

## Моделирование процесса лазерного отжига пленки $\text{TiO}_2$ для применения в солнечных элементах

*А.В. Саенко, С.П. Малюков, Ю.В. Клунникова, В.В. Бесполудин, Д.А. Бондарчук*

*Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения  
Южного федерального университета*

**Аннотация:** Разработана численная модель лазерного отжига пленки  $\text{TiO}_2$  на TCO (прозрачный проводящий оксид,  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) / стеклянной подложке излучением с длиной волны 1064 нм (Nd:YAG лазер) с целью её кристаллизации и использования в перовскитовых солнечных элементах. В процессе моделирования использовался численный метод конечных разностей для решения системы одномерных нестационарных дифференциальных уравнений теплопроводности. В результате моделирования процесса лазерного отжига получено распределение температуры в структуре  $\text{TiO}_2$  / TCO / стеклянная подложка от различной мощности лазерного излучения. Показано, что высокой мощности лазерного излучения (30-100 Вт) достаточно для эффективного перехода металлоорганического прекурсора  $\text{TiO}_2$  в кристаллическую фазу анатаза  $\text{TiO}_2$  (температура перехода составляет 400-600 °С) в течение короткого периода времени (60 сек.) за счёт прямого поглощения фотонов лазерного излучения.

**Ключевые слова:** численное моделирование, лазерный отжиг, пленка  $\text{TiO}_2$ , уравнение теплопроводности, солнечный элемент.

### Введение

В настоящее время все более широкое применение находят лазерные технологии, которые позволяют изменять механические, электрофизические, оптические и многие другие свойства различных материалов, а также снизить потребление энергии, себестоимость и улучшить характеристики устройств, в частности солнечных элементов. Одним из наиболее важных процессов использования лазеров является лазерный отжиг, позволяющий модифицировать структуру или поверхность различных полупроводниковых материалов, таких как кремний (Si), TCO (прозрачный проводящий оксид, например,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{F}$  и др.), диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) и др. В солнечных элементах на основе гетероперехода  $\text{TiO}_2$  / металлоорганический перовскит применение лазерного отжига может способствовать улучшению их фотоэлектрических характеристик [1].

Основной метод нанесения пленки  $TiO_2$  на поверхность TCO / стеклянной подложки включает центрифугирование прекурсора (пленкообразующего раствора) на основе изопропоксида или буюксида титана (IV) с последующим термическим отжигом в муфельной печи в течение 3 часов при температуре 400-600 °С, который способствует переходу прекурсора в кристаллическую форму анатаза  $TiO_2$  [2-3]. Термообработка в муфельной печи в воздушной среде, кислороде или аргоне является относительно неэффективной с точки зрения передачи тепла от источника к структуре из-за низкой плотности потока энергии через газовую среду.

В данной работе была разработана численная модель лазерного отжига пленки  $TiO_2$  на TCO / стеклянной подложке излучением с длиной волны 1064 нм (Nd:YAG лазер) с целью её кристаллизации и получения высококачественной пленки  $TiO_2$  для использования в перовскитовых солнечных элементах. Предполагается, что использование лазерного отжига при формировании пленки  $TiO_2$  приведёт к значительному снижению времени отжига (до нескольких минут) и более низкой температуре подложки по сравнению с отжигом в муфельной печи.

### **Разработка модели**

В процессе отжига лазерный луч перемещается по поверхности подложки, энергия которого определяется мощностью лазера, временем сканирования и областью облучения. Для предотвращения термического удара и растрескивания стеклянной подложки при лазерном воздействии, а также для удаления органических компонентов прекурсора  $TiO_2$  подложка предварительно нагревалась до 300 °С. Схема процесса лазерного отжига пленки  $TiO_2$  на TCO / стеклянной подложке представлена на рис. 1.

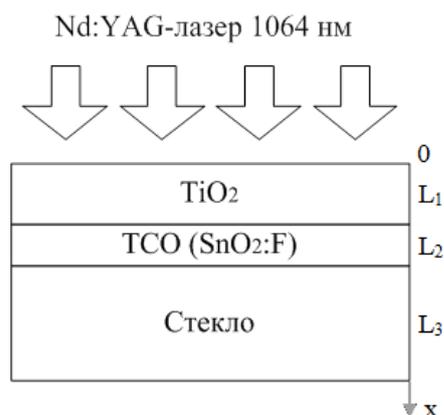


Рис. 1 – Схема лазерного отжига пленки  $\text{TiO}_2$  на  
TCO / стеклянной подложке

