den Wert 10^8 , wenn das Material fest ist, und mit deren Hilfe sich die zeitabhängige dynamische

Viskosität für Si $\mu_{\text{Si}}(t)$ beschreiben lässt (Gl. 6.15).

$$A(t) = \frac{C_A \cdot (1 - B(t))^2}{B(t)^3 + q_A} \quad (6.14)$$

Dabei werden den einheitslosen Konstanten C_A und q_A die Literaturwerte 10^5 bzw. 10^{-3} zugewiesen.^[240,241]

$$\mu_{\text{Si}}(t) = \mu_{\text{Si}_m} \cdot (1 + A(t)) \quad (6.15)$$

Die zeitabhängige dynamische Viskosität von Si $\mu_{\text{Si}}(t)$ nimmt nun entweder für den geschmolzenen Zustand den tatsächlichen Wert der dynamische Viskosität von flüssigem Si ($\mu_{\text{Si}_m} = 7 \cdot 10^{-4}$ Pa s)^[243] an, oder für den festen Zustand einen fiktiv hohen Wert von $7 \cdot 10^4$ Pa s.

Zusätzlich wird noch ein Kraftterm \vec{F}_a der Navier-Stokes-Gleichung (vgl. Gl. 2.7) zugefügt, der, wenn $A(t)$ groß ist, also das Material sich im festem Zustand befindet, alle anderen Kräfte in der Navier-Stokes-Gleichung dominiert und die Simulationssoftware zur trivialen Lösung $\vec{u} = 0$ zwingt, wie es für einen Festkörper zu erwarten ist.^[240]

$$\vec{F}_a = -A(t) \cdot \vec{u} \quad (6.16)$$

Um nun nicht nur die Erstarrung zu einem einzigen Zeitpunkt simulieren zu können, sondern auch die zeitabhängige Schmelztiefe während der Lasermodifikation von Si-NP zu berücksichtigen, wurde die oben beschriebene Methodik für eine zeitabhängige variable Viskosität (Gl. 6.15) so angepasst, dass zusätzlich eine Schichttiefenabhängigkeit (entlang der y -Koordinate) berücksichtigt werden kann.

Dazu wird die zuvor eingeführte zeit(t)-abhängige Heaviside-Funktion $B(t)$ (s. Gl. 6.12) um eine zusätzliche Tiefen(y)-abhängigkeit erweitert. Für die daraus resultierende t - und y -abhängige Heaviside-Funktion $B(t, y)$ (Gl. 6.17), wird eine bestimmte Tiefe (y) im unteren Simulationsbereich (d. h. in der Si-NP Schicht) mit der zeitabhängigen Schmelzfunktion $ML(t)$ verglichen. Zur Verwendung der Schmelztiefeninformation aus der Temperatursimulation (vgl. Abb. 5.13d in Kap. 5) wurde die zeitabhängige Schmelztiefe $d_m(t)$ um die Si-NP Schichtdicke von $d_{\text{Si-NP}} = 320$ nm nach oben geschoben. Die Grenzfläche zum Substrat liegt nun bei $y = 0$ nm und die Oberfläche der Si-NP Schicht in Kontakt mit N_2 bei $y = 320$ nm. Der Wert von $ML(t)$ berechnet sich aus $d_{\text{Si-NP}}$ abzüglich der Schmelztiefe d_m zum Zeitpunkt t . Für eine vollständig aufgeschmolzene Si-NP Schicht gilt von daher $ML(t) = 0$.

Die Funktion $B(t, y)$ nimmt den Wert 1 an, wenn die Differenz zwischen einer bestimm-

ten Probentiefe y und $ML(t)$ zu einem bestimmten Zeitpunkt t größer gleich 0 ist. Dies bedeutet, dass das betrachtete y oberhalb der Schmelztiefe zu diesem Zeitpunkt liegt, also, dass Si aufgeschmolzen ist. Im zweiten Fall, wenn $B(t, y)$ gleich 0 ist, liegt die Differenz zwischen dem betrachteten y und $ML(t)$ unter 0. Dann ist y unterhalb des aufgeschmolzenen Bereichs und Si ist fest.

$$B(t, y) = \begin{cases} 1 & \text{wenn } y - ML(t) \geq 0; \text{ (Si geschmolzen)} \\ 0 & \text{wenn } y - ML(t) < 0; \text{ (Si fest)} \end{cases} \quad (6.17)$$

Die Implementierung in COMSOL von $B(t, y)$ wird wie folgt durchgeführt:

$$B(t, y) = 1 - \text{flc2hs}((y - ML(t)), n) \quad (6.18)$$

Parallel zur Vorgehensweise der rein zeitabhängigen Viskosität (vgl. Gl. 6.12 - 6.15), wird $B(t, y)$ in eine Funktion $A(t, y)$ eingesetzt, mit deren Hilfe die zeit(t)- und tiefen(y)-abhängige Viskosität $\mu_{\text{Si}}(t, y)$ (Gl. 6.19) und die Volumenkraft \vec{F}_a (vgl. Gl. 6.16) berechnet werden kann. Die benötigten Materialparameter sind in Tab. 6.1 aufgelistet.

$$\mu_{\text{Si}}(t, y) = \mu_{\text{Si}_m} \cdot (1 + A(t, y)) \quad (6.19)$$

6.2 Materialeigenschaften Silizium

Zur Durchführung der CFD Simulationen werden materialabhängige Informationen über die Fluide und deren Interaktion an der benetzenden Grenzfläche zum Substrat benötigt. Die benötigten Materialparameter der vorhandenen Fluide (N_2 und geschmolzenes Si), zur Lösung der im vorherigen Kapitel vorgestellten Gleichungen in der CFD Simulation, sind in Tab. 6.1 zusammengefasst. Die Interaktion zwischen Fluid und Substrat wird im vorliegenden Modell über den Nicht-Gleichgewichtskontaktwinkel θ_{W} von geschmolzenem Si an der benetzenden Grenzfläche beschrieben. Um den Kontaktwinkel zu bestimmen, wurden Si-NP auf verschiedenen Substraten mit unterschiedlicher Oberflächenenergie (SiN, Glas, sowie Al und Ti/W beschichtetes Glas) mit dem Laser modifiziert. Der Kontaktwinkel der resultierenden Si μ -Konen wurde anhand von Querschnitts-REM Aufnahmen vermessen, wie exemplarisch in Abb. 6.2 für Ti/W beschichtetes Glas gezeigt (weitere Substrate in Abb. A1 im Anhang gezeigt).

Die Analyse mehrerer Si μ -Konen pro Substrat zeigt einen annähernd substrat-unab-

Tab. 6.1: Zusammenfassung der benötigten Materialeigenschaften von geschmolzenem Silizium (Si_m) und Stickstoff (N_2) für die durchgeführten 2D-CFD Simulationen.

Materialeigenschaft	Wert	Quelle
Dichte Si-Schmelze $\rho_{\text{Si}_m} / \text{kg m}^{-3}$	2532	[127]
Dynamische Viskosität Si-Schmelze $\mu_{\text{Si}_m} / \text{Pa s}$	$7 \cdot 10^{-4}$	[243]
Oberflächenspannungskoeffizient Si-Schmelze $\sigma_{s,\text{Si}_m} / \text{N m}^{-1}$	0,72	[236]
Dichte N_2 $\rho_{\text{N}_2} / \text{kg m}^{-3}$	1,12	[244]
Dynamische Viskosität N_2 $\mu_{\text{N}_2} / \text{Pa s}$	$1,79 \cdot 10^{-4}$	[244]

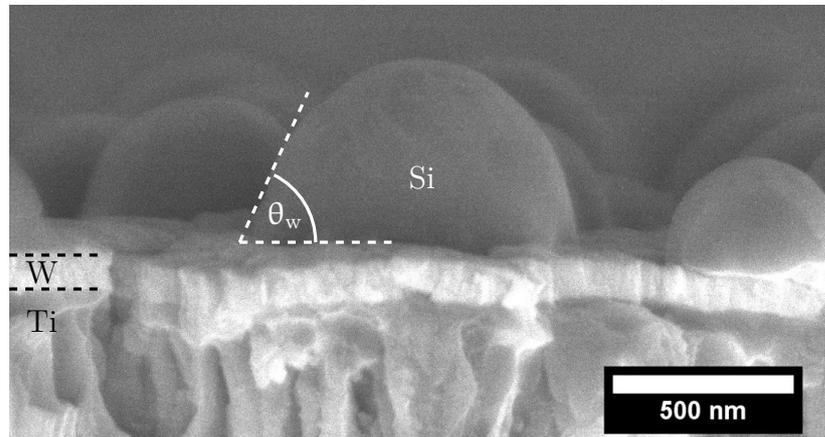


Abb. 6.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnitts von Si μ -Konen auf einem Ti/W beschichteten Glassubstrat, mit gekennzeichnetem Kontaktwinkel θ_w .

hängigen Kontaktwinkel (Abb. 6.3). Es wird vermutet, dass dies darauf zurückzuführen ist, dass die Si-Schmelze erstarrt, bevor sich der Gleichgewichtskontaktwinkel, entsprechend der Oberflächenenergien eingestellt hat (vgl. Kap. 2.3) und somit ein Nicht-Gleichgewichtskontaktwinkel im REM-Bild sichtbar ist. Kommt es zu einer Erstarrung der Si-Schmelze mit einem Nicht-Gleichgewichtskontaktwinkel, bedeutet dies, dass der Kontaktwinkel durch die verwendete Prozessierungsmethode, d. h. die Nanosekunden-Laserbearbeitung definiert wird und nicht durch die Oberflächenenergie des Substrats, wie im Gleichgewichtsfall. Für den vorliegenden Laserprozess ergibt sich für Si ein Nicht-Gleichgewichtskontaktwinkel von $\theta_w = 68 \pm 10^\circ$ (Abb. 6.3). Lediglich für Al-beschichtete Glassubstrate ist der gemessene Kontaktwinkel leicht geringer als für die anderen Substrate. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Schmelztemperatur von Al ($T_{m,\text{Al}} = 933,4 \text{ K}$)^[111] deutlich unterhalb der Schmelztemperatur

der Si-NP ($T_{m, \text{Si-NP}} = 1683 \text{ K}$)^[16,124] liegt (vgl. Tab. 5.3), sodass Al während der Laserbearbeitung teilweise aufschmilzt und dadurch die Ausbildung des Kontaktwinkels beeinflusst.

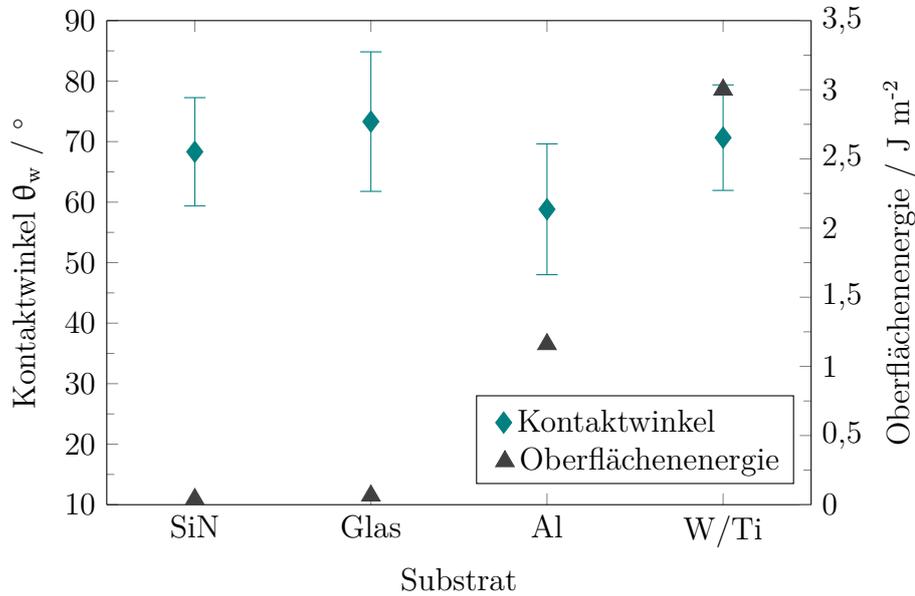


Abb. 6.3: Vergleich der gemessenen Kontaktwinkel der Si μ -Konen (◆) auf unterschiedlichen Substraten mit den entsprechenden Literaturdaten der Oberflächenenergien (▲) (Silizium-Nitrid (SiN)^[54], Glas^[55], Aluminium (Al)^[56] und Wolfram (W)^[245]).

6.3 Simulation: Einmalige Erstarrung

In einem ersten Schritt wurde untersucht, ob der Ansatz zur Simulation einer zeitabhängigen Erstarrung der Si-Schmelze, durch Veränderung der dynamischen Viskosität von Si zu einem fiktiv hohen Wert zum Erstarrungszeitpunkt (vgl. Gl. 6.12 - 6.15) funktioniert. Dafür wurde eine Simulation durchgeführt, bei der von einem anfänglichen instantanen Aufschmelzen (bei $t = 0 \text{ ns}$) der Si-NP Schicht ausgegangen wird, vergleichbar zur CFD Simulation von Caninenberg *et al.*^[18], aber zusätzlich wird eine Erstarrung der Si-Schmelze bei $t_s = 90 \text{ ns}$ simuliert.

Die Ergebnisse der Simulation sind für bestimmte Zeiten als der Volumenanteil von Stickstoff (N_2) gezeigt, wobei dunkel rot 100% N_2 entspricht und dunkel blau 0% N_2 , also 100% Si (Abb. 6.4). Die anfänglich geschmolzene poröse Si-NP Schicht wird als ein effektives Medium betrachtet mit einer homogenen Verteilung von 35% geschmolzenem Si und 65% N_2 (gelber Bereich in Abb. 6.4a)). Kurz nach Beginn der Simulation

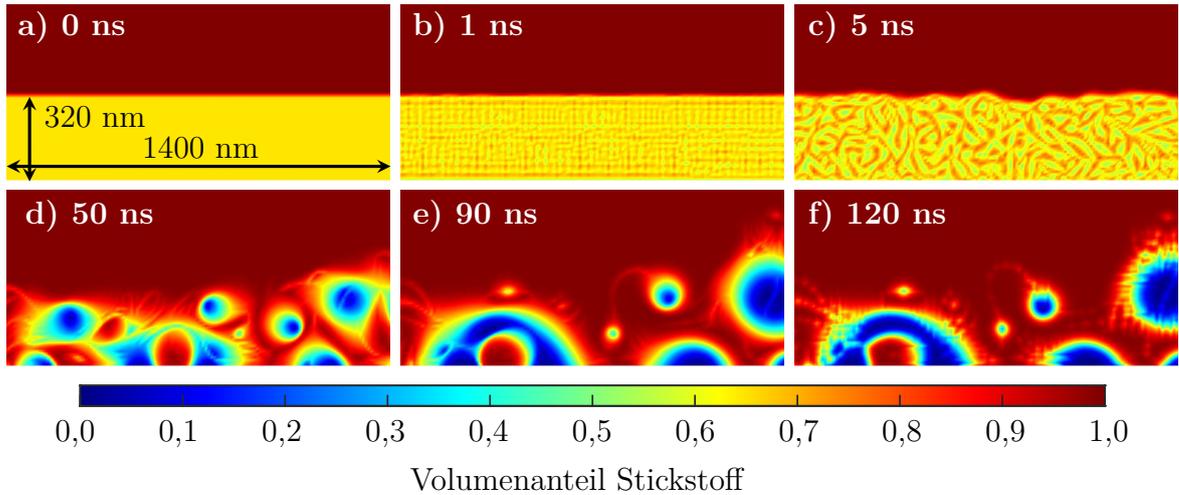


Abb. 6.4: Ergebnisse der CFD Simulation, dargestellt als Volumenanteil von Stickstoff während der Strukturierung der geschmolzenen Si-NP Schicht (Dicke 320 nm) und der Erstarrung bei $t_s = 90$ ns in einem Modellabschnitt von 1400 nm. Gezeigt sind die Zeiten **a)** 0 ns, **b)** 1 ns, **c)** 5 ns, **d)** 50 ns, **e)** 90 ns, **f)** 120 ns.

kommt es zu einem Aufbrechen der homogenen Si/N₂-Verteilung (Abb. 6.4b)), welches wie die Agglomeration von Si an bestimmten Stellen erscheint. Es wird vermutet, dass dieses initiale Aufbrechen der homogenen Verteilung auf numerische Ungenauigkeiten bzw. numerisches Rauschen in der Berechnung der Materialverteilung mit Hilfe der Level-Set Variable (ϕ) zurückzuführen ist. Dieses Aufbrechen ist nicht vorhanden, wenn dem unteren Bereich im Simulationsmodell nur ein Material zugewiesen ist, sprich $\phi = 1$ ist. Auch wenn dieses Phänomen auf numerische Ungenauigkeiten in der CFD Simulation zurückzuführen ist, kann es in dem vorliegenden Modell dazu genutzt werden die statistisch zufällige Porenstruktur der Si-NP Schicht zu modellieren. In der tatsächlichen Si-NP Schicht stellen die Poren nach dem Aufschmelzen Defekte in der Si-Schmelze dar, welche als Entnetzungscentren dienen und somit die Bildung von Si μ -Strukturen initiieren.^[246]

Für die weitere Simulation bewirkt die Oberflächenspannung des geschmolzenen Si eine verstärkte Agglomeration von Si, sodass sich zunächst kleine Si-Strukturen ausbilden (Abb. 6.4c)), welche mit zunehmender Simulationsdauer weiter anwachsen (Abb. 6.4d)). An der Grenzfläche zum Substrat (unterer Rand) kommt es bei Kontakt mit den Si-Strukturen zur Ausbildung des benutzerdefinierten Kontaktwinkels von 68° (Abb. 6.4e)). Sobald der definierte Erstarrungszeitpunkt bei $t_s = 90$ ns erreicht ist und dadurch die dynamische Viskosität von Si auf einen fiktiv hohen Wert gesetzt wird, verändern sich die bis dahin entstandenen Si-Strukturen nicht weiter (Abb. 6.4f)). Lediglich an den

Außenrändern der Si-Strukturen entsteht eine feine Texturierung, welche auf die zuvor beschriebenen numerischen Ungenauigkeiten der CFD Simulation zurückzuführen ist. Abschließend lässt sich sagen, dass die Erstarrung der Si-Schmelze durch die genutzte Methodik in der CFD Simulation modelliert werden kann.

6.4 Simulation: Schmelztiefenprofil

Nach dem Nachweis der generellen Funktionsfähigkeit der beschriebenen Simulationsmethodik, wurde das Simulationsmodell weiterentwickelt, um das sequentielle Aufschmelzen und Strukturieren der Si Schicht während der gepulsten Laserbearbeitung nachbilden zu können. Dafür wurde die zeitabhängige Schmelztiefe der ersten 12 Pulse des Laserscans aus der durchgeführten Temperatursimulation einer 320 nm dicken Si-NP Schicht mit $1,04 \text{ J cm}^{-2}$ (vgl. Abb. 5.13d in Kap. 5.2.3) extrahiert. Da der zeitliche Abstand zwischen zwei Laserpulsen (20 ms) um einige Größenordnungen länger ist als die Schmelzzeit von Si nach einem Puls ($< 130 \text{ ns}$), kühlt die Probe nach jedem Puls wieder auf Umgebungstemperatur ab, sodass es zu keinem dauerhaften Aufheizen der Proben kommt und Si zwischen den Pulsen im festen Zustand vorliegt.^[16] Da im festen Zustand von Si keine Strukturveränderungen zu erwarten sind (vgl. Abb. 6.4f)) wurde die Zeit zwischen zwei Schmelzintervallen auf 1 ns gekürzt, um so die Simulationszeit zu verringern.

Wie in Kap. 6.1 beschrieben, wurde, zur Verwendung der Schmelztiefeninformation in der CFD Simulation, die zeitabhängige Schmelztiefe $d_m(t)$ um die Si-NP Schichtdicke von $d_{\text{Si-NP}} = 320 \text{ nm}$ nach oben geschoben. Daraus ergibt sich das Schmelztiefenprofil $ML(t)$ (Abb. 6.5), bei welchem die Grenzfläche zum Substrat nun bei $y = 0 \text{ nm}$ und die Oberfläche der Si-NP Schicht in Kontakt mit N_2 bei $y = 320 \text{ nm}$ liegt. Das Schmelztiefenprofil $ML(t)$ kann nun dazu genutzt werden die zeit- und tiefenabhängige dynamische Viskosität von Si zu modellieren (vgl. Gl. 6.17 - 6.19).

Bei der simulierten Schichtdicke (320 nm) und Laserenergiedichte ($1,04 \text{ J cm}^{-2}$) ist die Laserintensität im fünften Puls erstmalig ausreichend, um die Si-NP Schicht vollständig aufzuschmelzen. Da in der Temperatursimulation nach dem Aufschmelzen der Si-NP von einer poly-kristallinen Verfestigung ausgegangen wird (vgl. Kap. 5.1), zeigt sich aufgrund der deutlich unterschiedlichen Materialparameter von Si-NP und poly-Si, wie z. B. Dichte und Wärmleitfähigkeit (vgl. Tab. 5.3), ein anderes Schmelzverhalten für die folgenden Pulse. In den nächsten beiden Pulsen (Nr. 6 & 7) schmilzt die Schicht nur teilweise auf und erst für die Pulse 8 - 10 ist die Laserintensität wieder ausreichend,

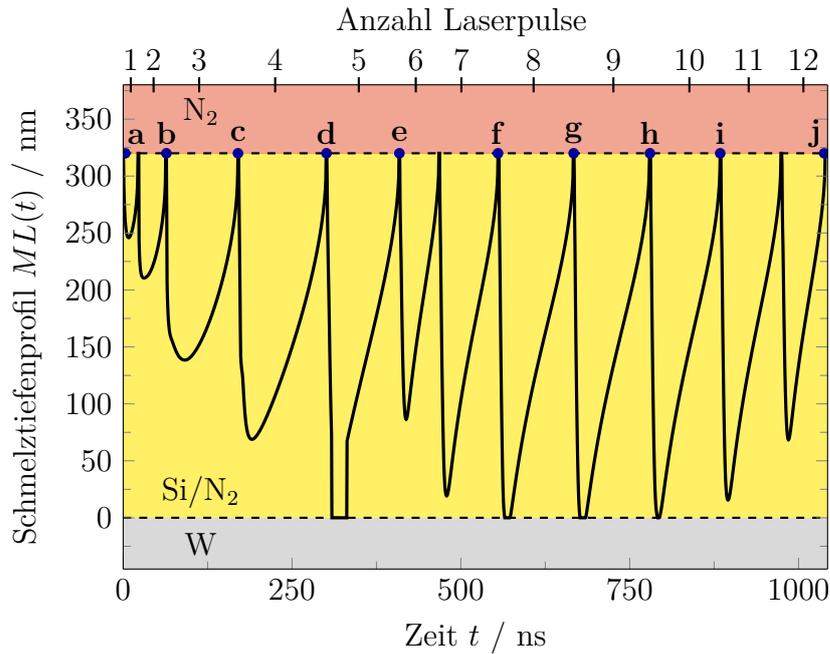


Abb. 6.5: Zeitabhängiges Schmelztiefenprofil $ML(t)$ aus der Temperatursimulation für 12 Pulse des Laserscans einer 320 nm dicken Si-NP Schicht mit einer Energiedichte von $1,04 \text{ J cm}^{-2}$. Die Si-NP Schicht ist vollständig aufgeschmolzen wenn $ML(t) = 0$. Der Abstand zwischen den Schmelzintervallen ist manuell auf 1 ns gekürzt. Für die markierten Zeiten (**a** - **i**) sind die Ergebnisse der CFD Simulation in Abb. 6.6 gezeigt: **a**: 0 ns (Ausgangszustand), **b**: 64 ns (nach Puls 2), **c**: 170 ns (nach Puls 3), **d**: 301 ns (nach Puls 4), **e**: 409 ns (nach Puls 5), **f**: 555 ns (nach Puls 7), **g**: 667 ns (nach Puls 8), **h**: 780 ns (nach Puls 9), **i**: 884 ns (nach Puls 10), **j**: 1040 ns (nach Puls 12).

um die poly-Si Schicht vollständig aufzuschmelzen. Im 9. Puls nach dem ersten Aufschmelzen wird das Maximum des Laserintensitätsprofils erreicht (vgl. Abb. 3.5). Für die nachfolgenden Laserpulse (Nr. 11 & 12), mit erneut abnehmender Laserintensität, wird das poly-Si nur teilweise aufgeschmolzen.