Модель лазерного отжига структуры  $\text{TiO}_2$  / TCO / стеклянная подложка включает одномерные нестационарные дифференциальные уравнения теплопроводности для каждого слоя [4-7]:

$$\begin{aligned} \rho_1 c_1 \frac{\partial T_1(x, t)}{\partial t} &= k_1 \frac{\partial^2 T_1(x, t)}{\partial x^2} + F_1(x), \\ \rho_2 c_2 \frac{\partial T_2(x, t)}{\partial t} &= k_2 \frac{\partial^2 T_2(x, t)}{\partial x^2} + F_2(x), \\ \rho_3 c_3 \frac{\partial T_3(x, t)}{\partial t} &= k_3 \frac{\partial^2 T_3(x, t)}{\partial x^2} + F_3(x), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $T_i$  – температура,  $\rho_i$  – плотность,  $c_i$  – удельные теплоемкость,  $k_i$  – коэффициент теплопроводности, соответственно пленок  $\text{TiO}_2$ , TCO и стекла,  $F_i$  – тепловые источники (результат поглощения лазерного излучения) в каждом слое,  $x$  – координата.

При моделировании структуры  $\text{TiO}_2$  / TCO / стеклянная подложка предполагалось, что слои структуры изотропны и гомогенны (их свойства одинаковы по всем направлениям, а температурные зависимости оптических и теплофизических коэффициентов отсутствуют).

Для получения решения системы уравнений (1) модели, необходимы дополнительные условия, которые однозначно определяют конкретную задачу теплопроводности (условия однозначности) [7-10]:

- геометрические условия, характеризующие размеры слоев структуры  $\text{TiO}_2$  / TCO / стеклянная подложка, в которой протекает процесс теплообмена (толщина  $\text{TiO}_2$   $L_1 = 200$  нм, толщина TCO  $L_2 = 200$  нм, толщина стекла  $L_3 = 0,7$  мм);

- условия, определяющие физические и теплофизические свойств слоев структуры, а также закон распределения источников теплоты  $F_i$ ;

- граничные условия, характеризующие особенности теплового взаимодействия граничной поверхности структуры с окружающей средой;

- начальные условия, определяющие распределение температуры в любой точке структуры в начальный момент времени при  $t = 0$ .

На облучаемой поверхности (пленка  $\text{TiO}_2$  при  $x = 0$ ) действуют граничные условия третьего рода, определяющие конвекционный теплообмен (по закону Ньютона) между окружающей средой и поверхностью  $\text{TiO}_2$  (потери тепла с поверхности  $\text{TiO}_2$ ) [7, 9]:

$$-k_1 \frac{\partial T_1(0,t)}{\partial x} = \beta(T - T_0), \quad (2)$$

где  $T_0$  – температура подложки (300 °С),  $\beta$  – коэффициент конвекционной теплопередачи, характеризующий интенсивность теплообмена между поверхностью  $\text{TiO}_2$  и окружающей средой.

На границе  $x = L_1 + L_2 + L_3$  выполняется граничное условие первого рода, задающее распределение температуры на поверхности для любого момента времени:

$$T_3(x = L_1 + L_2 + L_3, t) = T_0 \quad (3)$$

Начальное условие в момент времени  $t = 0$  можно записать как:

$$T_1(x = L_1, 0) = T_0 \quad (4)$$

При нагревании структуры лазерным излучением распределение плотности мощности светового потока  $I(x)$  в поглощающей среде по глубине

$x$  определяется интегральным законом Бугера - Ламберта (тепловой источник) [4, 5]:

$$\begin{aligned} F_1 &= \alpha_1(1 - R_1)I_0 \exp(-\alpha_1 x), \\ F_2 &= \alpha_2(1 - R_2)(1 - R_1)I_0 \exp(-\alpha_2(x - L_1)), \\ F_3 &= \alpha_3(1 - R_3)(1 - R_2)(1 - R_1)I_0 \exp(-\alpha_3(x - L_2 - L_1)), \end{aligned} \quad (5)$$

где  $I_0$  – плотность мощности падающего лазерного излучения на поверхность  $\text{TiO}_2$ ,  $\alpha_i$  – коэффициенты поглощения,  $R_i$  – показатель отражения, соответственно пленок  $\text{TiO}_2$ , ТСО и стекла.