Die CFD Simulation wurde für 12 Laserpulse mit einer Gesamtdauer von 1040 ns durchgeführt. Die Ergebnisse sind für die in Abb. 6.5 markierten Zeiten a - j als der Volumenanteil von Stickstoff (N_2) gezeigt, wobei dunkelrot 100% N_2 entspricht und dunkelblau 0% N_2 , also 100% Si (Abb. 6.6). Die anfänglich poröse Si-NP Schicht wird zunächst als homogene Mischung aus 35% Si und 65% N_2 angesehen (gelber Bereich in Abb. 6.6a)). Nach dem 2. Laserpuls ($t = 64 \text{ ns}$, Abb. 6.6b)) lassen in den bereits aufgeschmolzenen Bereich der Schicht (Schmelztiefe $\sim 100 \text{ nm}$) einige annähernd sphärische Si-Agglomerationen erkennen. Dieses Agglomerationsphänomen ist als sog. *balling effect* bei der Laserbearbeitung pulverförmiger Materialien bekannt.^[38] Im unaufgeschmolzenen Teil der Si-NP Schicht ist das Aufbrechen der anfangs homogenen

Si/N₂ Verteilung erkennbar, welches, wie zuvor beschrieben, auf numerische Ungenauigkeiten in der Berechnung der Materialverteilung mit Hilfe der Level-Set-Variable (ϕ) zurückzuführen ist (vgl. Abb. 6.4b)). Die nächsten Pulse zeigen das sequentielle Aufschmelzen der Si-NP Schicht und die Bildung von Si-Agglomeraten mit zunehmender Größe (Abb. 6.6c) - f)). In den darauffolgenden Pulsen 8 - 10, bei denen die Schicht vollständig aufschmilzt, bilden sich separierte Si-Strukturen aus (Abb. 6.6g) - i)). In der Zeit, in der das Si bis zur Grenzfläche des W-Substrats aufgeschmolzen ist, ziehen sich diese Si-Strukturen zusammen und es bilden sich Si μ -Konen mit dem vorgegebenen Kontaktwinkel von 68° aus. Die resultierende Größenverteilung der Si μ -Konen ist abhängig von dem zeitlichen Schmelztiefenverlauf und der Gesamtschmelzzeit von Si

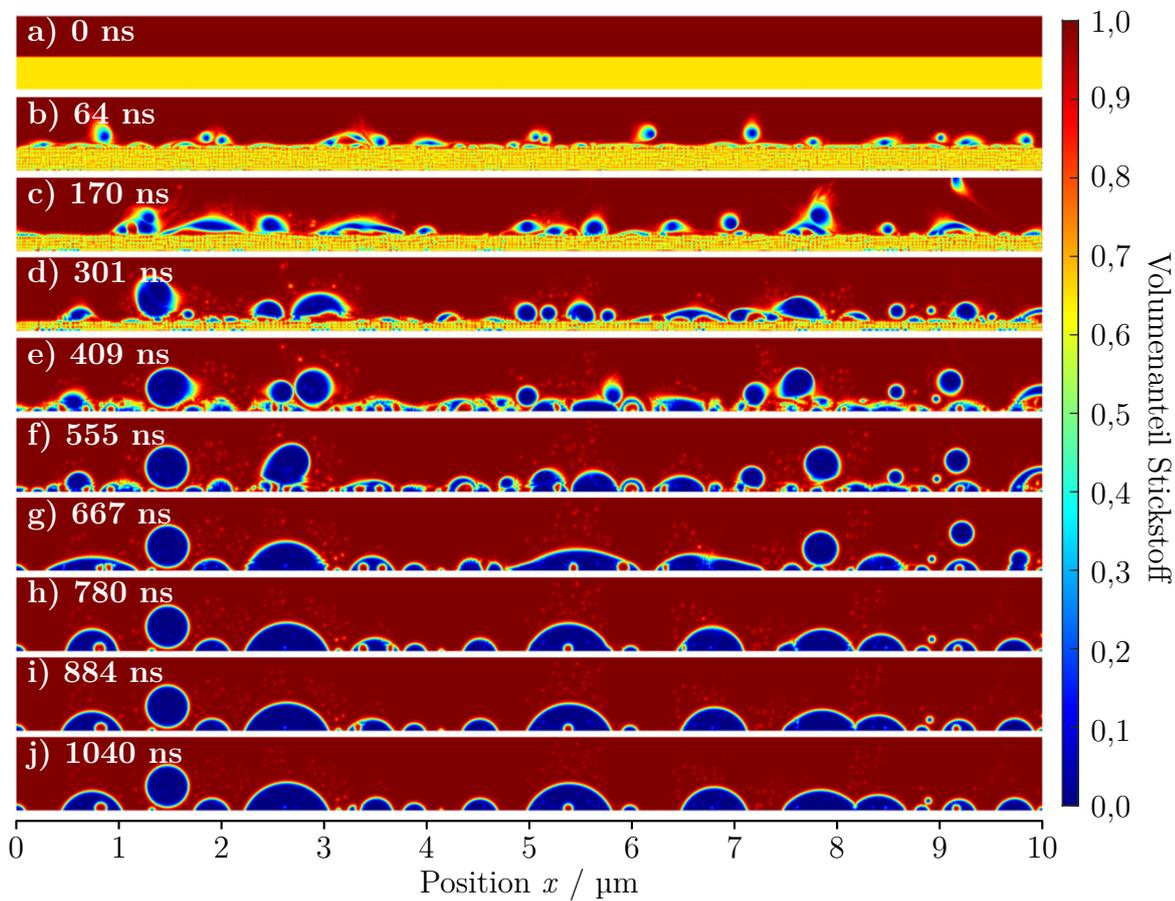


Abb. 6.6: Ergebnis der CFD Simulation der Laserbearbeitung einer 320 nm dicken Si-NP Schicht mit einer Energiedichte von $1,04 \text{ J cm}^{-2}$, dargestellt als Volumenanteil von Stickstoff in einem Abschnitt von $10 \mu\text{m}$. Gezeigt sind die Zeiten **a)** 0 ns (Ausgangszustand), **b)** 64 ns (nach Puls 2), **c)** 170 ns (nach Puls 3), **d)** 301 ns (nach Puls 4), **e)** 409 ns (nach Puls 5), **f)** 555 ns (nach Puls 7), **g)** 667 ns (nach Puls 8), **h)** 780 ns (nach Puls 9), **i)** 884 ns (nach Puls 10), **j)** 1040 ns (nach Puls 12).

an der Substratgrenzfläche, wie es im folgenden Kap. 6.5 näher beschrieben wird. Die Laserpulse nach Puls 10, bei denen die Schicht nur noch teilweise aufschmilzt, führen zu keiner weiteren Strukturveränderung (Abb. 6.6j)). Der Großteil der entstandenen Si μ -Konen weist eine gute Grenzfläche zum W-Substrat auf, lediglich bei wenigen Si μ -Konen sind kleine Einschlüsse von Stickstoff zu erkennen, welche die elektrische Anbindung dieser Si μ -Konen verschlechtern würden. Darüber hinaus ist eine annähernd kreisförmige und nahezu freischwebende Si-Struktur vorhanden (bei $\sim 1,5 \mu\text{m}$ in Abb. 6.6f) - j)), welche in dieser Form physikalisch keinen Sinn ergibt. Es wird vermutet, dass die Bildung freischwebender Si-Strukturen auf die verwendete Simulationsmethodik zurückzuführen ist, bei der die dynamische Viskosität des Materials in einer bestimmten Probenregion auf einen fiktiv hohen Wert gesetzt wird. Dadurch wird im Grunde genommen die Geschwindigkeit der Fluide in dieser kompletten Region auf Null gesetzt, sodass die Si-Struktur auf der Region aufliegen und sich dort festsetzen kann. Dieser Aspekt wirkt sich jedoch nicht auf die Gültigkeit des Modells aus, sollte aber für zukünftige CFD Simulationen noch optimiert werden.

6.5 Experimentelle Validierung der Fluidodynamik Simulation

Zur Validierung der Simulationsergebnisse und zur Überprüfung ihrer Genauigkeit wurden die simulierten Si μ -Strukturen mit rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen gelaseter Proben verglichen. Die Bewertung fand anhand der Morphologie der Si μ -Strukturen, sowie des geometrisch mittleren Konendurchmessers D_g , der Konenhöhe und der Konenanzahldichte statt. Die CFD Simulation und die experimentelle Laserbearbeitung wurden dafür mit zwei weiteren Laserenergiedichten durchgeführt. Für die CFD Simulation wurde das resultierende Schmelzlinienprofil der Laserscans aus entsprechender Temperatursimulation extrahiert. Als Laserenergiedichte wurde u. a. $E_{\text{Dichte}} = 0,83 \text{ J cm}^{-2}$ gewählt, bei welcher die Si-NP Schicht nur einmal vollständig aufschmilzt und dabei nur für eine Dauer von 20,5 ns an der Grenzfläche zum W-Substrat geschmolzen ist (vgl. Abb. A2a im Anhang für das Schmelztiefenprofil). Für diese kurze Schmelzzeit wird keine Ausbildung von Si μ -Konen erwartet (vgl. Kap. 5.2.4). Als weitere Laserenergiedichte wurde $E_{\text{Dichte}} = 2,08 \text{ J cm}^{-2}$ gewählt, welche zu einem mehrfachen vollständigen Aufschmelzen der Si-NP Schicht mit einer Gesamtschmelzdauer von 293,5 ns für Si an der W-Grenzfläche ergibt (vgl. Abb. A3a im Anhang für das Schmelztiefenprofil).

Für $E_{\text{Dichte}} = 0,83 \text{ J cm}^{-2}$ zeigt das Simulationsergebnis (Abb. 6.7a.1, die Ergebnisse der CFD Simulation für weitere Zeiten sind im Anhang in Abb. A2b gezeigt) eine gute Übereinstimmung mit der REM-Querschnittsaufnahme (Abb. 6.7a.2)). Für beide lässt sich eine unvollständige Ausbildung von Si μ -Konen beobachten. Zwischen bereits gebildeten größeren Si-Strukturen und dem W-Substrat sind meist mehrere kleinere Si-Strukturen erkennbar, welche zu einer unsaubereren Grenzfläche zwischen Si und W führen. Auch für die im vorherigen Kapitel ausführlicher beschriebene Laserenergiedichte von $1,04 \text{ J cm}^{-2}$ zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Simulationsergebnis (Abb. 6.7b.1)) und der gelaserten Probe (Abb. 6.7b.2)) in Form von hauptsächlich separierten Si μ -Konen mit einigen kleineren Si-Rückständen. Zusätzlich weisen einige der simulierten Si μ -Konen Einschlüsse von Stickstoff auf, was jedoch anhand der vorliegenden REM-Querschnittsbilder nicht bestätigt oder widerlegt werden konnte. Für die höchste untersuchte Laserenergiedichte von $2,08 \text{ J cm}^{-2}$ können sowohl im Simulationsergebnis (Abb. 6.7c.1, die Ergebnisse der CFD Simulation für weitere Zeiten sind im Anhang in Abb. A3b gezeigt) als auch auf dem REM-Querschnittsbild (Abb. 6.7c.2)) separierte Si μ -Konen erkannt werden. Die Si μ -Konen zeigen eine gute, sprich ununterbrochene Grenzfläche zum W-Substrat. Darüber hinaus sind weniger

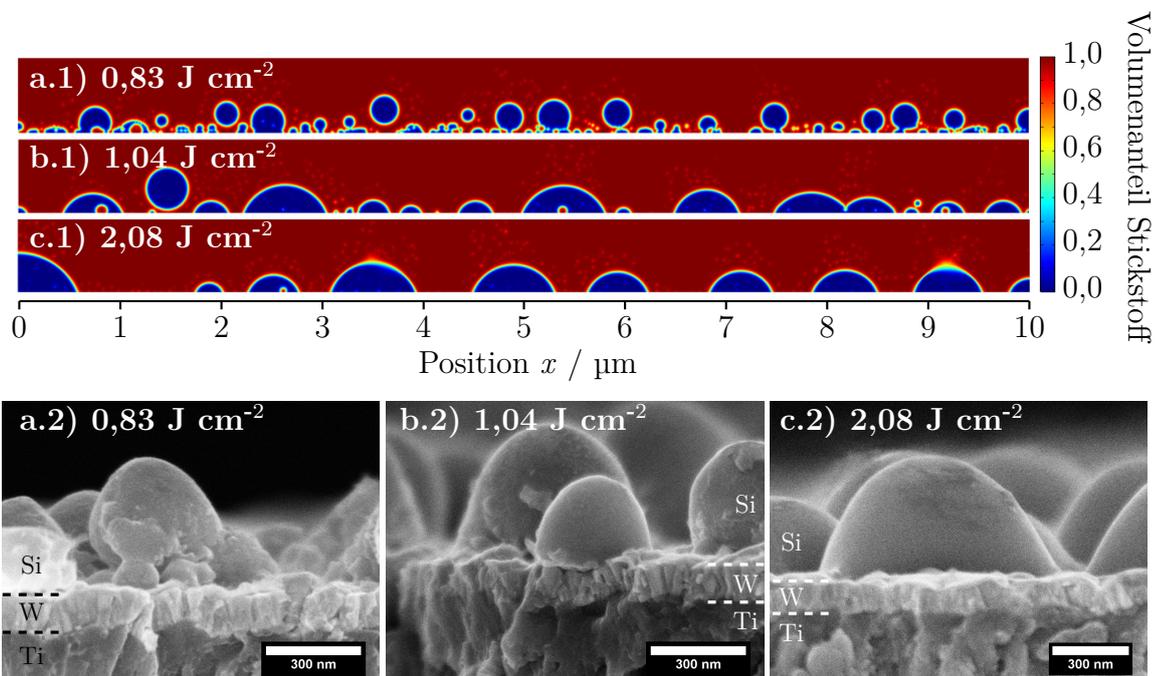


Abb. 6.7: CFD Endergebnisse (.1) der simulierten Laserscans (a) $0,83 \text{ J cm}^{-2}$, b) $1,04 \text{ J cm}^{-2}$, c) $2,08 \text{ J cm}^{-2}$ einer 320 nm dicken Si-NP Schicht auf W/Ti beschichtetem Glas im Vergleich mit den entsprechenden REM-Querschnittsaufnahmen der gelaserten Proben (.2).

Stickstoffeinschlüsse und kleine Si-Rückstände vorhanden.

Für den weiteren Vergleich wurde aus rasterelektronischen Aufsichtaufnahmen der Si μ -Konen, unter Anwendung der in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Auswertemethode mit der Bildanalyse-Software ImageJ, die Durchmesser- und die Anzahldichte der Si μ -Konen bestimmt. Die analysierten Si μ -Konen wurden mit den folgenden Laserenergiedichten hergestellt: 0,83, 1,04, 1,25, 1,66 und 2,08 J cm⁻². Eine REM-Aufsicht und die dazugehörige Durchmesser- und die Anzahldichte der Si μ -Konen sind in Abb. 6.8a) und Abb. 6.8b) beispielhaft für eine Laserenergiedichte von 1,04 J cm⁻² gezeigt (siehe Abb. A4 - A7 im Anhang für REM-Bilder und Durchmesser- und die Anzahldichte der Si μ -Konen der anderen Laserenergiedichten).

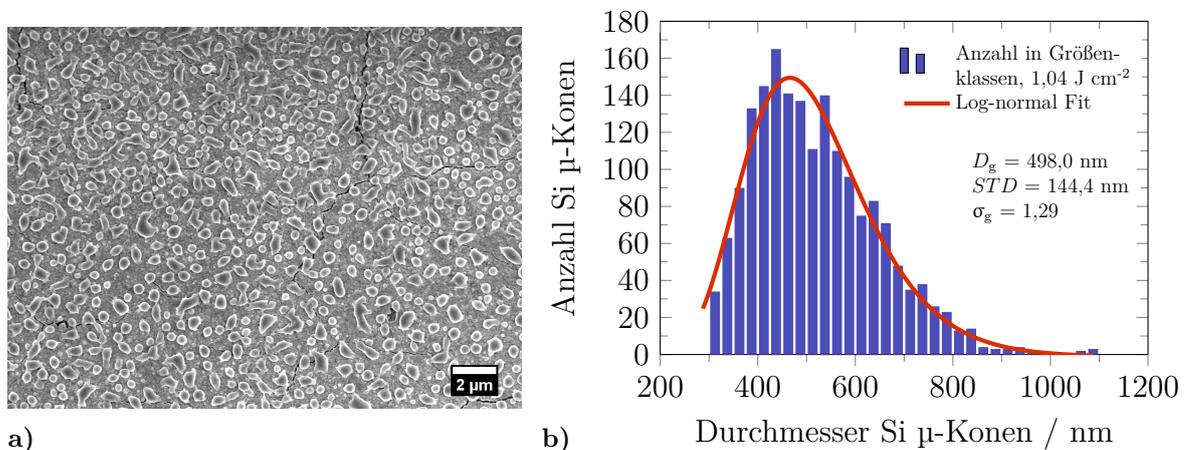


Abb. 6.8: a) REM-Aufsicht der Si μ -Konen nach einem Laserscan mit 1,04 J cm⁻² und b) die dazugehörige Durchmesser- und die Anzahldichte der Si μ -Konen gefittet mit einer Log-Normalverteilung (Gl. 4.1). Angegeben sind der geometrisch mittlere Konendurchmesser D_g , die Standardabweichung STD und die geometrische Standardabweichung σ_g .

Die Si μ -Konen weisen eine log-normale Durchmesser- und die Anzahldichte auf, wie sie auch bei vielen anderen zufallsbasierten natürlichen Phänomenen auftritt.^[247] Für den Vergleich unterschiedlicher Laserenergiedichten mit den Simulationsergebnissen wird der geometrische Mittelwert der Durchmesser- und die Anzahldichte der Si μ -Konen D_g mit entsprechender Standardabweichung STD (vgl. Gl. 4.2) herangezogen (Abb. 6.9). D_g bleibt zunächst relativ konstant bei 500 ± 160 nm für Laserenergiedichten von 0,83 - 1,25 J cm⁻². Mit zunehmender Laserenergie bilden sich größere Si μ -Konen bis zu $D_g = 690 \pm 152$ nm bei 2,08 J cm⁻². Das Anwachsen der Si μ -Konen für steigende Laserenergiedichten kann mit den längeren Schmelzzeiten von Si an der Substratgrenzfläche begründet werden. Vor allem für Energien $> 1,04$ J cm⁻², bei welchen die Si-Schicht mehrfach vollständig aufschmilzt (vgl. Abb. 5.15), werden durch das Zusammenfließen kleinerer Si-Strukturen immer größere Si μ -Konen gebildet werden. Die Ergebnisse der CFD Simulationen zeigen den gleichen

Trend und die ermittelten mittleren Durchmesser liegen im gleichen Größenbereich wie die gemessenen experimentellen Werte (Abb. 6.9). Insbesondere die Simulationen von Laserenergiedichten, welche zur vollständigen Ausbildung separierter Si μ -Konen führen ($1,04 \text{ J cm}^{-2}$ und $2,08 \text{ J cm}^{-2}$, vgl. Abb. 6.7b.1) und c.1)), stimmen sehr gut mit den experimentellen Messung überein (Abweichung $< 10\%$). Bei unvollständiger Ausbildung der Si μ -Konen ($0,83 \text{ J cm}^{-2}$, vgl. Abb. 6.7a.1)) ist der Durchmesser der gebildeten Si μ -Strukturen in der Simulation etwas geringer als im Experiment.

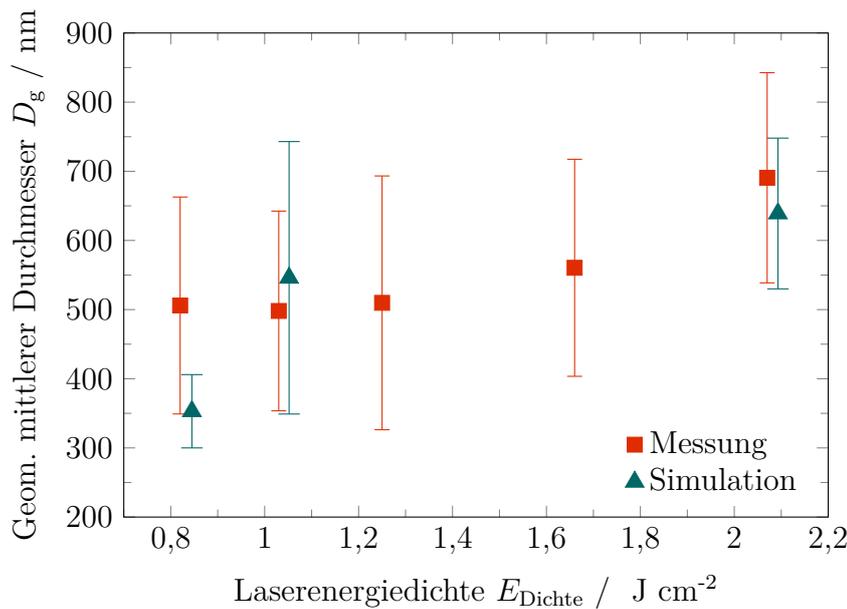


Abb. 6.9: Vergleich der geometrisch mittleren Durchmesser D_g von Si μ -Konen für unterschiedliche Laserenergiedichten E_{Dichte} , gemessen aus REM-Aufnahmen (Messung, ■) und der CFD Simulation (▲). Die Standardabweichung ist als Fehlerbalken dargestellt. Die Ergebnisse für Messung und Simulation sind zur besseren Übersichtlichkeit mit einem leichten x-Achsen Versatz zueinander dargestellt.

Ein weiterer Kennwert zur Beschreibung der Si μ -Konen ist neben Kontaktwinkel und Durchmesser ihre Höhe. Dieser Parameter kann jedoch nur grob aus den REM-Querschnittsbildern bestimmt werden. Die Höhe der Si μ -Konen, welche nicht direkt an der Bruchkante liegen, können je nach Betrachtungswinkel und durch perspektivische Verzerrung des REM-Bildes größer oder kleiner erscheinen. Die gemessene Konenhöhe steigt linear von $314 \pm 68 \text{ nm}$ bei $0,83 \text{ J cm}^{-2}$ auf $435 \pm 111 \text{ nm}$ bei $2,08 \text{ J cm}^{-2}$ an (Abb. 6.10), was mit der beobachteten Zunahme des Durchmessers korreliert. Im Vergleich dazu sind die simulierten Si μ -Konen deutlich kleiner in der Höhe ($174 \pm 60 \text{ nm}$ bei $1,04 \text{ J cm}^{-2}$ und $242 \pm 63 \text{ nm}$ bei $2,08 \text{ J cm}^{-2}$ (Abb. 6.10). Die höchsten Si-Strukturen ($254 \pm 54 \text{ nm}$) werden für $0,83 \text{ J cm}^{-2}$ simuliert. Durch die unvollstän-

dige Bildung der Si μ -Konen bei dieser Laserenergiedichte befinden sich die simulierten Si-Strukturen auf noch ungeschmolzenen oder nur teilweise aufgeschmolzenen Si-NP, wodurch ihre Höhe zunimmt (vgl. Abb. 6.7a.1)). Als mögliche Begründung für den deutlichen Höhenunterschied zwischen den simulierten und den experimentell generierten Si μ -Konen ist zum einen eine gewisse Variation des Kontaktwinkels im Experiment denkbar ($\theta_w = 68 \pm 10^\circ$, vgl. Abb. 6.3), welche nicht in der COMSOL Simulation berücksichtigt werden konnte, da nur ein mittlerer Kontaktwinkel als Eingangsgröße implementiert werden kann. Zum anderen weisen die experimentell generierten Si μ -Konen eine leicht nach oben gestreckte Form auf (vgl. Abb. 6.7b.2) und Abb. 6.7c.2)), welche mit dem idealisierten Modell in COMSOL nicht beschrieben werden kann und sich somit geringere Konenhöhen in der Simulation ergeben.

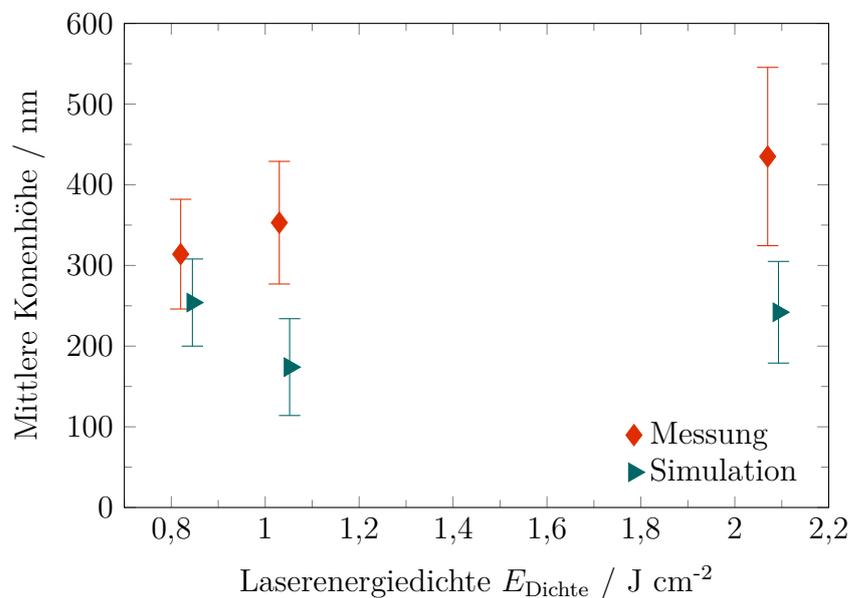


Abb. 6.10: Vergleich der Höhe von Si μ -Konen für unterschiedliche Laserenergiedichten E_{Dichte} , gemessen aus REM-Aufnahmen (Messung, \blacklozenge) und der CFD Simulation (\blacktriangleright). Die Standardabweichung ist als Fehlerbalken dargestellt. Die Ergebnisse für Messung und Simulation sind zur besseren Übersichtlichkeit mit einem leichten x-Achsen Versatz zueinander dargestellt.

Als letzte Vergleichsgröße zwischen Simulation und Experiment wird die Anzahl der Si μ -Konen pro Fläche (Konenanzahldichte) verwendet. Aus der ImageJ Analyse der REM-Bilder kann diese Kenngröße mit extrahiert werden (vgl. Kapitel 4.1.1). Für die Simulation wird die Anzahl der Si μ -Konen im simulierten Abschnitt von $10 \mu\text{m}$ auf eine Fläche von 1mm^2 projiziert. Sowohl für die experimentellen Ergebnisse, als auch für die Simulationsergebnisse kann eine lineare Abnahme der Konenanzahldichte mit zunehmender Laserenergiedichte beobachtet werden (Abb. 6.11). Es ergeben sich vergleich-

bare Konenanzahldichten für Simulation und Experiment bei den jeweiligen Laserenergiedichten. Die lineare Abnahme der Anzahldichte von $1,56 \cdot 10^6 \text{ mm}^{-2}$ (Experiment) bzw. $1,35 \cdot 10^6 \text{ mm}^{-2}$ (Simulation) bei $0,83 \text{ J cm}^{-2}$ auf $0,52 \cdot 10^6 \text{ mm}^{-2}$ bzw. $0,64 \cdot 10^6 \text{ mm}^{-2}$ bei $2,08 \text{ J cm}^{-2}$ korreliert mit dem beobachteten Anwachsen der Si μ -Konen in Form des zunehmenden Konendurchmessers und der Konenhöhe (vgl. Abb. 6.9 und Abb. 6.10). Dies lässt sich dadurch erklären, dass durch die längeren Schmelzzeiten bei höheren Laserenergien das Anwachsen der Si μ -Konen durch das Verschmelzen bzw. Zusammenfließen mehrerer kleiner Si μ -Konen geschieht, sodass sich bei konstanter Si Masse die Konenanzahl pro Fläche verringert.

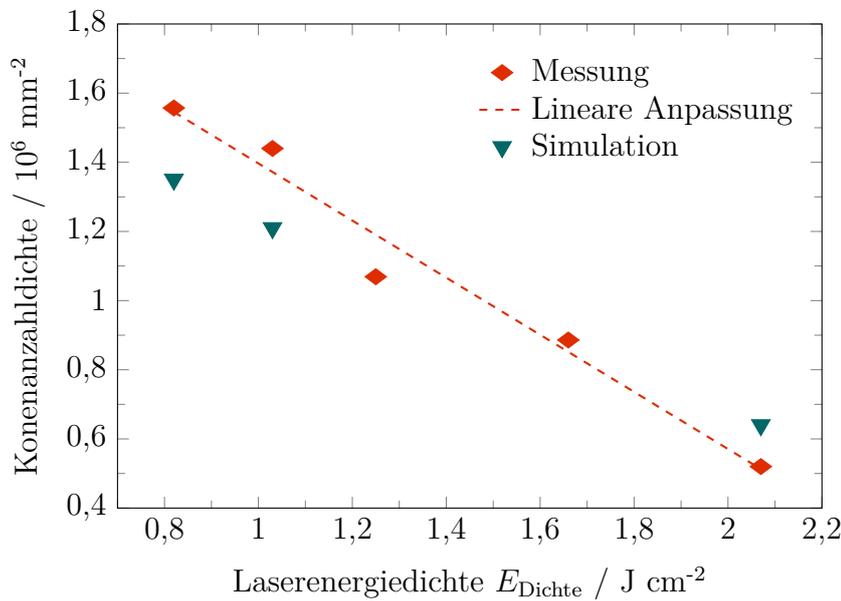


Abb. 6.11: Vergleich der Anzahldichte von Si μ -Konen für unterschiedliche Laserenergiedichten E_{Dichte} , gemessen aus REM-Aufnahmen (Messung, \blacklozenge) und der CFD Simulation (\blacktriangledown). Die Ergebnisse der Messung sind mit einer linearen Fitfunktion angepasst (gestrichelte Linie).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Modellansatz entwickelt, um die selbstorganisierte μ -Strukturierung von Silizium-Nanopartikel (Si-NP) Dünn- und Dickschichten während der gepulsten Excimer Laserbearbeitung zu simulieren. Zur Beschreibung des sequentiellen Aufschmelzens der Si-NP Schichten im gepulsten Laserprozess, wurde eine 1D-Temperatursimulation in COMSOL Multiphysics[®] entwickelt und anhand experimenteller Messdaten validiert. Aus dieser Temperatursimulation kann, in guter Übereinstimmung mit dem Experiment, die zeitabhängige Schmelztiefe der Si-NP Schicht abgeschätzt werden. Diese Information über den Phasenzustand der Si-NP Schicht, wird in einem nächsten Schritt in einer Fluidynamik (CFD) Simulation in COMSOL verwendet, um die Strukturbildung der Si-Schmelze während der Lasermodifikation zu beschreiben.

Eine mögliche Anwendung der lasergenerierten kristallinen Si μ -Strukturen (hier Si μ -Konen genannt) als Teil von Hochfrequenz-Schottky-Dioden, wurde in vorangegangenen Arbeiten von Kühnel *et al.*^[13,14] beschrieben. Eine gute Leistungsfähigkeit der elektronischen Bauelemente wird neben einer hohen Kristallinität der Si μ -Konen durch eine gute Anbindung der Si μ -Konen in Form eines guten elektrischen Kontakts an die Substratmetallisierung erreicht.

Eine optimale Si μ -Struktur für die Anwendung in elektronischen Bauteilen, kann durch Anpassung einer Vielzahl von variablen Laser- und Materialparametern erreicht werden. Die entwickelten Simulationen in dieser Arbeit sollen dabei helfen, den bisher hauptsächlich angewendeten empirische Ansatz der Laserprozessentwicklung zu erweitern und Vorhersagen für mögliche Prozessfenster zur Optimierung des Laserprozesses zu ermöglichen.

Im Rahmen der Arbeit wurden die erforderlichen optischen und thermischen Materialeigenschaften für die Temperatursimulation zum Teil experimentell ermittelt oder, soweit verfügbar, der Literatur entnommen. Zur Bestimmung der effektiven optischen Oberflächeneigenschaften der Si-NP Schicht bzw. der entstehenden Si μ -Strukturen, wie Reflektivität und Absorptionskoeffizient bei der verwendeten Laserwellenlänge von 248 nm, wurden UV-Vis-Messungen durchgeführt. Als ein Ergebnis konnte dabei ein effektiver Absorptionskoeffizient von $\alpha_{\text{Si-NP}} = 1,50 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ der Si-NP Schicht und eine

effektive Eindringtiefe von $\delta_{\text{Si-NP}} \approx 67$ nm der Excimer Laserstrahlung in die poröse Si-NP Schicht bestimmt werden. Mittels Raman-spektroskopischer Messungen wurde eine polykristalline Erstarrung des Siliziums nach dem laserinduzierten Aufschmelzen nachgewiesen. Dies wurde in der Simulation durch Anpassung der Materialzuordnung des 1D-Rechengitters entsprechend der simulierten Schmelztiefe umgesetzt.

Die Validierung und Optimierung der Temperatursimulation wurde anhand des Modellsystems „Si-NP auf metallisierten Glassubstraten“, über den Vergleich mit experimentellen Ergebnissen durchgeführt. Als experimentelle Ergebnisse dienten dabei rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen lasermodifizierter Si-NP Schichten. Die validierte Temperatursimulation wurde daraufhin genutzt, um die minimal erforderliche Laserenergiedichte zur Bildung freistehender Si μ -Konen aus Si-NP Schichten mit unterschiedlicher Dicke (320 nm, 590 nm, 730 nm) vorherzusagen. Die simulierten minimalen Laserenergiedichten für alle Si-NP Schichtdicken wurde anhand von REM-Aufnahmen der lasermodifizierten Proben erneut verifiziert. In einem weiteren Schritt wurden die gewonnenen Erkenntnisse aus der Simulation genutzt, um den Lasermodifikationsprozess von Si-NP Schichten, auf flexible, temperatursensitive Polymersubstrate zu übertragen. Mit der simulativ ermittelten minimalen Laserenergie konnten freistehende Si μ -Konen auf einem metallisierten Polymersubstrat erzeugt werden, ohne dieses thermisch zu beschädigen. Dies ermöglicht es, die von Kühnel *et al.*^[13,14] beschriebene Anwendung der Si μ -Konen auf flexible Elektronikbauteile zu übertragen.

Neben der Lasermodifikation von Si-NP Dünnschichten, wurde im Rahmen dieser Arbeit auch die Lasermodifikation von Si-NP Dickschichten betrachtet. Als Teil des Forschungsprojektes OptiKeraLyt wurde die Verwendung von Si als Anodenmaterial in Festkörperbatterien, im Speziellen auf dem Festkörperelektrolyt Lithium-Lanthan-Zirkonat (LLZO) untersucht. Dafür wurde die entwickelte Temperatursimulation der Excimer Lasermodifikation auf die neue Probengeometrie übertragen. Da jedoch die thermischen Materialparameter von LLZO noch weitestgehend unbekannt sind, wurden zunächst Messungen zur Bestimmung von u. a. der spezifischen Wärmekapazität, der Zersetzungstemperatur und der Wärmeleitfähigkeit von LLZO durchgeführt. Die Simulationsergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit Erkenntnissen der experimentellen Laserbearbeitung von Si-NP Dickschichten auf LLZO. Allerdings zeigen die Ergebnisse auch, dass die im Projekt benötigten Si-NP Dickschichten (> 3 μm) auch mit der maximal verfügbaren Laserenergiedichte des verwendeten Excimer Lasersystems nicht vollständig aufgeschmolzen werden können.

Die gute Übereinstimmung der Temperatursimulation mit den experimentellen Ergeb-

nissen, ermöglicht es, die Information über das zeitabhängige Aufschmelzverhalten der Si-NP Schicht in einer Fluidodynamik (CFD) Simulation der Strukturbildung zu nutzen. Für die CFD Simulation wurde eine neue Simulationsmethodik in COMSOL entwickelt, welche das sequentielle Aufschmelzen und Erstarren der Si-NP Schicht während der gepulsten Laserbearbeitung, mit Hilfe einer zeit- und tiefenabhängigen dynamischen Viskosität von Si modelliert.

Als ein wichtiger Eingabeparameter der CFD Simulation, beschreibt der Kontaktwinkel die Wechselwirkung zwischen Fluid und Substrat. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Kontaktwinkel zwischen den entstehenden Si μ -Konen und verschiedenen Substraten anhand von REM-Querschnittsaufnahmen analysiert. Daraus ergab sich ein substrat-unabhängiger, d. h. von der Oberflächenenergie des Substrats unabhängiger Kontaktwinkel von $\theta_w = 68 \pm 10^\circ$. Dieser Wert wurde als Nicht-Gleichgewichtskontaktwinkel interpretiert, da Si nur für kurze Zeit (< 130 ns) geschmolzen ist und bereits erstarrt, bevor der Gleichgewichtskontaktwinkel erreicht wird. In diesem Fall wird der Kontaktwinkel durch die Bearbeitungsmethode, sprich die ns-Lasermodifikation bestimmt und nicht durch die Oberflächenenergie des Substrats, wie es bei Gleichgewichtsbedingungen zu erwarten wäre.

In der CFD Simulation konnte das sequentielle Aufschmelzen der Si-NP Schicht und die Bildung freistehender Si μ -Konen mit einem Nicht-Gleichgewichts-Kontaktwinkel von 68° modelliert werden. Die Simulation zeigt in guter Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen, dass die Si-Schmelze für eine bestimmte Dauer an der Substratgrenzfläche aufgeschmolzen sein muss, damit freistehende Si μ -Konen entstehen. Darüber hinaus nimmt sowohl in der Simulation als auch im Experiment die Größe der Si μ -Konen (Durchmesser und Höhe) mit steigender Laserenergiedichte zu und die Si μ -Konen separieren sich stärker voneinander, sprich die Konenanzahldichte nimmt ab.

Die beschriebenen Temperatur- und CFD Simulationen zeigen beide eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit, neue Prozessparameter abzuschätzen, ohne eine Vielzahl experimenteller Testläufe durchführen zu müssen. Dies ist vor allem bei der Optimierung des Laserprozesses oder bei Übertragung des Laserprozesses auf neue Materialien vorteilhaft. Die Simulation kann dabei ebenfalls leicht auf andere Materialsysteme oder Laserquellen angepasst werden, sofern die erforderlichen Material- und Lasereigenschaften bekannt sind.

7.1 Ausblick

Im Rahmen zukünftiger Projekte könnte die Lasermodifikation von Si-NP Dickschichten mittels alternativer Laserquellen weiter untersucht werden. Die Verwendung von Laserquellen mit größeren Wellenlängen sollte ein tieferes Eindringen der Laserstrahlung in die Partikelschicht bewirken, sodass größere Bearbeitungstiefen möglich sein sollten. Zur Abschätzung der benötigten Eindringtiefe und somit auch der benötigten Wellenlänge kann die vorgestellte Temperatursimulation angepasst und verwendet werden.

Mit Hinblick auf die Verwendung der Si-NP als Anodenmaterial in Festkörperbatterien sollten die lasergenerierten Si μ -Strukturen auch elektrochemisch auf ihre Funktionsfähigkeit untersucht werden. Darüber hinaus könnte analysiert werden, ob durch Veränderung von Prozessparametern wie z. B. Wellenlänge, Laserenergie, Pulsdauer und Schichtporosität die Schichtmorphologie der lasergenerierte Si μ -Strukturen an die Anforderungen der Schicht als Batterieanode angepasst werden kann.

In der CFD Simulation kam es teilweise vor, dass isolierte Si-Strukturen entstanden sind (vgl. Abb. 6.6), die sich durch die verwendete Simulationsmethodik der variablen Viskosität quasi freischwebend verfestigt haben. In diesem Bereich gibt es durch Anpassung der Implementierung der Simulationsmethodik noch Optimierungsmöglichkeiten für die CFD Simulation.

DANKSAGUNG

Die vorliegende Dissertation wurde im Rahmen des vom BMWi geförderten Projekts „OptiKeraLyt“ während meiner Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Nanostrukturtechnik der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Bedanken möchte ich mich zuallererst bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Niels Benson für die Betreuung meiner Promotion. Danke für dein Vertrauen in meine Arbeit, die damit verbundene wissenschaftliche Freiheit und deine Unterstützung, wenn ich diese benötigte.

Des Weiteren danke ich Prof. Dr. Doru Lupascu für die Bereitschaft das Zweitgutachten für diese Arbeit zu übernehmen.

Ein Dank geht ebenfalls an Prof. Dr. Roland Schmechel für die freundliche Aufnahme im Fachbereich Nanostrukturtechnik, seine stets positive Art und die angenehme Zusammenarbeit während der gemeinsamen Betreuung des Moduls „Network Analysis“.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen Mitarbeitern im Fachbereich Nanostrukturtechnik. Im Speziellen bei Felix Bensel, Christian Westrich, Martin Dehnen und Klaus Kubernus-Perscheid für ihre Unterstützung im Labor und bei IT-Fragen, Andreas Trampe für die Unterstützung bei der Durchführung der Klausuren und Nadine Abbing für die Hilfe bei organisatorischen Dingen und jeglichen Belangen abseits wissenschaftlicher Fragestellungen. Ein Dank gilt ebenfalls meinen ArbeitkollegInnen Damian Pandel, Fabian Langer, Kai Jenkel, Masoud Sakaki, Kristina Winkler und Laura Neises für die gute Zusammenarbeit und die Unternehmungen abseits der Arbeit.

Der größte Dank geht hierbei an meine ehemalige Arbeitskollegin und jetzige Frau Laura Neises. Vielen Dank für deine gesamte Unterstützung, das Korrekturlesen der Arbeit und deine Ermutigungen. Es war eine tolle Erfahrung, neben privaten Dingen auch gemeinsam an wissenschaftlichen Fragestellungen zu arbeiten und zusammen mehrere Paper zu veröffentlichen. Dich kennenzulernen durch die Promotion war sicherlich der größte Gewinn für mich aus dieser Zeit!

Des Weiteren geht mein Dank an die Projektpartnern des OptiKeraLyt Projekts aus dem Forschungszentrum Jülich, im Besonderen bei Walter Scheld, dem Fraunhofer

DANKSAGUNG

Institut für Lasertechnik, dem Helmholtz-Institut Ulm und aus den Firmen AIXTRON, LIMO und Taniobis für die gute Zusammenarbeit.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei der Comsol Multiphysics GmbH für die Unterstützung bei technischen und administrativen Fragen zur Modellkonfiguration und Lizenzangelegenheiten.

Abschließend möchte ich mich noch bei meiner gesamten Familie bedanken und im Besonderen bei meinen Eltern Armin und Iris Neises. Danke für eure bedingungslose Unterstützung jeglicher Art, die es mir bis hierhin ermöglicht hat alles zu tun und zu schaffen was ich mir vornehme!