Для решения системы нестационарных уравнений теплопроводности (1) при воздействии лазерного излучения на структуру с учетом граничных условий (2-4) использовался численный метод [4, 5]. В результате аппроксимации частных производных исходных дифференциальных уравнений соответствующими конечными разностями были получены следующие алгебраические уравнения с граничными условиями:

$$\begin{aligned} \rho_1 c_1 \frac{T_{t,j} - T_{t,j-1}}{\Delta t} &= k_1 \frac{T_{t-1,j} - 2T_{t,j} + T_{t+1,j}}{\Delta x^2} + F_1(x_t), \\ F_1 &= \alpha_1(1 - R_1)I_0 \exp(-\alpha_1 x_t), \\ F_2 &= \alpha_2(1 - R_2)(1 - R_1)I_0 \exp(-\alpha_2(x_t - L_1)), \\ F_3 &= \alpha_3(1 - R_3)(1 - R_2)(1 - R_1)I_0 \exp(-\alpha_3(x_t - L_2 - L_1)), \\ k_1 \frac{T_{2,j} - T_{1,j}}{\Delta x} &= \beta(T_{1,j} - T_0), \\ T_{t,j} &= T_0, \\ T_{t,1} &= T_0. \end{aligned} \quad (6)$$

Решение системы уравнений (6) проводилась с использованием программы MatLab при плотности мощности лазерного излучения 30, 50, 70 и 100 Вт, а также времени облучения 60 сек.

### Результаты моделирования

В результате моделирования процесса лазерного отжига получено распределение температуры в структуре  $\text{TiO}_2$  / TCO / стеклянная подложка от различной мощности лазерного излучения (рис. 2).

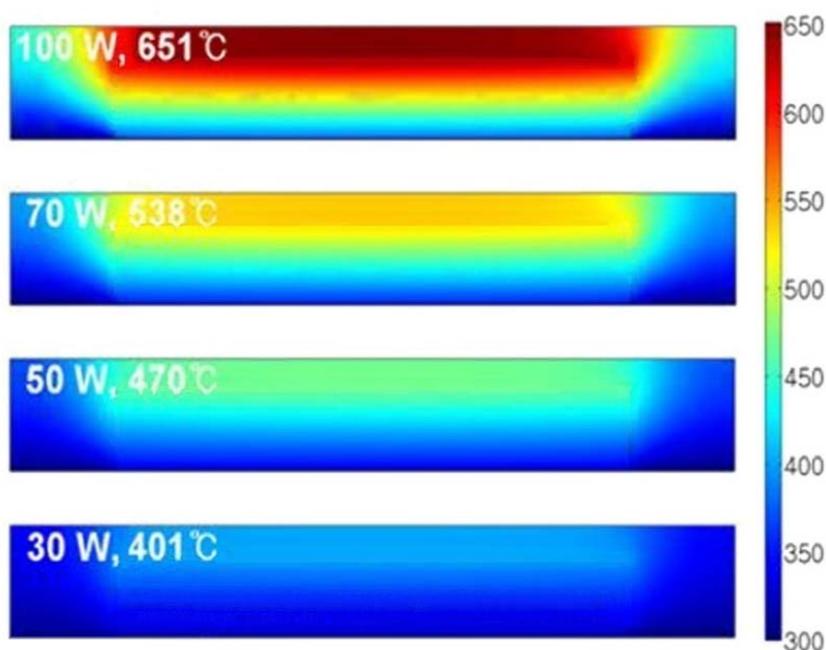


Рис. 2 – Распределение температуры в структуре  $\text{TiO}_2$  / TCO / стеклянная подложка от мощности лазерного излучения

Таким образом, высокой мощности лазерного излучения (30-100 Вт) достаточно для эффективного перехода металлоорганического прекурсора в кристаллическую фазу (температура перехода прекурсора  $\text{TiO}_2$  в кристаллическую фазу анатаза  $\text{TiO}_2$  400-600 °С) в течение короткого периода времени (60 сек.) за счёт прямого поглощения фотонов лазерного излучения.

### Вывод

В результате моделирования процесса лазерного отжига определена максимальная температура на поверхности структуры  $\text{TiO}_2$  (200 нм) / TCO (200 нм) / стекло (0,7 мм) от мощности лазерного излучения, которая достигается при облучении в течении 60 сек. Установлено, что для экспериментальных исследований целесообразно использовать мощность

---

лазерного излучения 30-70 Вт, поскольку более высокая мощность (например, 100 Вт) поднимает температуру в подложке выше её точки плавления (например, для стекла 650 °С).