Eigene Veröffentlichungen

- J. Neises, W. S. Scheld, A.-R. Seok, S. Lobe, M. Finsterbusch, S. Uhlenbruck, R. Schmechel and N. Benson. Study of Thermal Material Properties for Ta- and Al-Substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) Solid-State Electrolyte in Dependency of Temperature and Grain Size . *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10, 12177-12186. DOI: <https://doi.org/10.1039/D2TA00323F>
- J. Neises, L. Kühnel, N. Benson. Optimization of excimer laser modification of silicon-nanoparticle layers using one-dimensional temperature simulations, *Optics & Laser Technology*, 2023, 164, 109516. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.109516>
- J. Neises, L. Kühnel, N. Benson, Computational fluid dynamics simulations of silicon μ -structure formation during excimer laser modification of silicon nanoparticle layers, *Physica Scripta*, 2023, 98, 075231, DOI: <https://doi.org/10.1088/1402-4896/acdf8f>
- D. Pandel, J. Neises, S. O. Kilian, H. Wiggers, N. Benson. Lithium-Ion Battery Anodes Based on Silicon Nitride Nanoparticles as Active Material and Vertically Aligned Carbon Nanotubes as Electrically Conductive Scaffolding, *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5, 12, 14807-14814. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c02183>
- L. Kühnel, K. Neumann, J. Neises, F. Langer, D. Erni, R. Schmechel, N. Benson. Nanoparticle ink-based silicon Schottky diodes operating up to 2.84 GHz, *Nano Select*, 2020, 1(6), 659-665. DOI: <https://doi.org/10.1002/nano.202000102>

Konferenzbeiträge

- J. Neises, W. S. Scheld, A.-R. Seok, S. Lobe, M. Finsterbusch, S. Uhlenbruck, N. Benson. Temperature and Grain Size Dependent Thermal Material Parameters of Al and Ta Substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) Solid State Electrolyte. Vorge stellt auf *International Conference on Solid State Devices and Materials 2021 (ssdm2021)*, 7. September 2021, Onlinekonferenz, Area: 06: Photovoltaic / Energy Harvesting / Battery-related Technology

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Watanabe, H. Miki, S. Sugai, K. Kawasaki, and T. Kioka. Crystallization Process of Polycrystalline Silicon by KrF Excimer Laser Annealing. *Japanese Journal of Applied Physics*, 33(8R):4491, 1994.
- [2] D. J. Joe, S. Kim, J. H. Park, D. Y. Park, H. E. Lee, T. H. Im, I. Choi, R. S. Ruoff, and K. J. Lee. Laser-Material Interactions for Flexible Applications. *Advanced Materials*, 29(26):1606586, 2017.
- [3] J. Bian, L. Zhou, X. Wan, C. Zhu, B. Yang, and Y. A. Huang. Laser Transfer, Printing, and Assembly Techniques for Flexible Electronics. *Advanced Electronic Materials*, 5(7):1–33, 2019.
- [4] H. Palneedi, J. H. Park, D. Maurya, M. Peddigari, G. T. Hwang, V. Annapureddy, J. W. Kim, J. J. Choi, B. D. Hahn, S. Priya, K. J. Lee, and J. Ryu. Laser Irradiation of Metal Oxide Films and Nanostructures: Applications and Advances. *Advanced Materials*, 30(14), 2018.
- [5] D. B. Tata and R. W. Waynant. Laser therapy: A review of its mechanism of action and potential medical applications. *Laser and Photonics Reviews*, 5(1):1–12, 2011.
- [6] J. Poate. *Laser Annealing of Semiconductors*. Academic Press, Inc. New York, 1982.
- [7] M. S. Brown and C. B. Arnold. Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification. In *Laser Precision Microfabrication*, Springer Series in Materials Science, chapter 4, pages 91–120. Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [8] J. S. Im, H. J. Kim, and M. O. Thompson. Phase transformation mechanisms involved in excimer laser crystallization of amorphous silicon films. *Applied Physics Letters*, 63(14):1969–1971, oct 1993.

- [9] J. S. Im and H. J. Kim. On the super lateral growth phenomenon observed in excimer laser-induced crystallization of thin Si films. *Applied Physics Letters*, 64(17):2303–2305, apr 1994.
- [10] N. Bidin and S. N. A. Razak. Arf excimer laser annealing of polycrystalline silicon thin film. In *Crystallization*, chapter 18. IntechOpen, Rijeka, 2012.
- [11] A. G. Aberle. Fabrication and characterisation of crystalline silicon thin-film materials for solar cells. *Thin Solid Films*, 511-512:26–34, 2006.
- [12] T. Sameshima and S. Usui. XeCl Excimer Laser Annealing Used to Fabricate Poly-Si Tfts. *MRS Proceedings*, 71(5):435, 1986.
- [13] L. Kühnel, K. Neumann, J. Neises, F. Langer, D. Erni, R. Schmechel, and N. Benson. Nanoparticle ink-based silicon Schottky diodes operating up to 2.84 GHz. *Nano Select*, 1(6):659–665, 2020.
- [14] L. Kühnel, K. Neumann, F. Langer, D. Erni, R. Schmechel, and N. Benson. Solution processable GHz silicon Schottky diodes. In *2021 IEEE International Flexible Electronics Technology Conference (IFETC)*, pages 0026–0028. IEEE, 2021.
- [15] L. Kühnel. *Realisierung, Charakterisierung und Optimierung von μ -Konen-Schottky-Dioden aus laserbearbeiteten Silizium-Nanopartikeln*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2022.
- [16] M. Caninenberg, E. Verheyen, D. Kiesler, B. Stoib, M. S. Brandt, N. Benson, and R. Schmechel. Sample temperature profile during the excimer laser annealing of silicon nanoparticles. *Optics and Laser Technology*, 74:132–137, 2015.
- [17] M. Caninenberg. *Simulation und grundlegende Experimente zu Silizium-Dünnschichten aus laserbearbeiteten Siliziumnanopartikeln*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2017.
- [18] M. Caninenberg, D. Kiesler, N. Benson, and R. Schmechel. Film forming properties of silicon nanoparticles on SixNy coated substrates during excimer laser annealing. *Optics and Laser Technology*, 90(October 2016):33–39, 2017.
- [19] M. Meseth, B. C. Kunert, L. Bitzer, F. Kunze, S. Meyer, F. Kiefer, M. Dehnen, H. Orthner, N. Petermann, M. Kummer, H. Wiggers, N. P. Harder, N. Benson, and R. Schmechel. Excimer laser doping using highly doped silicon nanoparticles.

- Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 210(11):2456–2462, 2013.
- [20] M. Meseth. *Photovoltaics with Silicon Nanoparticles*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2015.
- [21] R. Murugan, V. Thangadurai, and W. Weppner. Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Angewandte Chemie - International Edition*, 46(41):7778–7781, 2007.
- [22] V. Thangadurai and W. Weppner. $\text{Li}_6\text{AlLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ (A=Sr, Ba): Novel garnet-like oxides for fast lithium ion conduction. *Advanced Functional Materials*, 15(1):107–112, 2005.
- [23] V. Thangadurai and W. Weppner. $\text{Li}_6\text{AlLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ (A = Ca, Sr, Ba): A new class of fast lithium ion conductors with garnet-like structure. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(2):411–418, 2005.
- [24] E. J. Cussen. Structure and ionic conductivity in lithium garnets. *Journal of Materials Chemistry*, 20(25):5167, 2010.
- [25] M. von Allmen and Andreas Blatter. *Laser-Beam Interactions with Materials*, volume 2 of *Springer Series in Materials Science*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1995.
- [26] D. Bäuerle. *Laser Processing and Chemistry*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 4 edition, 2011.
- [27] H. R. Philipp and E. A. Taft. Optical Constants of Silicon in the Region 1 to 10 eV. *Physical Review*, 120(1):37–38, oct 1960.
- [28] S. Adachi. *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors*. Springer US, Boston, MA, 1999.
- [29] W. G. Egan and T. W. Hilgeman. *Optical Properties of Inhomogeneous Materials*. Academic Press, Inc., 1979.
- [30] G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, and O. Hunderi. Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials. *Applied Optics*, 20(1):26, jan 1981.
- [31] A. L. Lathrop. Absorption of Radiation in a Diffusely Scattering Medium. *Journal of the Optical Society of America*, 56(7):926, 1966.

- [32] P. Schaaf. *Laser Processing of Materials: Fundamentals, Applications and Developments*. Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2010.
- [33] P. Baeri and S. Ugo Campisano. Heat Flow Calculations. In *Laser Annealing of Semiconductors*, chapter 4, pages 75–109. Elsevier, New York, 1982.
- [34] Heat Transfer Module Guide, COMSOL Multiphysics® v. 5.4, 2018.
- [35] F. Klocke and C. Wagner. Coalescence Behaviour of Two Metallic Particles as Base Mechanism of Selective Laser Sintering. *CIRP Annals*, 52(1):177–180, 2003.
- [36] Y.-A. Song and W. Koenig. Experimental Study of the Basic Process Mechanism for Direct Selective Laser Sintering of Low-Melting Metallic Powder. *CIRP Annals*, 46(1):127–130, 1997.
- [37] N. K. Tolochko, S. E. Mozzharov, I. A. Yadroitsev, T. Laoui, L. Froyen, V. I. Titov, and M. B. Ignatiev. Balling processes during selective laser treatment of powders. *Rapid Prototyping Journal*, 10(2):78–87, 2004.
- [38] D. Gu and Y. Shen. Balling phenomena in direct laser sintering of stainless steel powder: Metallurgical mechanisms and control methods. *Materials & Design*, 30(8):2903–2910, 2009.
- [39] N. K. Roy, O. G. Dibia, W. Jou, F. He, J. Jeong, Y. Wang, and M. A. Cullinan. A Comprehensive Study of the Sintering of Copper Nanoparticles Using Femtosecond, Nanosecond, and Continuous Wave Lasers. *Journal of Micro and Nano-Manufacturing*, 6(1):1–21, 2018.
- [40] J. Noh and D. Kim. Femtosecond laser sintering of silver nanoparticles for conductive thin-film fabrication. *Applied Physics A*, 126(2):124, 2020.
- [41] T. Young. III. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95(10):65–87, 1805.
- [42] S. D. Hoath. *Fundamentals of Inkjet Printing*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2016.
- [43] B. Drevet, R. Voytovych, R. Israel, and N. Eustathopoulos. Wetting and adhesion of Si on Si₃N₄ and BN substrates. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(11):2363–2367, 2009.
- [44] B. Drevet and N. Eustathopoulos. Wetting of ceramics by molten silicon and silicon alloys: A review. *Journal of Materials Science*, 47(24):8247–8260, 2012.

- [45] D. J. Achseon. *Elementary Fluid Dynamics*. Oxford University Press, 1990.
- [46] Y.-R. Li, Xi.-X. Zhao, S.-Y. Wu, and L. Peng. Asymptotic solution of thermocapillary convection in a thin annular pool of silicon melt. *Physics of Fluids*, 20(8):082107, 2008.
- [47] C. Depcik and S. Loy. Dynamically Incompressible Flow. In *Advanced Methods for Practical Applications in Fluid Mechanics*. InTech, 2012.
- [48] C. K. Rhodes. *Excimer Lasers*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo, 1984.
- [49] L. D. Laude, editor. *Excimer Lasers*. Springer Netherlands, Dordrecht, 1994.
- [50] G. Ogura and R. Sandwell. Maintenance Issues of Excimer lasers in a Production or Industrial Research Environment. In *Excimer Lasers*, pages 27–38. Springer Netherlands, Dordrecht, 1994.
- [51] H. Wiggers, R. Starke, and P. Roth. Silicon Particle Formation by Pyrolysis of Silane in a Hot Wall Gasphase Reactor. *Chemical Engineering & Technology*, 24(3):261–264, 2001.
- [52] T. Hülser, S. M. Schnurre, H. Wiggers, and C. Schulz. Gas-Phase Synthesis of Nanoscale Silicon as an Economical Route towards Sustainable Energy Technology. *KONA Powder and Particle Journal*, 29(29):191–207, 2011.
- [53] R. Lechner, A. R. Stegner, R. N. Pereira, R. Dietmueller, M. S. Brandt, A. Ebbers, M. Trocha, H. Wiggers, and M. Stutzmann. Electronic properties of doped silicon nanocrystal films. *Journal of Applied Physics*, 104(5), 2008.
- [54] K. R. Awad, N. Ahuja, A. Shah, H. Tran, P. B. Aswath, M. Brotto, and V. Varanasi. Silicon nitride enhances osteoprogenitor cell growth and differentiation via increased surface energy and formation of amide and nanocrystalline HA for craniofacial reconstruction. *Medical Devices & Sensors*, 2(2):1–19, 2019.
- [55] E. V. Shun’ko and V. S. Belkin. Treatment surfaces with atomic oxygen excited in dielectric barrier discharge plasma of O₂ admixed to N₂. *AIP Advances*, 2(2):022157, 2012.
- [56] L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, and J. Kollár. The surface energy of metals. *Surface Science*, 411(1-2):186–202, 1998.

- [57] C. A. Geiger, E. Alekseev, B. Lazic, M. Fisch, T. Armbruster, R. Langner, M. Fechtelkord, N. Kim, T. Pettke, and W. Weppner. Crystal chemistry and stability of "Li₇La₃Zr₂O₁₂" garnet: A fast lithium-ion conductor. *Inorganic Chemistry*, 50(3):1089–1097, 2011.
- [58] J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa, and J. Akimoto. Synthesis and structure analysis of tetragonal Li₇La₃Zr₂O₁₂ with the garnet-related type structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(8):2046–2052, 2009.
- [59] S. Adams and R. P. Rao. Ion transport and phase transition in Li_{7-x}La₃(Zr_{2-x}M_x)O₁₂ (M = Ta⁵⁺, Nb⁵⁺, x = 0, 0.25). *Journal of Materials Chemistry*, 22(4):1426–1434, 2012.
- [60] J. D. Percival. *Synthesis and Characterisation of Novel Lithium Ion Containing Garnet-related Materials for Potential Lithium Ion Battery Applications*. PhD thesis, Ph.D. thesis, University of Surrey, 2009.
- [61] J. L. Allen, J. Wolfenstine, E. Rangasamy, and J. Sakamoto. Effect of substitution (Ta, Al, Ga) on the conductivity of Li₇La₃Zr₂O₁₂. *Journal of Power Sources*, 206:315–319, 2012.
- [62] N. Janani, C. Deviannapoorani, L. Dhivya, and R. Murugan. Influence of sintering additives on densification and Li⁺ conductivity of Al doped Li₇La₃Zr₂O₁₂ lithium garnet. *RSC Advances*, 4(93):51228–51238, 2014.
- [63] J. Wolfenstine, J. Ratchford, E. Rangasamy, J. Sakamoto, and J. L. Allen. Synthesis and high Li-ion conductivity of Ga-stabilized cubic Li₇La₃Zr₂O₁₂. *Materials Chemistry and Physics*, 134(2-3):571–575, 2012.
- [64] Y. Wang and W. Lai. High Ionic Conductivity Lithium Garnet Oxides of Li_{7-x}La₃Zr_{2-x}TaxO₁₂ Compositions. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 15(5):A68, 2012.
- [65] Y. Li, J. T. Han, C. A. Wang, H. Xie, and J. B. Goodenough. Optimizing Li⁺ conductivity in a garnet framework. *Journal of Materials Chemistry*, 22(30):15357–15361, 2012.
- [66] L. Dhivya and Ramaswamy Murugan. Effect of simultaneous substitution of Y and Ta on the stabilization of cubic phase, microstructure, and Li⁺ conductivity of Li₇La₃Zr₂O₁₂ lithium garnet. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(20):17606–17615, 2014.

- [67] S. Ohta, T. Kobayashi, and T. Asaoka. High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide $\text{Li}_7\text{-XLa}_3(\text{Zr}_2\text{-X, NbX})\text{O}_{12}$ ($\text{X}=\text{0-2}$). *Journal of Power Sources*, 196(6):3342–3345, 2011.
- [68] T. Thompson, J. Wolfenstine, J. L. Allen, M. Johannes, A. Huq, I. N. David, and J. Sakamoto. Tetragonal vs. cubic phase stability in Al – free Ta doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO). *J. Mater. Chem. A*, 2(33):13431–13436, 2014.
- [69] Z. Wang, Q. Su, H. Deng, and Y. Fu. Composition Dependence of Lithium Diffusion in Lithium Silicide: A Density Functional Theory Study. *ChemElectroChem*, 2(9):1292–1297, 2015.
- [70] X. Huang, T. Xiu, M. E. Badding, and Z. Wen. Two-step sintering strategy to prepare dense Li-Garnet electrolyte ceramics with high Li^+ conductivity. *Ceramics International*, 44(5):5660–5667, 2018.
- [71] M. Kotobuki, K. Kanamura, Y. Sato, and T. Yoshida. Fabrication of all-solid-state lithium battery with lithium metal anode using Al_2O_3 -added $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte. *Journal of Power Sources*, 196(18):7750–7754, 2011.
- [72] Y. Cao, Y.-Q. Li, and X.-X. Guo. Densification and lithium ion conductivity of garnet-type $\text{Li}_7\text{-xLa}_3\text{Zr}_2\text{-xTaxO}_{12}$ ($x = 0.25$) solid electrolytes. *Chinese Physics B*, 22(7):078201, 2013.
- [73] H. Geng, K. Chen, D. Yi, A. Mei, M. Huang, Y. Lin, and C. Nan. Formation mechanism of garnet-like $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ powder prepared by solid state reaction. *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng/Rare Metal Materials and Engineering*, 45(3):612–616, 2016.
- [74] A. Paolella, W. Zhu, G. Bertoni, S. Savoie, Z. Feng, H. Demers, V. Gariepy, G.l Girard, E. Rivard, N. Delaporte, A. Guerfi, H. Lorrmann, C. George, and K. Zaghbi. Discovering the Influence of Lithium Loss on Garnet $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Electrolyte Phase Stability. *ACS Applied Energy Materials*, 3(4):3415–3424, 2020.
- [75] C. Shuai, P. Feng, C. Gao, Y. Zhou, and S. Peng. Simulation of dynamic temperature field during selective laser sintering of ceramic powder. *Mathematical and Computer Modelling of Dynamical Systems*, 19(1):1–11, 2013.

- [76] R. Bock, M. Onsrud, H. Karoliussen, B. Pollet, F. Seland, and O. Burheim. Thermal Gradients with Sintered Solid State Electrolytes in Lithium-Ion Batteries. *Energies*, 13(1):253, 2020.
- [77] C. L. Tsai, Q. Ma, C. Dellen, S. Lobe, F. Vondahlen, A. Windmüller, D. Grüner, H. Zheng, S. Uhlenbruck, M. Finsterbusch, F. Tietz, D. Fattakhova-Rohlfing, H. P. Buchkremer, and O. Guillon. A garnet structure-based all-solid-state Li battery without interface modification: Resolving incompatibility issues on positive electrodes. *Sustainable Energy and Fuels*, 3(1):280–291, 2019.
- [78] C. L. Tsai, E. Dashjav, E. M. Hammer, M. Finsterbusch, F. Tietz, S. Uhlenbruck, and H. P. Buchkremer. High conductivity of mixed phase Al-substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Journal of Electroceramics*, 35(1-4):25–32, 2015.
- [79] W. Xia, B. Xu, H. Duan, X. Tang, Y. Guo, H. Kang, H. Li, and H. Liu. Reaction mechanisms of lithium garnet pellets in ambient air: The effect of humidity and CO_2 . *Journal of the American Ceramic Society*, 100(7):2832–2839, 2017.
- [80] N. Ohta, S. Kimura, J. Sakabe, K. Mitsuishi, T. Ohnishi, and K. Takada. Anode Properties of Si Nanoparticles in All-Solid-State Li Batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 2(10):7005–7008, 2019.
- [81] M. von Ardenne. Das Elektronen-Rastermikroskop. *Zeitschrift für Physik*, 109(9-10):553–572, 1938.
- [82] M. Sezgin and B. Sankur. Survey over image thresholding techniques and quantitative performance evaluation. *Journal of Electronic Imaging*, 13(1):146, 2004.
- [83] T. Ferreira and W. Rasband. ImageJ User Guide.
- [84] W. W. Mullins. Theory of Thermal Grooving. *Journal of Applied Physics*, 28(3):333–339, 1957.
- [85] R. E. Chinn. *Ceramography: Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures*. ASM International, 2002.
- [86] W. Demtröder. *Laser Spectroscopy 2*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 4 edition, 2008.
- [87] M. Kitajima. Defects in crystals studied by Raman scattering. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 22(4):275–349, 1997.

- [88] B. D. Hall. Debye function analysis of structure in diffraction from nanometer-sized particles. *Journal of Applied Physics*, 87(4):1666–1675, 2000.
- [89] B. D. C. Elements of X-Ray Diffraction. *American Journal of Physics*, 25(6):394–395, 1957.
- [90] L. Lutterotti and P. Scardi. Simultaneous structure and size–strain refinement by the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, 23(4):246–252, 1990.
- [91] L. Lutterotti, R. Vasin, and H.-R. Wenk. Rietveld texture analysis from synchrotron diffraction images. I. Calibration and basic analysis. *Powder Diffraction*, 29(1):76–84, 2014.
- [92] D. S. Young, B. S. Sachais, and L. C. Jefferies. The Rietveld Method. *Clinical Chemistry*, 1993.
- [93] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, and P. Scardi. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, 32(1):36–50, 1999.
- [94] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity. *Journal of Applied Physics*, 32(9):1679–1684, 1961.
- [95] J. Awaka, A. Takashima, K. Kataoka, N. Kijima, Y. Idemoto, and J. Akimoto. Crystal structure of fast lithium-ion-conducting cubic Li₇La₃Zr₂O₁₂. *Chemistry Letters*, 40(1):60–62, 2011.
- [96] A. M. Hofmeister. Thermal diffusivity of garnets at high temperature. *Physics and Chemistry of Minerals*, 33(1):45–62, 2006.
- [97] H. Mehling, G. Hautzinger, O. Nilsson, J. Fricke, R. Hofmann, and O. Hahn. Thermal diffusivity of semitransparent materials determined by the laser-flash method applying a new analytical model. *International Journal of Thermophysics*, 19(3):941–949, 1998.
- [98] A. M. Neuhöfer, K. Herrmann, F. Lebeda, T. Lauster, C. Kathmann, S. A. Biehs, and M. Retsch. High-Temperature Thermal Transport in Porous Silica Materials: Direct Observation of a Switch from Conduction to Radiation. *Advanced Functional Materials*, 2108370, 2021.

- [99] J. Franci and W. D. Kingery. Thermal Conductivity: IX, Experimental Investigation of Effect of Porosity on Thermal Conductivity. *Journal of the American Ceramic Society*, 37(2):99–107, 1954.
- [100] F. R. Charvat and W. D. Kingery. Thermal Conductivity: XIII, Effect of Microstructure on Conductivity of Single-Phase Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 40(9):306–315, 1957.
- [101] J. Van Humbeeck. Chapter 11 - simultaneous thermal analysis. In Michael E. Brown, editor, *Principles and Practice*, volume 1 of *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, pages 497–508. Elsevier Science B.V., 1998.
- [102] M. J. O’Neill. Measurement of Specific Heat Functions by Differential Scanning Calorimetry. *Analytical Chemistry*, 38(10):1331–1336, 1966.
- [103] H.-H. Perkampus. *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1992.
- [104] P. Steinke. *Finite-Elemente-Methode*. Springer Berlin Heidelberg, 5 edition, 2015.
- [105] K.-J. Bathe and E. L. Wilson. *Numerical Methods in Finite Element Analysis*. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1976.
- [106] D. L. Logan. *A First Course in the Finite Element Method*. Chris Carson, 4 edition, 2007.
- [107] COMSOL Multiphysics Reference Manual, version 5.5, 2019.
- [108] Z.-C. Tan, L. Wang, and Q. Shi. Study of heat capacity enhancement in some nanostructured materials. *Pure and Applied Chemistry*, 81(10):1871–1880, 2009.
- [109] S. Xiong, W. Qi, Y. Cheng, B. Huang, M. Wang, and Y. Li. Universal relation for size dependent thermodynamic properties of metallic nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(22):10652, 2011.
- [110] J. Neises, L. Kühnel, and N. Benson. Optimization of excimer laser modification of silicon-nanoparticle layers using one-dimensional temperature simulations. *Optics & Laser Technology*, 164:109516, 2023.
- [111] K. C. Mills, B. J. Monaghan, and B. J. Keene. Thermal conductivities of molten metals: Part 1 Pure metals. *International Materials Reviews*, 41(6):209–242, 2012.

- [112] K. Bouziane, M. Mamor, and F. Meyer. DC magnetron sputtered tungsten: W film properties and electrical properties of W/Si Schottky diodes. *Applied Physics A*, 81(1):209–215, 2005.
- [113] T. Karabacak, C. R. Picu, J. J. Senkevich, G.-C. Wang, and T.-M. Lu. Stress reduction in tungsten films using nanostructured compliant layers. *Journal of Applied Physics*, 96(10):5740–5746, 2004.
- [114] H. Richter, Z.P. Wang, and L. Ley. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. *Solid State Communications*, 39(5):625–629, 1981.
- [115] C. Smit, R. A. C. M. M. van Swaaij, H. Donker, A. M. H. N. Petit, W. M. M. Kessels, and M. C. M. van de Sanden. Determining the material structure of microcrystalline silicon from Raman spectra. *Journal of Applied Physics*, 94(5):3582–3588, 2003.
- [116] M. A. Green and M. J. Keevers. Green, Keevers - 1995 - Optical Properties of Intrinsic Silicon at 300.pdf. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 3(November 1994):189–192, 1995.
- [117] R. W. McVey, R. M. Melnychuk, J. A. Todd, and R. P. Martukanitz. Absorption of laser irradiation in a porous powder layer. *Journal of Laser Applications*, 19(4):214–224, 2007.
- [118] N. K. Tolochko, Y. V. Khlopkov, S. E. Mozzharov, M. B. Ignatiev, T. Laoui, and V. I. Titov. Absorptance of powder materials suitable for laser sintering. *Rapid Prototyping Journal*, 6(3):155–161, 2000.
- [119] C. D. Boley, Saad A. Khairallah, and Alexander M. Rubenchik. Calculation of laser absorption by metal powders in additive manufacturing. *Additive Manufacturing Handbook: Product Development for the Defense Industry*, 54(9):507–517, 2017.
- [120] M. J. Stocks, A. J. Carr, and A. W. Blakers. Texturing of polycrystalline silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 40(1):33–42, 1996.
- [121] L. Forbes. Texturing, reflectivity, diffuse scattering and light trapping in silicon solar cells. *Solar Energy*, 86(1):319–325, 2012.
- [122] U. Gangopadhyay, S. K. Dhungel, P. K. Basu, S. K. Dutta, H. Saha, and J. Yi. Comparative study of different approaches of multicrystalline silicon texturing

- for solar cell fabrication. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(4):285–289, 2007.
- [123] S. Winderbaum, O. Reinhold, and F. Yun. Reactive ion etching (RIE) as a method for texturing polycrystalline silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 46(3):239–248, 1997.
- [124] G. Schierning, R. Theissmann, H. Wiggers, D. Sudfeld, A. Ebberts, D. Franke, V. T. Witusiewicz, and M. Apel. Microcrystalline silicon formation by silicon nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 103(8), 2008.
- [125] P. D. Desai. Thermodynamic Properties of Iron and Silicon. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 15(3):967–983, 1986.
- [126] A. N. Goldstein. The melting of silicon nanocrystals: Submicron thin-film structures derived from nanocrystal precursors. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 62(1):33–37, 1996.
- [127] R. K. Endo, Y. Fujihara, and M. Susa. Calculation of the density and heat capacity of silicon by molecular dynamics simulation. *High Temperatures - High Pressures*, 35-36(5):505–511, 2003.
- [128] C. J. Glassbrenner and Glen A. Slack. Thermal Conductivity of Silicon and Germanium from 3°K to the Melting Point. *Physical Review*, 134(4A):A1058–A1069, 1964.
- [129] T. Nishi, H. Shibata, and H. Ohta. Thermal Diffusivities and Conductivities of Molten Germanium and Silicon. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 44(11):2369–2374, 2003.
- [130] A. Virzi. Computer modelling of heat transfer in Czochralski silicon crystal growth. *Journal of Crystal Growth*, 112(4):699–722, 1991.
- [131] W. M. Haynes. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, 2014.
- [132] O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz. Silicon (Si), Debye temperature, heat capacity, density, hardness, melting point. In *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter 41A1β (Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part b - Electronic, Transport, Optical and Other Properties)*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2002.

-
- [133] N. I. Kuskova, S. I. Tkachenko, and S. V. Koval. Investigation of the Heating Dynamics and.pdf. *International Journal of Thermophysics*, 19:341–345, 1998.
- [134] M. W. Chase. NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Ed., Monograph 9. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1998.
- [135] C. Y. Ho, R. W. Powell, and P. E. Liley. Thermal Conductivity of the Elements. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1(2):279–421, 1972.
- [136] P. Tolias. Analytical expressions for thermophysical properties of solid and liquid tungsten relevant for fusion applications. *Nuclear Materials and Energy*, 13:42–57, 2017.
- [137] P. D. Desai. Thermodynamic properties of titanium. *International Journal of Thermophysics*, 8(6):781–794, 1987.
- [138] M. Neubronner, T. Bodmer, C. Hübner, P. B. Kempa, E. Tsotsas, A. Eschner, G. Kasperek, F. Ochs, H. Müller-Steinhagen, H. Werner, and M. H. Spitzner. D6 Properties of Solids and Solid Materials. In *VDI Heat Atlas*, pages 551–614. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010.
- [139] M. Watanabe, M. Adachi, and H. Fukuyama. Heat capacities and thermal conductivities of palladium and titanium melts and correlation between thermal diffusivity and density of states for transition metals in a liquid state. *Journal of Molecular Liquids*, 324:115138, 2021.
- [140] D. R. Schmitt and T. J. Ahrens. Shock temperatures in silica glass: Implications for modes of shock-induced deformation, phase transformation, and melting with pressure. *Journal of Geophysical Research*, 94(B5):5851, 1989.
- [141] P. Richet, Y. Bottinga, L. Denielou, J.P. Petitet, and C. Tequi. Thermodynamic properties of quartz, cristobalite and amorphous SiO₂: drop calorimetry measurements between 1000 and 1800 K and a review from 0 to 2000 K. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(12):2639–2658, 1982.
- [142] O. A. Sergeev, A. G. Shashkov, and A. S. Umanskii. Thermophysical properties of quartz glass. *Journal of Engineering Physics*, 43(6):1375–1383, 1982.
- [143] J. Semple, D. G. Georgiadou, G. Wyatt-Moon, G. Gelinck, and T. D. Anthopoulos. Flexible diodes for radio frequency (RF) electronics: a materials perspective. *Semiconductor Science and Technology*, 32(12):123002, 2017.

- [144] V. Zardetto, T. M. Brown, A. Reale, and A. Di Carlo. Substrates for flexible electronics: A practical investigation on the electrical, film flexibility, optical, temperature, and solvent resistance properties. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49(9):638–648, 2011.
- [145] I. G. Serrano, J. Panda, T. Edvinsson, and M. V. Kamalakar. Flexible transparent graphene laminates: Via direct lamination of graphene onto polyethylene naphthalate substrates. *Nanoscale Advances*, 2(8):3156–3163, 2020.
- [146] I. Yakimets, D. MacKerron, P. Giesen, K. J. Kilmartin, M. Goorhuis, E. Meinders, and W. A. MacDonald. Polymer Substrates for Flexible Electronics: Achievements and Challenges. *Advanced Materials Research*, 93-94:5–8, 2010.
- [147] G. Nisato, D. Lupo, and S. Ganz. *Organic and Printed Electronics: Fundamentals and Applications*. Pan Stanford Publishing, 2016.
- [148] L. Turnbull, J.J. Liggat, and W.A. MacDonald. Thermal degradation chemistry of poly(ethylene naphthalate) – A study by thermal volatilisation analysis. *Polymer Degradation and Stability*, 98(11):2244–2258, 2013.
- [149] S. Z. D. Cheng and B. Wunderlich. Glass transition and melting behavior of poly(ethylene 2,6-naphthalenedicarboxylate). *Macromolecules*, 21(3):789–797, 1988.
- [150] V. Vishwakarma, C. Waghela, and A. Jain. Measurement of out-of-plane thermal conductivity of substrates for flexible electronics and displays. *Microelectronic Engineering*, 142:36–39, 2015.
- [151] Technical-Brochure of Manufacturer Teonex-PEN Film, DuPont Teijin Films.
- [152] J. H. Weaver, C. G. Olson, and D. W. Lynch. Optical properties of crystalline tungsten. *Physical Review B*, 12(4):1293–1297, 1975.
- [153] S. Shu, Z. Wang, H. Liang, Y. Zhang, C. Pan, F. Zhong, and X. Tao. Study of the normal spectral emissivity of tungsten between 170 and 500 °C by a single-wavelength infrared thermometer. *Fusion Engineering and Design*, 173(July):112848, 2021.
- [154] Ralf S. Kappes, Friedhelm Schönfeld, Chen Li, Ali A. Golriz, Matthias Nagel, Thomas Lippert, Hans-Jürgen Butt, and Jochen S. Gutmann. A study of photothermal laser ablation of various polymers on microsecond time scales. *SpringerPlus*, 3(1):489, 2014.

- [155] S. L. Johnson, D. M. Bubb, and R. F. Haglund. Phase explosion and recoil-induced ejection in resonant-infrared laser ablation of polystyrene. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 96(3):627–635, 2009.
- [156] S. Küper, J. Brannon, and K. Brannon. Threshold behavior in polyimide photoablation: Single-shot rate measurements and surface-temperature modeling. *Applied Physics A Solids and Surfaces*, 56(1):43–50, 1993.
- [157] X. D. Wu, D. Dijkkamp, A. S. Gozdz, and T. Venkatesan. Nanosecond Dynamics of Excimer Laser Induced Thermal Decomposition of Thin Polymer Films. *MRS Proceedings*, 74:275, 1986.
- [158] N. Arnold and N. Bityurin. Model for laser-induced thermal degradation and ablation of polymers. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 68(6):615–625, 1999.
- [159] Y. Matsuda, A. Sakaida, K. Sugimoto, D. Mori, Y. Takeda, O. Yamamoto, and N. Imanishi. Sintering behavior and electrochemical properties of garnet-like lithium conductor $\text{Li}_{6.25}\text{M}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (M: Al^{3+} and Ga^{3+}). *Solid State Ionics*, 311(September):69–74, 2017.
- [160] J. Neises, W. S. Scheld, A.-R. Seok, S. Lobe, M. Finsterbusch, S. Uhlenbruck, R. Schmechel, and N. Benson. Study of thermal material properties for Ta- and Al-substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) solid-state electrolyte in dependency of temperature and grain size. *Journal of Materials Chemistry A*, 10(22):12177–12186, 2022.
- [161] M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno, N. Dimov, and Z. Ogumi. Carbon-Coated Si as a Lithium-Ion Battery Anode Material. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(12):A1598, 2002.
- [162] M. T. McDowell, S. W. Lee, J. T. Harris, B. A. Korgel, C. Wang, W. D. Nix, and Y. Cui. In situ TEM of two-phase lithiation of amorphous silicon nanospheres. *Nano Letters*, 13(2):758–764, 2013.
- [163] J.-Y. Li, Q. Xu, G. Li, Y.-X. Yin, L.-J. Wan, and Y.-G. Guo. Research progress regarding Si-based anode materials towards practical application in high energy density Li-ion batteries. *Materials Chemistry Frontiers*, 1(9):1691–1708, 2017.

- [164] L. Y. Beaulieu, K. W. Eberman, R. L. Turner, L. J. Krause, and J. R. Dahn. Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4(9):A137, 2001.
- [165] X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu, and J. Y. Huang. Size-Dependent Fracture of Silicon. *ACS Nano*, 6(2):1522–1531, 2012.
- [166] X. Su, Q. Wu, J. Li, X. Xiao, A. Lott, W. Lu, B. W. Sheldon, and J. Wu. Silicon-Based Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries: A Review. *Advanced Energy Materials*, 4(1):1300882, 2014.
- [167] M. H. Park, M. G. Kim, J. Joo, K. Kim, J. Kim, S. Ahn, Y. Cui, and J. Cho. Silicon nanotube battery anodes. *Nano Letters*, 9(11):3844–3847, 2009.
- [168] T. Song, J. Xia, J. H. Lee, D. H. Lee, M. S. Kwon, J. M. Choi, J. Wu, S. K. Doo, H. Chang, W. I. Park, D. S. Zang, H. Kim, Y. Huang, K. C. Hwang, J. A. Rogers, and U. Paik. Arrays of sealed silicon nanotubes as anodes for lithium ion batteries. *Nano Letters*, 10(5):1710–1716, 2010.
- [169] M. Ge, J. Rong, X. Fang, A. Zhang, Y. Lu, and C. Zhou. Scalable preparation of porous silicon nanoparticles and their application for lithium-ion battery anodes. *Nano Research*, 6(3):174–181, 2013.
- [170] D. Pandel, J. Neises, S. O. Kilian, H. Wiggers, and N. Benson. Lithium-Ion Battery Anodes Based on Silicon Nitride Nanoparticles as Active Material and Vertically Aligned Carbon Nanotubes as Electrically Conductive Scaffolding. *ACS Applied Energy Materials*, 5(12):14807–14814, 2022.
- [171] H. Jia, X. Li, J. Song, X. Zhang, L. Luo, Y. He, B. Li, Y. Cai, S. Hu, X. Xiao, C. Wang, K. M. Rosso, R. Yi, R. Patel, and J. G. Zhang. Hierarchical porous silicon structures with extraordinary mechanical strength as high-performance lithium-ion battery anodes. *Nature Communications*, 11(1):1–9, 2020.
- [172] J.-G. Ren, Q.-H. Wu, G. Hong, W.-J. Zhang, H. Wu, K. Amine, J. Yang, and S.-T. Lee. Silicon–graphene composite anodes for high-energy lithium batteries. *Energy Technology*, 1(1):77–84, 2013.
- [173] Z. Liu, Y. Tian, P. Wang, and G. Zhang. Applications of graphene-based composites in the anode of lithium-ion batteries. *Frontiers in Nanotechnology*, 4(September):1–8, 2022.

- [174] H. Wu, G. Yu, L. Pan, N. Liu, M. T. McDowell, Z. Bao, and Y. Cui. Stable Li-ion battery anodes by in-situ polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles. *Nature Communications*, 4, 2013.
- [175] B. Koo, H. Kim, Y. Cho, K. T. Lee, N.-S. Choi, and J. Cho. A highly cross-linked polymeric binder for high-performance silicon negative electrodes in lithium ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(35):8762–8767, 2012.
- [176] T.-W. Kwon, Y. K. Jeong, I. Lee, T.-S. Kim, J. W. Choi, and A. Coskun. Systematic molecular-level design of binders incorporating meldrum’s acid for silicon anodes in lithium rechargeable batteries. *Advanced Materials*, 26(47):7979–7985, 2014.
- [177] A. Du, H. Li, X. Chen, Y. Han, Z. Zhu, and C. Chu. Recent Research Progress of Silicon-Based Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *ChemistrySelect*, 7(19), 2022.
- [178] H. Huo and J. Janek. Silicon as Emerging Anode in Solid-State Batteries. *ACS Energy Letters*, 7(11):4005–4016, 2022.
- [179] G. Ferraresi, M. El Kazzi, L. Czornomaz, C. L. Tsai, S. Uhlenbruck, and C. Vileville. Electrochemical Performance of All-Solid-State Li-Ion Batteries Based on Garnet Electrolyte Using Silicon as a Model Electrode. *ACS Energy Letters*, 3(4):1006–1012, 2018.
- [180] W. Ping, C. Yang, Y. Bao, C. Wang, H. Xie, E. Hitz, J. Cheng, T. Li, and L. Hu. A silicon anode for garnet-based all-solid-state batteries: Interfaces and nanomechanics. *Energy Storage Materials*, 21(December 2018):246–252, 2019.
- [181] R. Miyazaki, N. Ohta, T. Ohnishi, and K. Takada. Anode properties of silicon-rich amorphous silicon suboxide films in all-solid-state lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 329:41–49, 2016.
- [182] C. Chen, Q. Li, Y. Li, Z. Cui, X. Guo, and H. Li. Sustainable Interfaces between Si Anodes and Garnet Electrolytes for Room-Temperature Solid-State Batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(2):2185–2190, 2018.
- [183] J. Trevey, J. S. Jang, Y. S. Jung, C. R. Stoldt, and S. H. Lee. Glass-ceramic Li₂S-P₂S₅ electrolytes prepared by a single step ball milling process and their application for all-solid-state lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 11(9):1830–1833, 2009.

- [184] J. E. Trevey, K. W. Rason, C. R. Stoldt, and S. H. Lee. Improved performance of all-solid-state lithium-ion batteries using nanosilicon active material with multiwalled-carbon-nanotubes as a conductive additive. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 13(11):1–5, 2010.
- [185] R. Okuno, M. Yamamoto, Y. Terauchi, and M. Takahashi. Stable cyclability of porous Si anode applied for sulfide-based all-solid-state batteries. *Energy Procedia*, 156:183–186, 2019.
- [186] D. H. S. Tan, Y.-T. Chen, H. Yang, W. Bao, B. Sreenarayanan, J.-M. Doux, W. Li, B. Lu, S.-Y. Ham, B. Sayahpour, J. Scharf, E. A. Wu, G. Deysher, H. E. Han, H. J. Hah, H. Jeong, J. B. Lee, Z. Chen, and Y. S. Meng. Carbon-free high-loading silicon anodes enabled by sulfide solid electrolytes. *Science*, 373(6562):1494–1499, 2021.
- [187] S. Yu, R. D. Schmidt, R. Garcia-Mendez, E. Herbert, N. J. Dudney, J. B. Wolfentine, J. Sakamoto, and D. J. Siegel. Elastic Properties of the Solid Electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO). *Chemistry of Materials*, 28(1):197–206, 2016.
- [188] Y. Chen, E. Rangasamy, C. R. Dela Cruz, C. Liang, and K. An. A study of suppressed formation of low-conductivity phases in doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnets by in situ neutron diffraction. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(45):22868–22876, 2015.
- [189] N. Janani, S. Ramakumar, S. Kannan, and R. Murugan. Optimization of Lithium Content and Sintering Aid for Maximized Li^+ Conductivity and Density in Ta-Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(7):2039–2046, 2015.
- [190] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5):751–767, 1976.
- [191] C. L. Tsai, V. Roddatis, C. V. Chandran, Q. Ma, S. Uhlenbruck, M. Bram, P. Heitjans, and O. Guillon. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Interface Modification for Li Dendrite Prevention. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(16):10617–10626, 2016.
- [192] W. Xia, B. Xu, H. Duan, Y. Guo, H. Kang, H. Li, and H. Liu. Ionic Conductivity and Air Stability of Al-Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Sintered in Alumina and Pt Crucibles. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(8):5335–5342, 2016.

- [193] G. Larraz, A. Orera, and M. L. Sanjuán. Cubic phases of garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: The role of hydration. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(37):11419–11428, 2013.
- [194] Y. Noda and N. Koga. Phenomenological kinetics of the carbonation reaction of lithium hydroxide monohydrate: Role of surface product layer and possible existence of a liquid phase. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(10):5424–5436, 2014.
- [195] Y. Ren, H. Deng, R. Chen, Y. Shen, Y. Lin, and C. W. Nan. Effects of Li source on microstructure and ionic conductivity of Al-contained $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(2):561–572, 2015.
- [196] A. Lundblad and B. Bergman. Synthesis of LiCoO_2 starting from carbonate precursors I. The reaction mechanisms. *Solid State Ionics*, 96(3-4):173–181, 1997.
- [197] R. Ye, C.-L. Tsai, M. Ihrig, S. Sevinc, M. Rosen, E. Dashjav, Y. J. Sohn, E. Figge-meier, and M. Finsterbusch. Water-based fabrication of garnet-based solid electrolyte separators for solid-state lithium batteries. *Green Chemistry*, 22(15):4952–4961, 2020.
- [198] S. Uhlenbruck, C. Dellen, S. Möller, S. Lobe, C. L. Tsai, M. Finsterbusch, M. Bram, and O. Guillon. Reactions of garnet-based solid-state lithium electrolytes with water — A depth-resolved study. *Solid State Ionics*, 320(December 2017):259–265, 2018.
- [199] C. H. P. Lupis. *Chemical Thermodynamics of Materials*. p. 4-6, Elsevier Science Publishing Co., Inc., Amsterdam, 1983.
- [200] H. Kopp. III. Investigations of the specific heat of solid bodies. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 155:71–202, 1865.
- [201] L. Qiu and M. A. White. The constituent additivity method to estimate heat capacities of complex inorganic solids. *Journal of Chemical Education*, 78(8):1076, 2001.
- [202] J. Leitner, P. Chuchvalec, D. Sedmidubský, A. Strejc, and P. Abrman. Estimation of heat capacities of solid mixed oxides. *Thermochimica Acta*, 395(1-2):27–46, 2002.

- [203] J. Leitner, P. Voňka, D. Sedmidubský, and P. Svoboda. Application of Neumann–Kopp rule for the estimation of heat capacity of mixed oxides. *Thermochimica Acta*, 497(1-2):7–13, 2010.
- [204] E. A. Il'ina, A. A. Raskovalov, and O. G. Reznitskikh. Thermodynamic properties of solid electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 128(August):68–73, 2019.
- [205] NIST Chemistry WebBook, SRD 69, <https://webbook.nist.gov/chemistry/formser/>, (zuletzt genutzt Dezember 2021).
- [206] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. p. 427 & p. 492, Saunders College Publishing, New York, 1976.
- [207] S.-M. Hwang, J.-P. Wang, and D.-W. Lee. Extraction of Tantalum Powder via the Magnesium Reduction of Tantalum Pentoxide. *Metals*, 9(2):205, 2019.
- [208] F. Tietz, T. Wegener, M. T. Gerhards, M. Giarola, and G. Mariotto. Synthesis and Raman micro-spectroscopy investigation of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Solid State Ionics*, 230(C):77–82, 2013.
- [209] C. Julien. 4-Volt Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries Wet-Chemistry Synthesis, Structure and Electrochemistry. *Ionics*, 6(1-2):30–46, 2000.
- [210] C. M. Julien and M. Massot. Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries III. Lithium manganese oxides. *Materials Science and Engineering: B*, 100(1):69–78, 2003.
- [211] Y. Li, X. Chen, A. Dolocan, Z. Cui, S. Xin, L. Xue, H. Xu, K. Park, and J. B. Goodenough. Garnet Electrolyte with an Ultralow Interfacial Resistance for Li-Metal Batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 140(20):6448–6455, 2018.
- [212] W. M. Robertson. Thermal Etching and Grain-Boundary Grooving Silicon Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 64(1):9–13, 1981.
- [213] L. Kong, I. Karatchevtseva, D. J. Gregg, M. G. Blackford, R. Holmes, and G. Triani. A Novel Chemical Route to Prepare $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Pyrochlore. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(3):935–941, 2013.

- [214] Y. Tong, Y. Wang, Z. Yu, X. Wang, X. Yang, and L. Lu. Preparation and characterization of pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanocrystals by stearic acid method. *Materials Letters*, 62(6-7):889–891, 2008.
- [215] M. A. Subramanian, G. Aravamudan, and G. V. Subba Rao. Oxide pyrochlores — A review. *Progress in Solid State Chemistry*, 15(2):55–143, 1983.
- [216] M. Huang, T. Liu, Y. Deng, H. Geng, Y. Shen, Y. Lin, and C.-W. Nan. Effect of sintering temperature on structure and ionic conductivity of $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12-0.5x}$ ($x=0.5\sim 0.7$) ceramics. *Solid State Ionics*, 204-205:41–45, 2011.
- [217] L. Miara, A. Windmüller, C. L. Tsai, W. D. Richards, Q. Ma, S. Uhlenbruck, O. Guillon, and G. Ceder. About the Compatibility between High Voltage Spinel Cathode Materials and Solid Oxide Electrolytes as a Function of Temperature. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(40):26842–26850, 2016.
- [218] R. Berman. Heat conductivity of non-metallic crystals. *Contemporary Physics*, 14(2):101–117, 1973.
- [219] R. Peierls. Zur kinetischen Theorie der Wärmeleitung in Kristallen. *Annalen der Physik*, 395(8):1055–1101, 1929.
- [220] D. R. Flynn. Thermal Conductivity of Ceramics. In J. B. Jr. Wachtman, editor, *Mechanical and Thermal Properties of Ceramics*, pages 63–113. National Bureau of Standards, Washington D.C., 1968.
- [221] W. D. Kingery. Thermal Conductivity: XII, Temperature Dependence of Conductivity for Single-Phase Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 38(7):251–255, 1955.
- [222] J. E. Ni, E. D. Case, J. S. Sakamoto, E. Rangasamy, and J. B. Wolfenstine. Room temperature elastic moduli and Vickers hardness of hot-pressed LLZO cubic garnet. *Journal of Materials Science*, 47(23):7978–7985, 2012.
- [223] G. J Redhammer, G. Tippelt, A. Portenkirchner, and D. Rettenwander. Aging Behavior of Al- and Ga- Stabilized $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Garnet-Type, Solid-State Electrolyte Based on Powder and Single Crystal X-ray Diffraction. *Crystals*, 11(7):721, 2021.
- [224] D. G. Cahill, S. K. Watson, and R. O. Pohl. Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals. *Physical Review B*, 46(10):6131–6140, 1992.

- [225] D. G. Cahill and R. O. Pohl. Heat flow and lattice vibrations in glasses. *Solid State Communications*, 70(10):927–930, 1989.
- [226] C. Wan, W. Zhang, Y. Wang, Z. Qu, A. Du, R. Wu, and W. Pan. Glass-like thermal conductivity in ytterbium-doped lanthanum zirconate pyrochlore. *Acta Materialia*, 58(18):6166–6172, 2010.
- [227] R. Franz and G. Wiedemann. Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle. *Annalen der Physik und Chemie*, 165(8):497–531, 1853.
- [228] K. K. Lee, A. S. Alexandrov, and W. Y. Liang. Breakdown of the Wiedemann-Franz law in strongly-coupled electron-phonon system, application to the cuprates. *The European Physical Journal B*, 39(4):459–468, 2004.
- [229] K. Nakata, P. Simon, and D. Loss. Wiedemann-Franz law for magnon transport. *Physical Review B*, 92(13):134425, 2015.
- [230] S. Uhlenbruck, B. Büchner, R. Gross, A. Freimuth, A. Maria de Leon Guevara, and A. Revcolevschi. Thermopower and anomalous heat transport in $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$. *Physical Review B*, 57(10):R5571–R5574, 1998.
- [231] F. P. Incropera, D. P. DeWitt, T. L. Bergman, and A. S. Lavine. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2006.
- [232] J. Neises, L. Kühnel, and N. Benson. Computational fluid dynamics simulations of silicon μ -structure formation during excimer laser modification of silicon-nanoparticle layers. *Physica Scripta*, 98(7):075231, 2023.
- [233] E. Olsson and G. Kreiss. A conservative level set method for two phase flow. *Journal of Computational Physics*, 210(1):225–246, 2005.
- [234] CFD Module User’s Guide, COMSOL Multiphysics® v. 5.6, 2020.
- [235] J. U Brackbill, D. B Kothe, and C. Zemach. A continuum method for modeling surface tension. *Journal of Computational Physics*, 100(2):335–354, 1992.
- [236] B. J. Keene. A review of the surface tension of silicon and its binary alloys with reference to Marangoni flow. *Surface and Interface Analysis*, 10(8):367–383, 1987.
- [237] Amahjour Narjisse and Khamlichi Abdellatif. Assessment of RANS turbulence closure models for predicting airflow in neutral ABL over hilly terrain. *International Review of Applied Sciences and Engineering*, 12(3):238–256, jul 2021.

- [238] A. Sarkar and V. M. K. Sastri. Heat transfer during melting in rectangular enclosures—a finite element analysis. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 14(1):83–93, 1992.
- [239] A. Joulin, Z. Younsi, L. Zalewski, S. Lassue, D. R. Rousse, and J.-P. Cavrot. Experimental and numerical investigation of a phase change material: Thermal-energy storage and release. *Applied Energy*, 88(7):2454–2462, 2011.
- [240] P. Biwole, P. Eclache, and F. Kuznik. Improving the Performance of Solar Panels by the Use of Phase-Change Materials. In *Proceedings of the World Renewable Energy Congress – Sweden, 8–13 May, 2011, Linköping, Sweden*, volume 57, pages 2953–2960, 2011.
- [241] F. Samara, D. Groulx, and P. H. Biwole. Natural Convection Driven Melting of Phase Change Material: Comparison of Two Methods. *COMSOL Conference*, pages 1–8, 2012.
- [242] S. Arena, G. Cau, and C. Palomba. CFD Simulation of Melting and Solidification of PCM in Thermal Energy Storage Systems of Different Geometry. *Journal of Physics: Conference Series*, 655(1):012051, 2015.
- [243] H. Sasaki, E. Tokizaki, X. M. Huang, K. Terashima, and S. Kimura. Temperature Dependence of the Viscosity of Molten Silicon Measured by the Oscillating Cup Method. *Japanese Journal of Applied Physics*, 34(Part 1, No. 7A):3432–3436, 1995.
- [244] Material Database, Comsol Multiphysics® v. 5.6.
- [245] H. Jones. The Surface Energy of Solid Metals. *Metal Science Journal*, 5(1):15–18, 1971.
- [246] R. Seemann, S. Herminghaus, and K. Jacobs. Gaining control of pattern formation of dewetting liquid films. *Journal of Physics Condensed Matter*, 13(21):4925–4938, 2001.
- [247] E. Limpert, Werner A. Stahel, and M. Abbt. Log-normal distributions across the sciences: Keys and clues. *BioScience*, 51(5):341–352, 2001.

ANHANG A

A.1 Wärmekapazität Silizium

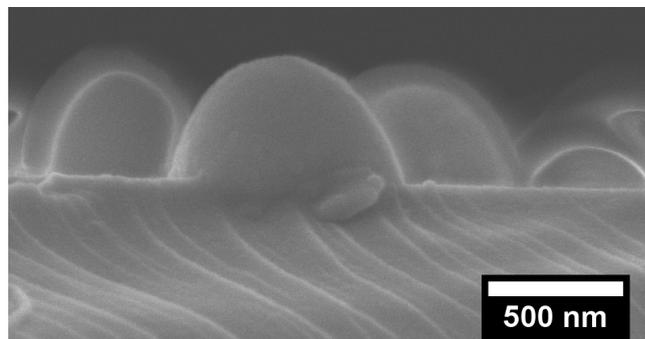
Die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität von kristallinem Si $C_{p,\text{Si}_s}(T)$ wird für den relevanten Temperaturbereich den Messungen von Desai^[125] entnommen (Tab. A.1).

Tab. A.1: Werte der temperaturabhängigen spezifischen Wärmekapazität von kristallinem Silizium nach Desai^[125].

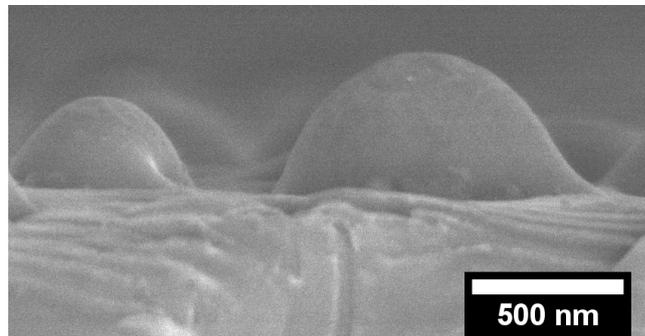
Temperatur / K	Wärmekapazität Si-NP & poly-Si $C_{p,\text{Si}} / \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
300	712,34
400	790,50
500	839,88
600	869,50
700	891,94
800	911,80
900	929,68
1000	946,02
1100	960,94
1200	974,19
1300	986,54
1400	998,58
1500	1010,22
1600	1020,97
1683	1030,10

A.2 Silizium μ -Konen auf unterschiedlichen Substraten

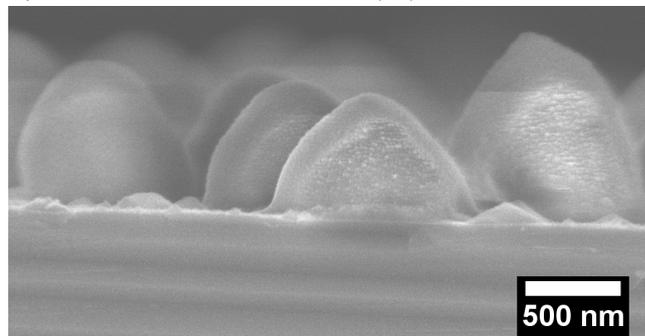
Zur Bestimmung des Nicht-Gleichgewichtskontaktwinkels von geschmolzenem Si, wurden Si-NP auf Substraten mit unterschiedlicher Oberflächenenergie (Glas, Abb. A1a)), Aluminium (Al, Abb. A1b)), Silizium Nitrid (SiN, Abb. A1c)), und Wolfram/Titan (W/Ti) beschichtetes Glas (s. Abb. 6.2 in Kap. 6.2) lasermodifiziert. Der Kontaktwinkel der resultierenden Si μ -Konen wurde anhand von Querschnitts-REM Aufnahmen vermessen.



a) Si μ -Konen auf Glas



b) Si μ -Konen auf Aluminium (Al)



c) Si μ -Konen auf Silizium-Nitrid (SiN)

Abb. A1: REM-Querschnittsaufnahmen der Si μ -Konen nach einem Laserscan mit $2,08 \text{ J cm}^{-2}$ auf den Substraten **a)** Glas, **b)** Aluminium (Al) und **c)** Silizium-Nitrid (SiN).

A.3 CFD Simulation für Laserenergiedichten $0,83$ & $2,08 \text{ J cm}^{-2}$

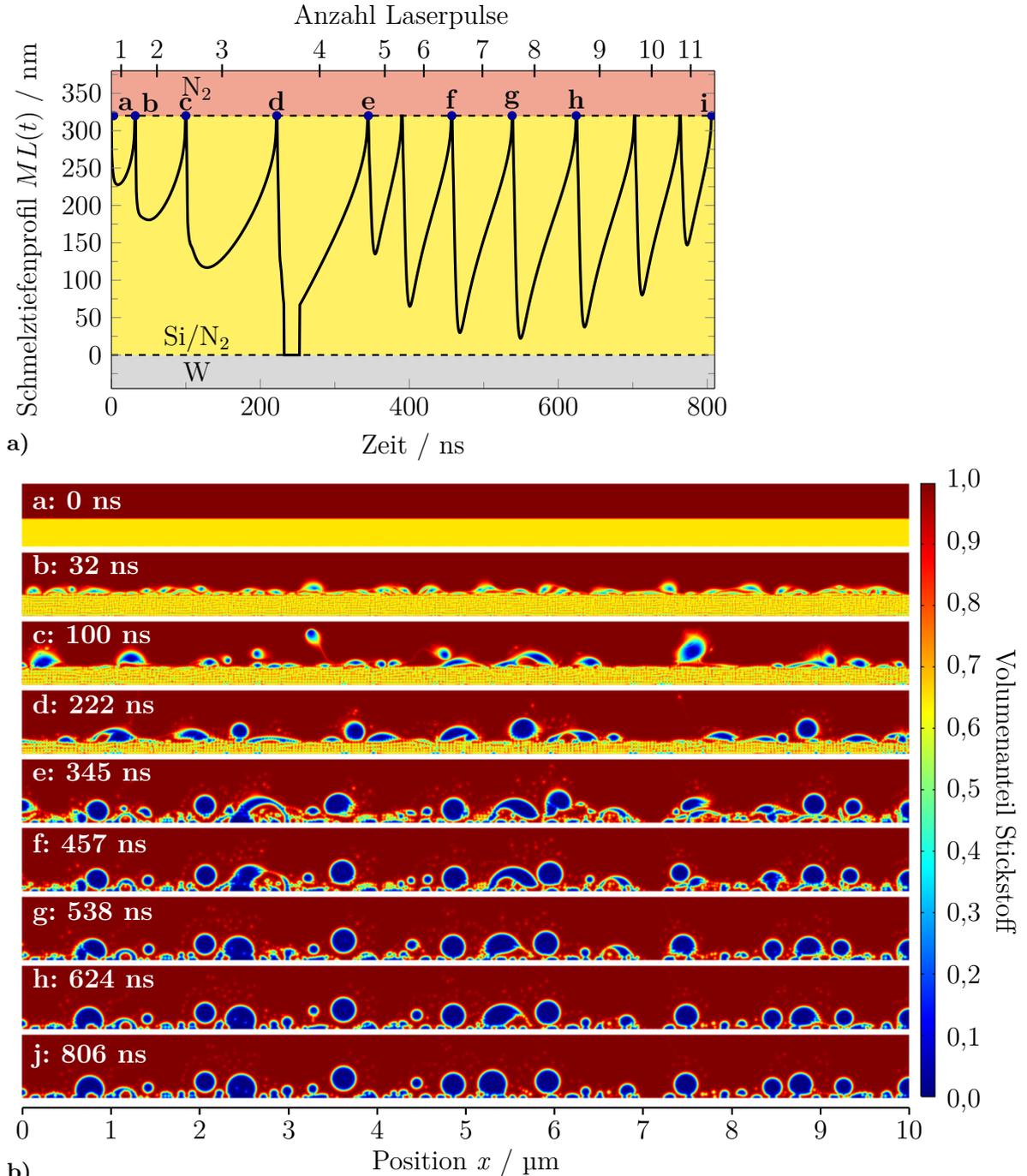
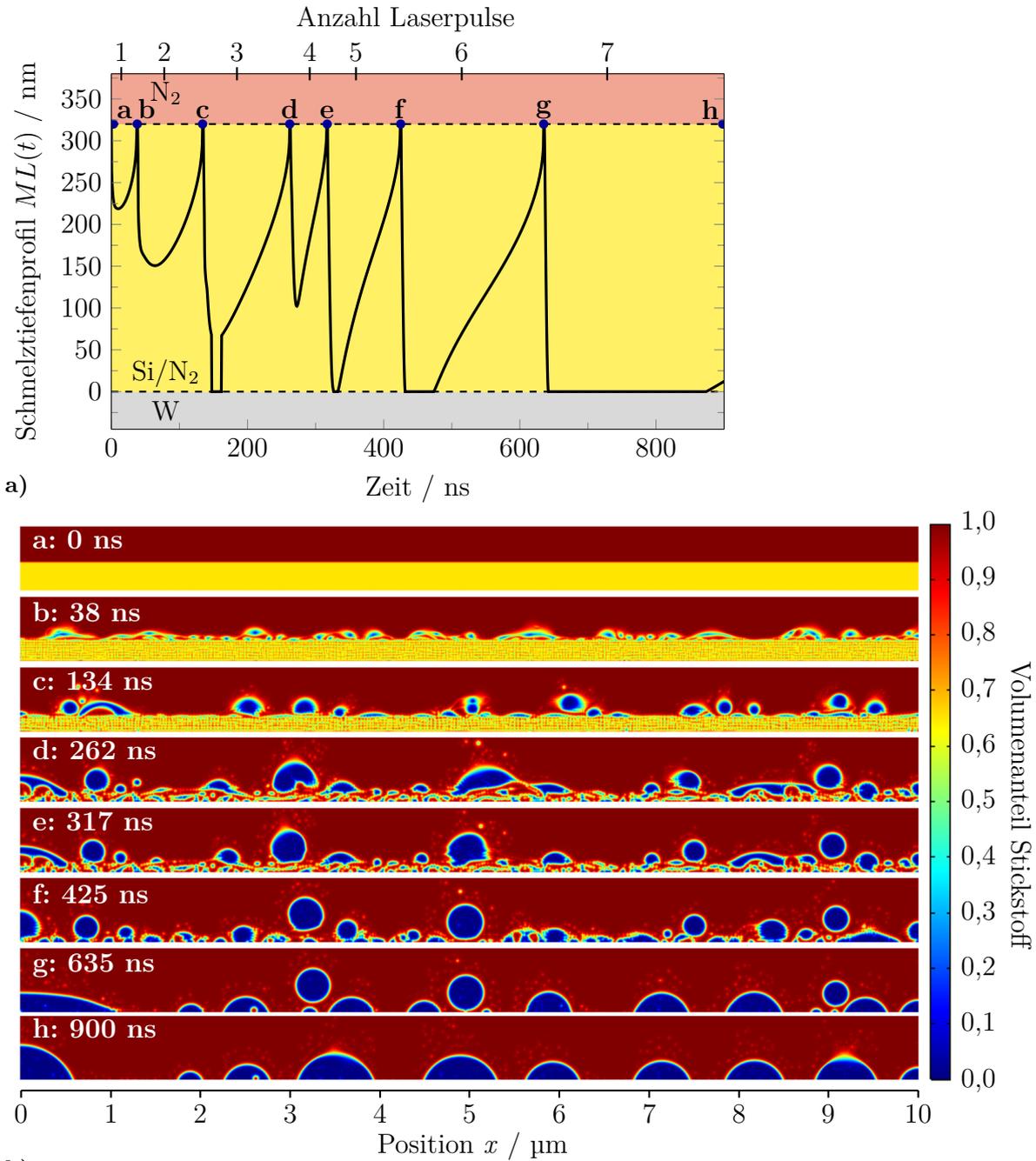


Abb. A2: a) Zeitabhängiges Schmelztiefenprofil $ML(t)$ aus der Temperatursimulation für 11 Pulse des Laserscans ($0,83 \text{ J cm}^{-2}$) einer 320 nm dicken Si-NP Schicht. b) Ergebnisse der CFD Simulation als Volumenanteil von Stickstoff, für a: 0 ns (Beginn), b: 32 ns (nach Puls 1), c: 100 ns (nach Puls 2), d: 222 ns (nach Puls 3), e: 345 ns (nach Puls 4), f: 457 ns (nach Puls 6), g: 538 ns (nach Puls 7), h: 624 ns (nach Puls 8), i: 806 ns (nach Puls 11).



b)

Abb. A3: a) Zeitabhängiges Schmelztiefenprofil $ML(t)$ aus der Temperatursimulation für 7 Pulse des Laserscans ($2,08 \text{ J cm}^{-2}$) einer 320 nm dicken Si-NP Schicht. Der Abstand zwischen den Schmelzintervallen ist manuell auf 1 ns gekürzt. b) Ergebnis der entsprechenden CFD Simulation, dargestellt als Volumenanteil von Stickstoff. Gezeigt sind die Zeiten **a**: 0 ns (Beginn), **b**: 38 ns (nach Puls 1), **c**: 134 ns (nach Puls 2), **d**: 262 ns (nach Puls 3), **e**: 317 ns (nach Puls 4), **f**: 425 ns (nach Puls 5), **g**: 635 ns (nach Puls 6), **h**: 900 ns (nach Puls 7).

A.4 Konengrößenverteilung

Im folgenden sind die REM-Draufsichtsaufnahmen der Si μ -Konen nach einem Laserscan mit unterschiedlichen Laserenergiedichten und die dazugehörige Durchmesserverteilungen, gefittet mit einer Log-Normalverteilung (Gl. 4.1), gezeigt. Angegeben sind der geometrisch mittlere Konendurchmesser D_g , die Standardabweichung STD und die geometrische Standardabweichung σ_g .

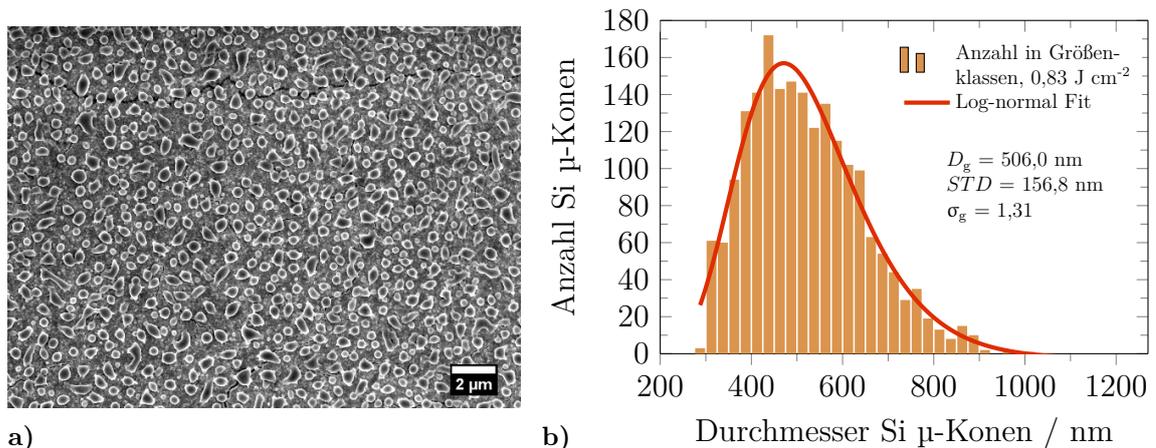


Abb. A4: a) REM-Draufsicht der Si μ -Konen nach einem Laserscan mit $0,83 \text{ J cm}^{-2}$ und b) die dazugehörige Durchmesserverteilung der Si μ -Konen.

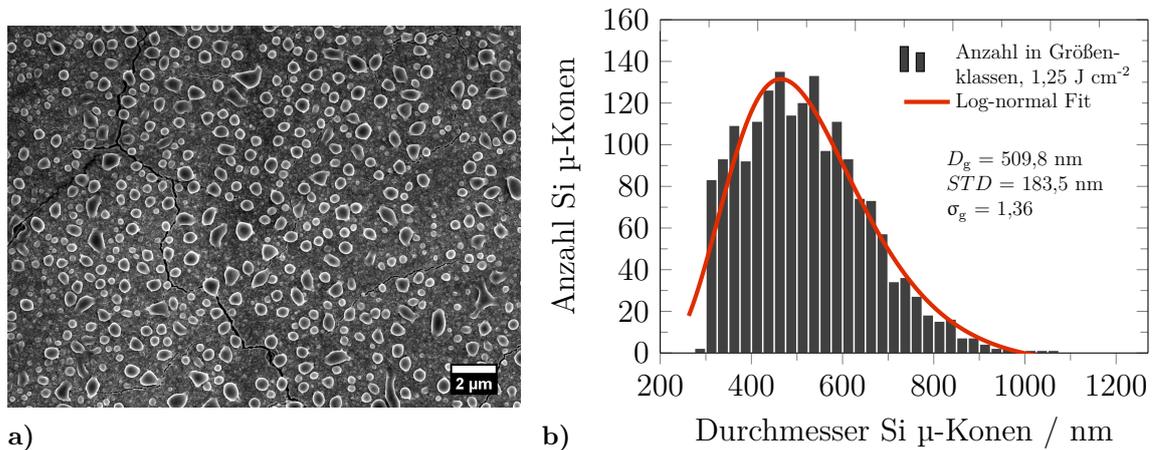
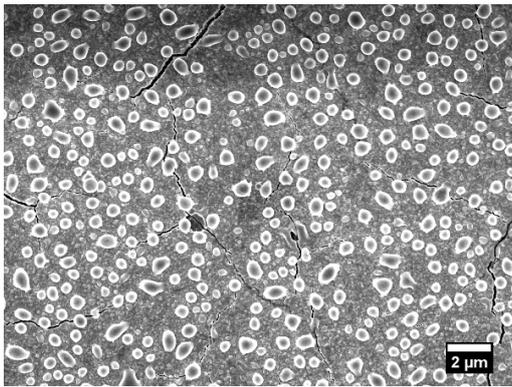
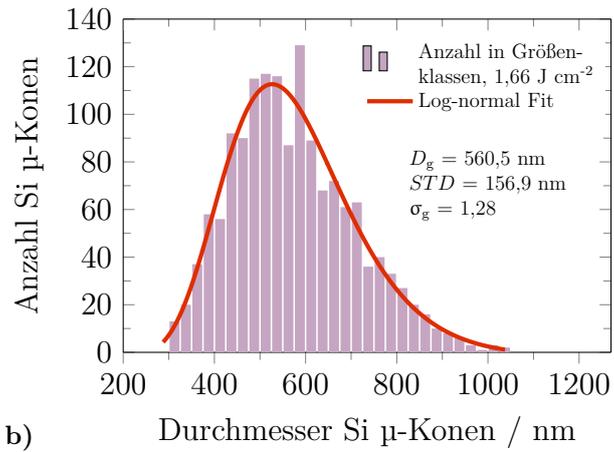


Abb. A5: a) REM-Draufsicht der Si μ -Konen nach einem Laserscan mit $1,25 \text{ J cm}^{-2}$ und b) die dazugehörige Durchmesserverteilung der Si μ -Konen.

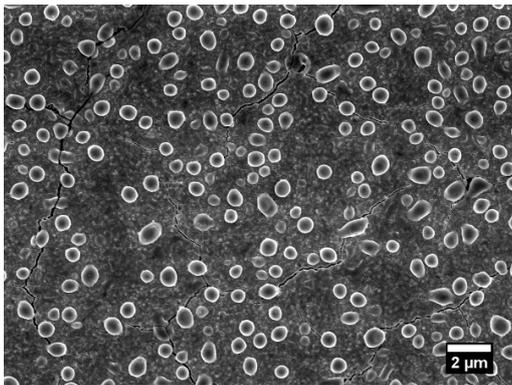


a)

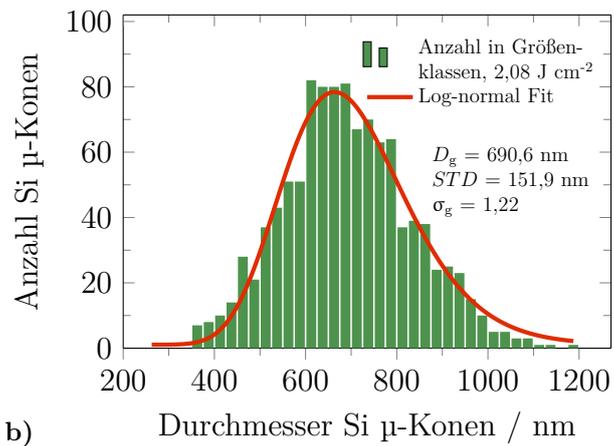


b)

Abb. A6: a) REM-Draufsicht der Si μ -Konen nach einem Laserscan mit $1,66 \text{ J cm}^{-2}$ und b) die dazugehörige Durchmesser-Verteilung der Si μ -Konen.



a)



b)

Abb. A7: a) REM-Draufsicht der Si μ -Konen nach einem Laserscan mit $2,08 \text{ J cm}^{-2}$ und b) die dazugehörige Durchmesser-Verteilung der Si μ -Konen.

A.5 Matlab Code zur Ansteuerung der Temperatursimulation in COMSOL und Auswertung

A.5.1 Simulation: Silizium-Nanopartikel auf metallisierten Substraten

```
1 %% Simulation Si-NP auf W/Ti/Glas
2 clc
3 clear all
4
5 % Comsol Routinen laden
6 import com.comsol.model.*
7 import com.comsol.model.util.*
8
9 % Startparameter des Laser definieren
10 ortStart = 11.16; % Ort für ersten Laserpuls, in  $\mu\text{m}$ 
11 ortEnde = 39.06; % Ort für letzten Laserpuls, in  $\mu\text{m}$ 
12 ortStep = 3.1; % Schrittweite zw Pulsen bei 50 Hz, in  $\mu\text{m}$ 
13 Ep = 3; % Laserpulsenergie in mJ
14 alpha = 1/(67E-9); % Absorptionskoeffizient in  $\text{m}^{-1}$ 
15 penetration_depth = 1/(alpha*1E-9); % Eindringtiefe
    Laser in nm
16
17 % Startparameter der Geometrie definieren
18 NP_init = 1; % Erster Gitterpunkt (GP) in Si-NP Schicht
19 NP_init_max = 3200; % Letzter GP in Si-NP Schicht
20 NP_init_no = NP_init_max - NP_init + 1; % Anzahl der GP
    in Si-NP Schicht
21 NP_init_max_select = NP_init_max; % Anfänglich letzter
    GP in Si-NP Schicht
22
23 c_Si_poly_init = 0; % Erster GP in poly-Si-Schicht
24 c_Si_poly_init_max = 0; % Letzter GP in poly-Si-Schicht
25 c_Si_poly_init_no = c_Si_poly_init_max - c_Si_poly_init
    +1; % Anzahl GP in poly-Si-Schicht
26
```

```

27 W_init = NP_init_max + 1; % Erster GP im Wolfram (W)
28 W_init_no = 120/0.1; % Anzahl GP W bei Dicke 120 nm mit
    0.1 nm Punktabstand im Gitter
29 W_init_max = W_init + W_init_no - 1; % Letzter GP im W
30
31 Ti_init = W_init_max + 1; % Erster GP im Titan (Ti)
32 Ti_init_no = 1000/1; % Anzahl GP Ti bei Dicke 1000 nm
    mit 1 nm Punktabstand im Gitter
33 Ti_init_max = Ti_init + Ti_init_no - 1; % Letzter GP im
    Ti
34 Ti_nm = 1000; % Dicke Ti in nm
35
36 Glas_init = Ti_init_max + 1; % Erster GP im Glas
37 Glas_init_no = 1000; % Anzahl GP Glas bei Dicke 1000 nm
    mit 1 nm Punktabstand im Gitter
38 Glas_init_max = Glas_init + Glas_init_no - 1; % Letzter
    GP im Titan
39 Glas_init_max_Select = Glas_init_max; % Anfänglich
    letzter GP im Glas
40
41 Gesamt_Dicke_nm = NP_init_no*0.1 + W_init_no*0.1 +
    Ti_init_no*1 + Glas_init_no*1; % Gesamtdicke der
    Probe in nm
42
43 %% Initiierung der Tabellen in denen die
    Simulationsergebnisse gespeichert werden
44 molten = 0;
45 molten_c_Si = c_Si_poly_init_max;
46 molten_new = 0;
47 ort = 0;
48
49 temperature = table(NaN(1), NaN(1), cell(1,1), cell(1,1),
    cell(1,1), 'variableNames' , {'Laserenergie_mJ', 'Ort_m'
    , 'Temperatur_K', 'xKoordinate_GP', 'Zeit_s'});
50

```

```

51 molten_array = table(0,ortStep, ort,0, molten,
    molten_new, molten_c_Si, NP_init, NP_init_max,
    c_Si_poly_init, c_Si_poly_init_max,...
52     W_init, W_init_max, Ti_init, Ti_init_max,Ti_nm,
        Glas_init, Glas_init_max,penetration_depth,...
53     'variableNames' ,{'Laserenergie_mJ','
        Schrittweite_Laser_mu','Ort_m','
        Lokale_Energiedichte_Jcm2', 'Schmelztiefe_GP','
        Neue_Schmelztiefe_GP','
        Dicke_cSi_poly_nachKompaktion_GP',...
54     'Beginn_NP', 'Ende_NP','Beginn_cSi_poly', '
        Ende_cSi_poly','Beginn_W', 'Ende_W','Beginn_Ti',
        'Ende_Ti','Dicke_Ti_nm','Beginn_Glas', 'Ende_Glas
        ','Penetration_depth_Laser_nm'});
55
56 for j = ortStart:ortStep:ortEnde % Durchlaufen der
    einzelnen Laserschritte
57
58 ort=j*1e-6; %Ort in  $\mu\text{m}$  übergeben
59
60 % Berechnung des räumlichen Laserprofils
61 A1      = 0.634; % Relative Fläche unter Hauptpeak
62 A2      = 0.366; % Relative Fläche unter Nebenpeak
63 sigma_1 = 18.97; % Breite Hauptpeak
64 sigma_2 = 25.65; % Breite Nebenpeak
65 xc1     = 35.75; % Position Hauptpeak
66 xc2     = 70.55; % Position Nebenpeak
67 Lt_norm = 1.46E8; % Maximum Zeitliches Laserprofil
68 Laser_breite = 0.01; % Breite des Linienprofils in m
69 FWHM_Gauss = 24.05E-4; % FWHM des Hauptpeaks in cm
70
71 Ls_norm = ((A1/(sqrt(pi/2)*sigma_1))*exp(-2*((j-xc1)/(
    sigma_1)).^2) + (A2/(sqrt(pi/2)*sigma_2))*exp(-2*((j-
    xc2)/(sigma_2)).^2)); % Laserintensität am Ort j in
    1/ $\mu\text{m}$ 

```

```

72 Ls_max = ((A1/(sqrt(pi/2)*sigma_1))*exp(-2*((xc1-xc1)/(
    sigma_1)).^2) + (A2/(sqrt(pi/2)*sigma_2))*exp(-2*((
    xc1-xc2)/(sigma_2)).^2)); % Maximale Laserintensität
    in 1/μm
73 I_loc = (Ls_norm * Lt_norm * Ep) / (Laser_breite*1E6) %
    Lokale Laserintensität in W/μm^2
74 Energie_Dichte = (I_loc)/(FWHM_Gauss*Ls_max*Lt_norm)*1E4
    ; % Lokale Laserenergiedichte in J/cm^2
75
76 % Laden des Comsol Modells
77 model = mphload('Pfad\dateiname.mph'); % Speicherpfad
    und Dateinamens der COMSOL Simulationsdatei
78 cd('Pfad');% Eingabe Speicherpfad
79
80 % Zeit Start/Zeitschrittweite/Ende
81 model.sol('sol1').feature('t1').set('control','time');
82 model.study('std1').feature('time').set('tlist','range(1
    e-15,0.5e-9,15e-9)'); % Eingabe Startzeit,
    Zeitschritt der Ergebnissausgabe, Endzeit
83 times = (1e-15:0.5e-9:15e-9); % Variable für Startzeit,
    Zeitschritt der Ergebnissausgabe, Endzeit
84
85 % Position setzten
86 model.param.remove('ort');
87 model.param.set('ort', [num2str(ort) ' [m]']);
88
89 % Energie setzen
90 model.param.remove('Ep');
91 model.param.set('Ep', [num2str(Ep) ' [mJ]']);
92
93 % Max Schrittweite BDF Solver
94 model.sol('sol1').feature('t1').set('maxstepbdf', '6e-11
    ');
95 ModelUtil.showProgress(true);
96
97

```

```

98 % Statusausgaben
99 fprintf('\nSimulation des Orts:')
100 fprintf(num2str(j))
101 fprintf('\n')
102 % Gitterpunkte für Materialien bestimmen
103 NP = linspace(NP_init, NP_init_max, NP_init_no); % Bereich
      der Si-NP Schicht
104 Si_poly = linspace(c_Si_poly_init, c_Si_poly_init_max,
      c_Si_poly_init_no); % Bereich von poly-Si
105 W = linspace(W_init, W_init_max, W_init_no); % Bereich von
      Wolfram
106 Ti = linspace(Ti_init, Ti_init_max, Ti_init_no); % Bereich
      von Titan
107 Glas=linspace(Glas_init, Glas_init_max, Glas_init_no); %
      Bereich von Glas
108
109 % Materialien in COMSOL zuweisen
110 model.material('mat1').selection.set(NP); % Si-NP ist
      mat1 in Simulationsdatei
111 model.material('mat10').selection.set(Si_poly); % poly-
      Si ist mat10 in Simulationsdatei
112 model.material('mat7').selection.set(Glas); % Glas ist
      mat7 in Simulationsdatei
113 model.material('mat8').selection.set(W); % Wolfram ist
      mat8 in Simulationsdatei
114 model.material('mat9').selection.set(Ti); % Titan ist
      mat9 in Simulationsdatei
115
116 % Materialparameter setzen
117 if c_Si_poly_init == 0 % Si-NP noch nicht aufgeschmolzen
118     % Reflektivität der Oberfläche
119     model.param.remove('R_fest');
120     model.param.set('R_fest', 0.204); % Reflektivität
      von Si-NP aus UV-Vis Messung
121 end
122

```

```

123 if c_Si_poly_init > 0 % Oberfläche besteht aus poly-Si
124     % Reflektivität der Oberfläche
125     if NP_init_max == 0 % Si-NP vollständig
126         aufgeschmolzen
127         model.param.remove('R_fest');
128         model.param.set('R_fest', 0.370); % Reflektivität
129             t von Si  $\mu$ -Konen auf Ti/W aus UV-Vis Messung
130     else
131         model.param.remove('R_fest');
132         model.param.set('R_fest', 0.266); % Reflektivität
133             t von teilweise aufgeschmolzenem poly-Si aus
134             UV-Vis Messung
135     end
136 end
137
138 %% Ausführen der Simulation
139 model.sol('sol1').runAll; % Simulation wird gestartet
140 % Speichern der Simulation
141 name = 'Name'; % Eingabe Speichernname Simulationsdatei
142 Ort=num2str(j);
143 endung='.mph';
144 energie = num2str(Ep);
145 Modelname0= [name num2str(penetration_depth) 'nm_'
146             energie 'mJ' '_Ort_' Ort endung];
147 coord = (0:0.1:Gesamt_Dicke_nm); % Eingabe der
148             Ausgabekoordinaten für Temperatur in nm
149 ModelUtil.setServerBusyHandler(ServerBusyHandler(5000))
150             % Warte 5000 ms bis Lizenzserver wieder frei ist
151 data=mphinterp(model,'T','coord',coord); % Interpolation
152             der Temperatur an Ausgabekoordinaten
153 mphsave(model,Modelname0); % Speichern des Modells
154
155 %% Speichern der Temperaturdaten in Tabelle
156 temperature_new = table(Ep*1E3, ort,{data},{coord},{
157             times},'variableNames', {'Laserenergie_mJ', 'Ort_m', '
158             Temperatur_K', 'xKoordinate_GP', 'Zeit_s'});

```

```

149 temperature = [temperature ; temperature_new]; %
      Schreibt jeden neuen Ort j in neue Tabellenzeile
150 clear temperature_new
151 temperature(1,:) = []; % Löscht erste Zeile mit NaN aus
      Table "temperature"
152
153 %% Beginn der Auswertung
154 % Bestimmungen der Schmelztiefe
155 for y = 1 : NP_init_max_select
156     melt_Si = data(:,y) > 1683; % 1683 K ist
      Schmelzpunkt von Si
157     molten_GP(:,y) = any(melt_Si);
158 end
159 molten_GP_all = find(molten_GP > 0); % finde alle
      Elemente größer 0
160 if isempty(molten_GP_all) == 1 % nichts aufgeschmolzen
161     first_molten_GP = 0;
162     last_molten_GP = 0;
163 else
164     first_molten_GP = molten_GP_all(1);
165     last_molten_GP = molten_GP_all(end);
166 end
167 molten = length(molten_GP_all); % Schmelztiefe in nm
168
169 molten_new = molten(1) - molten_c_Si; % neue
      Schmelztiefe im Vergleich zum vorherigen Puls
170 if molten_new < 0
171     molten_new = 0; % neue Schmelztiefe kann nicht
      negativ sein
172 end
173 fprintf(['\nSchmelztiefe: ' num2str(molten, '%.0f') ' nm\n
      '])
174
175
176 % Überprüfung ob Schmelze größer geworden ist. Falls ja
      Neuberechnung der Geometrie

```

```

177 if molten_new > 0
178     molten_c_Si = molten_new + molten_c_Si; % GP für
        Bereich mit poly-Si im nächsten Schritt
179     if last_molten_GP > NP_init_max_select-670 % Si-NP
        Schicht vollständig aufgeschmolzen (Bis 67 nm vor
        Grenzfläche (Durchmessers der SiNP))
180         molten_c_Si = NP_init_max_select;
181         fprintf('Substrat berührt \n')
182
183         %Neuzuordnung der Geometrie
184         c_Si_poly_init = 1;
185         c_Si_poly_init_max = molten_c_Si;
186         c_Si_poly_init_no = c_Si_poly_init_max;
187
188         NP_init = 0; %Keine Si-NP mehr vorhanden
189         NP_init_max = 0;
190         NP_init_no = 0;
191
192         W_init = c_Si_poly_init_max+1;
193         W_init_max = W_init_max;
194         W_init_no = -W_init+W_init_max + 1;
195
196         Ti_init = W_init_max + 1;
197         Ti_init_max = Ti_init_max,
198         Ti_init_no = -Ti_init+Ti_init_max + 1;
199
200         Glas_init = Ti_init_max + 1;
201         Glas_init_max = Glas_init_max_Select,
202         Glas_init_no = Glas_init_max-Glas_init+1;
203
204     else % Si-NP Schicht nur zum Teil aufgeschmolzen
205
206         c_Si_poly_init = first_molten_GP;
207         c_Si_poly_init_max = last_molten_GP;
208         c_Si_poly_init_no = c_Si_poly_init_max -
            c_Si_poly_init+1;

```

```

209
210     NP_init = c_Si_poly_init_max + 1;
211     NP_init_max = NP_init_max;
212     NP_init_no = -NP_init + NP_init_max + 1;
213
214     W_init=NP_init_max+1;
215     W_init_max=W_init_max;
216     W_init_no=-W_init+W_init_max+1;
217
218     Ti_init=W_init_max+1;
219     Ti_init_max=Ti_init_max;
220     Ti_init_no=-Ti_init+Ti_init_max+1;
221
222     Glas_init=Ti_init_max+1;
223     Glas_init_max=Glas_init_max_Select;
224     Glas_init_no= Glas_init_max-Glas_init+1;
225     end
226 else % Schmelze ist nicht tiefer geworden
227     molten_c_Si = molten_c_Si; % Max Schmelztiefe bleibt
        gleich zu vorher
228 end
229 %% Speichern der Geometriedaten in Tabelle
230 molten_array_new = table(Ep,ortStep, ort,Energie_Dichte,
        molten, molten_new, molten_c_Si, NP_init, NP_init_max
        , c_Si_poly_init, c_Si_poly_init_max,...
231     W_init, W_init_max, Ti_init, Ti_init_max,Ti_nm,
        Glas_init, Glas_init_max,penetration_depth,...
232     'variableNames' ,{'Laserenergie_mJ','
        Schrittweite_Laser_mu','Ort_m','
        Lokale_Energiedichte_Jcm2', 'Schmelztiefe_GP','
        Neue_Schmelztiefe_GP','
        Dicke_cSi_poly_nachKompaktion_GP'...
233     'Beginn_NP', 'Ende_NP','Beginn_cSi_poly', '
        Ende_cSi_poly','Beginn_W', 'Ende_W','Beginn_Ti',
        'Ende_Ti','Dicke_Ti_nm','Beginn_Glas', 'Ende_Glas
        ','Penetration_depth_Laser_nm'});

```

```

234 molten_array = [molten_array ; molten_array_new]; %
      Schreibt jeden neuen Ort j in neue Tabellenzeile
235 clear molten_array_new
236
237 %Plottet zeitlichen Temperaturverlauf in Contour-Plot
238 [~, pos] = min(abs(temperature.Ort_m-j)); % Bestimmt
      Position von j in Temperatur-Tabelle
239 ContourPlot_Funktion(temperature, pos, Modelname0,
      molten_array, Ep*1E3)
240 end
241 %% Speichern der Ergebnisse aller Laserpulse in .mat
      Datei
242 clearvars -except temperature Ep_all m2_opts m2
      molten_array molten_c_Si_array differenz_array
      Modelname0 max_temperature ort_max_temp m3 m2 m1 Ep
      Energies ort tstart_all tstart_loop
243 n=1;
244 while n < 10
245     find_mJ_modelname = strfind(Modelname0, 'mJ');
246     if exist(strcat('Results_', Modelname0(1:
      find_mJ_modelname+1), '_', num2str(n), '.mat')) ==
      2 % Überprüft ob eine Datei mit diesem Name
      bereits vorhanden (verhindert Überschreiben von
      Datein)
247         n = n+1;
248     else
249         save(strcat('Results_', Modelname0(1:
      find_mJ_modelname+1), '_', num2str(n), '.mat'
      ), '-v7.3')
250         break
251     end
252 end

```

A.5.2 Simulation: Silizium-Nanopartikel auf Lithium-Lanthan-Zirkonat

```
1 %% Simulation Si-NP auf LLZO
2 clc
3 clear all
4 % Comsol Routinen laden
5 import com.comsol.model.*
6 import com.comsol.model.util.*
7 % Startparameter des Laser definieren
8 ortStart = 11.16; % Ort für ersten Laserpuls, in  $\mu\text{m}$ 
9 ortEnde = 39.06; % Ort für letzten Laserpuls, in  $\mu\text{m}$ 
10 ortStep = 3.1; %Schrittweite zw. Pulsen bei 50 Hz, in  $\mu\text{m}$ 
11 Ep = 3; % Laserpulsenergie in mJ
12 alpha = 1/(67E-9); % Absorptionskoeffizient in  $\text{m}^{-1}$ 
13 penetration_depth = 1/(alpha*1E-9); % Eindringtiefe
    Laser in Si-NP Schicht, in nm
14 % Startparameter der Geometrie definieren
15 NP_init = 1; % Erster GP in Si-NP Schicht
16 NP_init_max = 7700; % Letzter GP in Si-NP Schicht (500
    nm mit 0,1 nm Gitterabstand und 2,7  $\mu\text{m}$  mit 1 nm
    Gitterabstand)
17 NP_init_no = NP_init_max - NP_init + 1; % Anzahl der GP
    in Si-NP Schicht
18 NP_init_max_select = NP_init_max; % Anfängliche letzter
    der GP in Si-NP Schicht
19
20 c_Si_poly_init = 0; % Erster GP in poly-Si-Schicht
21 c_Si_poly_init_max = 0; % Letzter GP in poly-Si-Schicht
22 c_Si_poly_init_no = c_Si_poly_init_max - c_Si_poly_init
    + 1; %Anzahl der GP in poly-Si-Schicht
23
24 LLZ_init = NP_init_max + 1; % Erster GP im LLZO
25 LLZ_init_max = 8700; % Letzter GP im LLZO (Dicke 2  $\mu\text{m}$ 
    mit 2 nm Punktabstand im Gitter)
26 LLZ_init_max_Select = LLZ_init_max; % Anfängliche
    letzter der GP in LLZO
```

```

27 LLZ_init_no = LLZ_init_max - LLZ_init + 1; % Anzahl GP
    LLZO
28
29 Dicke_SiNP_nm = 500 + (NP_init_max - 500/0.1) * 1; %
    Gesamtdicke der Si-NP Schicht in nm (500 nm mit 0,1
    nm Gitterabstand und 2,7 µm mit 1 nm Gitterabstand)
30 Gesamt_Dicke_nm = Dicke_SiNP_nm + LLZ_init_no * 2; %
    Gesamtdicke der Probe in nm
31
32 % Initiierung der Tabellen in denen die
    Simulationsergebnisse gespeichert werden
33 molten = 0;
34 molten_c_Si = c_Si_poly_init_max;
35 molten_new = 0;
36 ort = 0;
37
38 temperature = table(NaN(1), NaN(1), cell(1,1), cell(1,1),
    cell(1,1), 'variableNames', {'Laserenergie_mJ', 'Ort_m',
    , 'Temperatur_K', 'xKoordinate_GP', 'Zeit_s'});
39
40 molten_array = table(0, ortStep, ort, 0, molten_GP,
    molten_nm, molten_new, molten_c_Si, NP_init,
    NP_init_max, c_Si_poly_init, c_Si_poly_init_max,
    LLZ_init, LLZ_init_max, penetration_depth, ...
41 'variableNames', {'Laserenergie_mJ', '
    Schrittweite_Laser_mu', 'Ort_m', '
    Lokale_Energiedichte_Jcm2', 'Schmelztiefe_GP', '
    Schmelztiefe_nm', 'Neue_Schmelztiefe_GP', '
    Dicke_cSi_poly_GP'...
42 'Beginn_NP', 'Ende_NP', 'Beginn_cSi_poly', 'Ende_cSi_poly
    ', 'Beginn_LLZO', 'Ende_LLZO', '
    Penetration_depth_Laser_nm'});
43
44 for j = ortStart:ortStep:ortEnde % Durchlaufen der
    einzelnen Laserschritte
45

```

```

46 ort=j*1e-6; % Ort in  $\mu\text{m}$  übergeben
47
48 % Berechnung des räumlichen Laserprofils
49 A1      = 0.634; % Relative Fläche unter Hauptpeak
50 A2      = 0.366; % Relative Fläche unter Nebenpeak
51 sigma_1 = 18.97; % Breite Hauptpeak
52 sigma_2 = 25.65; % Breite Nebenpeak
53 xc1     = 35.75; % Position Hauptpeak
54 xc2     = 70.55; % Position Nebenpeak
55 Lt_norm = 1.46E8; % Maximum Zeitliches Laserprofil
56 Laser_breite = 0.01; % Breite des Linienprofils (1 cm)
    in m
57 FWHM_Gauss = 24.05E-4; % FWHM des Hauptpeaks in cm
58
59 Ls_norm = ((A1/(sqrt(pi/2)*sigma_1))*exp(-2*((j-xc1)/(
    sigma_1)).^2) + (A2/(sqrt(pi/2)*sigma_2))*exp(-2*((j-
    xc2)/(sigma_2)).^2)); % Laserintensität am Ort j
    in  $1/\mu\text{m}$ 
60 Ls_max = ((A1/(sqrt(pi/2)*sigma_1))*exp(-2*((xc1-xc1)/(
    sigma_1)).^2) + (A2/(sqrt(pi/2)*sigma_2))*exp(-2*((
    xc1-xc2)/(sigma_2)).^2)); % Maximale Laserintensität
    in  $1/\mu\text{m}$ 
61 I_loc = (Ls_norm * Lt_norm * Ep) / (Laser_breite*1E6); %
    Lokale Laserintensität in  $\text{W}/\mu\text{m}^2$ 
62 Energie_Dichte = (I_loc)/(FWHM_Gauss*Ls_max*Lt_norm)*1E4
    ; % Lokale Laserenergiedichte in  $\text{J}/\text{cm}^2$ 
63
64 % Laden des Comsol Modells
65 model = mphload('Pfad\dateiname.mph'); % Eingabe des
    Speicherpfads und Dateinamens der COMSOL
    Simulationsdatei
66 cd('Pfad'); % Eingabe Speicherpfad
67
68 % Zeit Start/Zeitschrittweite/Ende
69 model.sol('sol1').feature('t1').set('control', 'time');
70 if (j < 12) % Für j < 12 wird Simulationslänge reduziert

```

```
71     model.study('std1').feature('time').set('tlist', '
        range(1e-15,1e-9,300e-9)'); % Eingabe Startzeit,
        Zeitschritt der Ergebnissausgabe, Endzeit
72     times = (1e-15:1e-9:300e-9); % Variable für
        Startzeit, Zeitschritt der Ergebnissausgabe,
        Endzeit
73 end
74 if (j > 12)
75     model.study('std1').feature('time').set('tlist', '
        range(1e-15,1e-9,3000e-9)');
76     times = (1e-15:1e-9:3000e-9);
77 end
78 % Position setzten
79 model.param.remove('ort');
80 model.param.set('ort', [num2str(ort) '[m]']);
81
82 % Energie setzen
83 model.param.remove('Ep');
84 model.param.set('Ep', [num2str(Ep) '[mJ]']);
85
86 % Max Schrittweite BDF Solver
87 model.sol('sol1').feature('t1').set('maxstepbdf', '6e-11
        ');
88 ModelUtil.showProgress(true);
89
90 % Statusausgaben
91 fprintf('\nSimulation des Orts:')
92 fprintf(num2str(j))
93 fprintf('\n')
94
95 % GP für Materialien bestimmen
96 NP = linspace(NP_init, NP_init_max, NP_init_no); % Bereich
        der Si-NP Schicht
97 Si_poly = linspace(c_Si_poly_init, c_Si_poly_init_max,
        c_Si_poly_init_no); % Bereich von poly-Si
98 LLZ = linspace(LLZ_init, LLZ_init_max, LLZ_init_no); %
```

```

    Bereich von LLZO
99
100 % Materialien in COMSOL zuweisen
101 model.material('mat1').selection.set(NP); % Si-NP ist
    mat1 in Simulationsdatei
102 model.material('mat10').selection.set(Si_poly); % poly-
    Si ist mat10 in Simulationsdatei
103 model.material('mat11').selection.set(LLZ); % LLZO ist
    mat7 in Simulationsdatei
104
105 % Materialparameter setzen
106 if c_Si_poly_init == 0 % Si-NP noch nicht aufgeschmolzen
107     % Reflektivität der Oberfläche
108     model.param.remove('R_fest');
109     model.param.set('R_fest', 0.204); % Reflektivität
    von Si-NP aus UV-Vis Messung
110 end
111
112 if c_Si_poly_init > 0 % Oberfläche besteht aus poly-Si
113     % Reflektivität der Oberfläche
114     if NP_init_max == 0 % Si-NP vollständig
    aufgeschmolzen
115         model.param.remove('R_fest');
116         model.param.set('R_fest', 0.370); % Reflektivität
    t von Si  $\mu$ -Konen auf Ti/W aus UV-Vis Messung
117     else
118         model.param.remove('R_fest');
119         model.param.set('R_fest', 0.266); % Reflektivität
    t von teilweise aufgeschmolzenem poly-Si aus
    UV-Vis Messung
120     end
121 end
122
123 %% Ausführen der Simulation
124 model.sol('sol1').runAll; % Simulation wird gestartet
125

```

```

126 %% Speichern der Simulation
127 name = 'Name'; % Eingabe Speichername Simulationsdatei
128 Ort=num2str(j);
129 endung='.mph';
130 energie = num2str(Ep);
131 Modelname0= [name num2str(penetration_depth) 'nm_'
               energie 'mJ' '_Ort_' Ort endung];
132
133 coord = (0:1:Gesamt_Dicke_nm); % Eingabe der
               Ausgabekoordinaten für Temperatur in nm
134
135 ModelUtil.setServerBusyHandler(ServerBusyHandler(5000))
               % Warte 5000 ms bis der Lizenzserver wieder frei ist
136 data=mphinterp(model, 'T', 'coord', coord); % Interpolation
               der Temperatur an Ausgabekoordinaten
137
138 mphsave(model, Modelname0); % Speichern des Modells als .
               mph Datei
139
140 %% Speichern der Temperaturdaten in Tabelle
141 temperature_new = table(Ep*1E3, ort, {data}, {coord}, {
               times}, 'variableNames' , {'Laserenergie_mJ', 'Ort_m', '
               Temperatur_K', 'xKoordinate_GP', 'Zeit_s'});
142 temperature = [temperature ; temperature_new]; %
               Schreibt jeden neuen Ort j in neue Tabellenzeile
143 clear temperature_new
144 temperature(1,:) = []; % Löscht erste Zeile mit NaN aus
               Table "temperature"
145
146 %% Beginn der Auswertung
147 % Bestimmungen der Schmelztiefe
148 for y = 1 : NP_init_max_select
149     melt_Si = data(:,y) > 1683; % 1683 K ist
               Schmelzpunkt von Si
150     molten_GP(:,y) = any(melt_Si);
151 end

```

```

152 molten_GP_all = find(molten_GP > 0); % finde alle
      Elemente größer 0
153 if isempty(molten_GP_all) == 1 % nichts aufgeschmolzen
154     first_molten_GP = 0;
155     last_molten_GP = 0;
156 else
157     first_molten_GP = molten_GP_all(1);
158     last_molten_GP = molten_GP_all(end);
159 end
160 molten = length(molten_GP_all); % Schmelztiefe in nm
161
162 % Schmelztiefe in GP
163 if molten_nm < 500 % Bis 500 nm ist GPabstand 0.1 nm
164     molten_in_01nm_Gitterabstand_GP = molten_nm/0.1; %
      Anzahl an GP im Bereich mit 0.1 nm Abstand
165     molten_in_1nm_Gitterabstand_nm = 0; % Anzahl an GP
      im Bereich mit 1 nm Abstand
166 else
167     molten_in_01nm_Gitterabstand_GP = 5000; % Anzahl an
      GP im Bereich mit 0.1 nm Abstand
168     molten_in_1nm_Gitterabstand_nm = molten_nm - 500; %
      Anzahl an GP im Bereich mit 1 nm Abstand
169 end
170 molten_GP = molten_in_01nm_Gitterabstand_GP +
      molten_in_1nm_Gitterabstand_nm;
171
172 clear molten_in_01nm_Gitterabstand_GP
      molten_in_1nm_Gitterabstand_nm
173
174 molten_new = molten(1) - molten_c_Si; % neue
      Schmelztiefe im Vergleich zum vorherigen Puls
175 if molten_new < 0
176     molten_new = 0; % neue Schmelztiefe kann nicht
      negativ sein
177 end
178 fprintf(['\nSchmelztiefe: ' num2str(molten, '%.0f') ' nm

```

```

    \n'])
179
180 % Überprüfung ob Schmelze größer geworden ist. Falls ja
    Neuberechnung der Geometrie
181 if molten_new > 0
182     molten_c_Si = molten_new + molten_c_Si; % GP für
        Bereich mit poly-Si im nächsten Schritt
183     if last_molten_GP > NP_init_max_select-670 % Si-NP
        Schicht vollständig aufgeschmolzen (Bis 67 nm vor
        Grenzfläche (Durchmessers der SiNP))
184         molten_c_Si = NP_init_max_select;
185         fprintf('Substrat berührt \n')
186         %Neuzuordnung der Geometrie
187         c_Si_poly_init = 1; % Erster GP von poly-Si bei
            GP 1
188         c_Si_poly_init_max = 7700; % Letzter GP von poly
            -Si wenn vollständig aufgeschmolzen
189         c_Si_poly_init_no = c_Si_poly_init_max;%Anzahl
            GP
190
191         NP_init = 0; %Keine Si-NP mehr vorhanden
192         NP_init_max = 0;
193         NP_init_no = 0;
194
195         LLZ_init = c_Si_poly_init_max + 1;
196         LLZ_init_max = LLZ_init_max_Select;
197         LLZ_init_no = LLZ_init_max-LLZ_init + 1;
198     else % Si-NP Schicht nur zum Teil aufgeschmolzen
199         c_Si_poly_init = first_molten_nm; % Erster GP
            von poly-Si bei GP 1
200         c_Si_poly_init_max_temp = last_molten_nm; %
            Schmelztiefe in nm
201         if c_Si_poly_init_max_temp < 500 % Bis 500 nm
            ist GPabstand 0.1 nm
202             c_Si_poly_in_01nm_Gitterabstand_GP =
                c_Si_poly_init_max_temp/0.1; % Anzahl an

```

```

    GP im Bereich mit 0.1 nm Abstand
203     c_Si_poly_in_1nm_Gitterabstand_nm = 0; %
        Anzahl an GP im Bereich mit 1 nm Abstand
204 else
205     c_Si_poly_in_01nm_Gitterabstand_GP = 5000; %
        Anzahl an GP im Bereich mit 0.1 nm
        Abstand
206     c_Si_poly_in_1nm_Gitterabstand_nm =
        c_Si_poly_init_max_temp - 500; % Anzahl
        an GP im Bereich mit 1 nm Abstand
207 end
208 c_Si_poly_init_max =
        c_Si_poly_in_01nm_Gitterabstand_GP +
        c_Si_poly_in_1nm_Gitterabstand_nm/1;
209 c_Si_poly_init_no = -c_Si_poly_init +
        c_Si_poly_init_max + 1; % Anzahl an GPn in
        poly-Si
210 c_Si_poly_init_nm = round(
        c_Si_poly_in_01nm_Gitterabstand_GP*0.1) +
        c_Si_poly_in_1nm_Gitterabstand_nm; % Dicke
        poly-Si in nm
211
212 NP_init = c_Si_poly_init_max + 1; % Si-NP unter
        poly-Si
213 NP_init_max = NP_init_max; % Ende vom Si-NP
        bleibt gleich
214 if NP_init < 5000 % Bis 500 nm ist GPabstand 0.1
        nm -> 5000 GP
215     NP_in_01nm_Gitterabstand_GP = 5000 - NP_init
        ; % Anzahl an GP im Bereich mit 0.1 nm
        Abstand
216     NP_in_1nm_Gitterabstand_nm = NP_init_max -
        5000; % Anzahl an GP im Bereich mit 1 nm
        Abstand
217     NP_init_no = NP_in_01nm_Gitterabstand_GP +
        NP_in_1nm_Gitterabstand_nm + 1; %

```

```

                Gesamtanzahl GP Si-NP
218     else
219         NP_in_01nm_Gitterabstand_GP = 0; % Anzahl an
                GP im Bereich mit 0.1 nm Abstand
220         NP_in_1nm_Gitterabstand_nm = NP_init_max -
                NP_init; % Anzahl an GP im Bereich mit 1
                nm Abstand
221         NP_init_no = NP_init_max - NP_init + 1; %
                Gesamtanzahl GP Si-NP
222     end
223     NP_nm = round(NP_in_01nm_Gitterabstand_GP*0.1) +
                NP_in_1nm_Gitterabstand_nm; % Dicke Si-NP in
                nm
224     clear NP_in_01nm_Gitterabstand_GP
                NP_in_1nm_Gitterabstand_nm
                c_Si_poly_in_01nm_Gitterabstand_GP
                c_Si_poly_in_1nm_Gitterabstand_nm
225
226     LLZ_init = NP_init_max+1;
227     LLZ_init_max = LLZ_init_max_Select;
228     LLZ_init_no = LLZ_init_max-LLZ_init+1;
229     end
230 else % Schmelze ist nicht tiefer geworden
231     molten_c_Si = molten_c_Si; % Max Schmelztiefe bleibt
                gleich zu vorher
232 end
233 % Speichern der Geometriedaten in Tabelle
234 molten_array_new = table(Ep,ortStep, ort,Energie_Dichte,
                molten_GP,molten_nm, molten_new, molten_c_Si,
                NP_init, NP_init_max, c_Si_poly_init,
                c_Si_poly_init_max,...
235     LLZ_init, LLZ_init_max, penetration_depth,...
236     'variableNames' ,{'Laserenergie_mJ','
                Schrittweite_Laser_mu','Ort_m','
                Lokale_Energiedichte_Jcm2', 'Schmelztiefe_GP','
                Schmelztiefe_nm','Neue_Schmelztiefe_GP','

```

```

        Dicke_cSi_poly_GP'...
237     'Beginn_NP', 'Ende_NP', 'Beginn_cSi_poly', '
        Ende_cSi_poly', 'Beginn_LLZO', 'Ende_LLZO', '
        Penetration_depth_Laser_nm'});
238 molten_array = [molten_array ; molten_array_new]; %
        Schreibt jeden neuen Ort j in neue Tabellenzeile
239 clear molten_array_new
240 %Plottet zeitlichen Temperaturverlauf in Contour-Plot
241 [~, pos] = min(abs(temperature.Ort_m-j)); % Bestimmt
        Position von j in Temperatur-Tabelle
242 ContourPlot_Function(temperature, pos, Modelname0,
        molten_array, Ep*1E3)
243 end
244 % Speichern der Ergeb. aller Laserpulse in .mat Datei
245 clearvars -except temperature Ep_all m2_opts m2
        molten_array molten_c_Si_array differenz_array
        Modelname0 max_temperature ort_max_temp m3 m2 m1 Ep
        Energies ort tstart_all tstart_loop
246 n=1;
247 while n < 10
248     find_mJ_modelname = strfind(Modelname0, 'mJ');
249     if exist(strcat('Results_', Modelname0(1:
        find_mJ_modelname+1), '_', num2str(n), '.mat')) ==
        2 % Überprüft ob eine Datei mit diesem Name
        bereits vorhanden (verhindert Überschreiben von
        Datein)
250         n = n+1;
251     else
252         save(strcat('Results_', Modelname0(1:
        find_mJ_modelname +1), '_', num2str(n), '.mat')
        , '-v7.3')
253         break
254     end
255 end

```

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub | universitäts
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/79274

URN: urn:nbn:de:hbz:465-20231124-104051-1



Dieses Werk kann unter einer Creative Commons Namensnennung - Nicht kommerziell - Keine Bearbeitungen 4.0 Lizenz (CC BY-NC-ND 4.0) genutzt werden.