Моделирование распределения температуры также показывает градиент температуры в структуре TiO<sub>2</sub> / TCO / стеклянная подложка. Разность температур между верхней поверхностью (538 °С при мощности лазера 70 Вт) и нижней поверхностью (300 °С) составляет около 238 °С из-за низкой теплопроводности стекла (8,7 Вт/см·К). Таким образом, тепловая энергия может накапливаться в верхней области стеклянной подложки, где происходит фазовый переход прекурсора TiO<sub>2</sub> в кристаллическую фазу анатаза TiO<sub>2</sub> и формируется кристаллическая пленка TiO<sub>2</sub> для применения в солнечных элементах.

Результаты получены с использованием оборудования НОЦ «Лазерные технологии», ЦКП и НОЦ «Нанотехнологии» Института нанотехнологий, электроники и приборостроения Южного федерального университета (г. Таганрог).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-00204 мол\_а.

### Литература

1. Xiaomeng Wang, Yanling Fang, Lei He, Qi Wang, Tao Wu. Influence of compact TiO<sub>2</sub> layer on the photovoltaic characteristics of the organometal halide perovskite-based solar cells // Materials Science in Semiconductor Processing. Vol. 27. 2014. pp. 569-576.
2. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson. Dye-Sensitized Solar Cells // Chem. Rev. 2010. Vol. 110. pp. 6595-6663.
3. Пугачевский М.А. Морфологические и фазовые изменения аблированных частиц TiO<sub>2</sub> при термическом отжиге // Письма в ЖТФ, 2012. Т. 38. Вып. 7. С. 56-63.

4. Jinjing Feng, Jixiang Yan, Shouhuan Zhou. Dynamic Behaviors of PbS Irradiated by Laser Pulse // Piers online, 2007. Vol. 3. № 6. pp. 847-850.
5. Hongliang Wang, Shan-Ting Hsu, Huade Tan, Y. Lawrence Yao, Hongqiang Chen, Magdi N. Azer. Predictive Modeling for Glass-Side Laser Scribing of Thin Film Photovoltaic Cells // Proceedings of NAMRI/SME, 2012. Vol. 40. pp.24-33.
6. Либенсон М.Н., Яковлев Е.Б., Шандыбина Г.Д. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. Часть II. Лазерный нагрев и разрушение материалов. СПб: СПбГУ ИТМО, 2011. 184 с.
7. Малюков С.П., Саенко А.В., Клунникова Ю.В. Моделирование процесса лазерной обработки сапфира // Известия ЮФУ. Технические науки. 2014. № 9. С. 39-45.
8. S. Murugesan, P. Kuppusami, N. Parvathavarthini, E. Mohandas. Pulsed laser deposition of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> thin films // Surface & Coatings Technology, 2007. Vol. 201. pp. 7713-7719.
9. Куликова И.В., Малюков С.П., Калашников Г.В., Приступчик Н.К. Исследование влияния режимов работы Nd:YAG лазера на напряженно-деформированные состояния в обрабатываемой полупроводниковой структуре // Инженерный вестник Дона. 2013. № 4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/2000.
10. Куликова И.В. Разработка модели для расчета напряженно-деформированных состояний в полупроводниковых структурах при лазерном воздействии // Инженерный вестник Дона. 2014. № 2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2378.

### References

1. Xiaomeng Wang, Yanling Fang, Lei He, Qi Wang, Tao Wu. Influence of compact TiO<sub>2</sub> layer on the photovoltaic characteristics of the organometal halide perovskite-based solar cells. Materials Science in Semiconductor Processing. Vol. 27. 2014. pp. 569-576.
-

2. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson. Dye-Sensitized Solar Cells // Chem. Rev. 2010. Vol. 110. pp. 6595-6663.
3. Pugachevskiy M.A. Pis'ma v ZhTF, 2012. T. 38. Vyp. 7. pp. 56-63.
4. Jinjing Feng, Jixiang Yan, Shouhuan Zhou. Dynamic Behaviors of PbS Irradiated by Laser Pulse. Piers online, 2007. Vol. 3. № 6. pp.847-850.
5. Hongliang Wang, Shan-Ting Hsu, Huade Tan, Y. Lawrence Yao, Hongqiang Chen, Magdi N. Azer. Predictive Modeling for Glass-Side Laser Scribing of Thin Film Photovoltaic Cells. Proceedings of NAMRI/SME, 2012. Vol. 40. pp. 24-33.
6. Libenson M.N., Yakovlev E.B., Shandybina G.D. Vzaimodeystvie lazernogo izlucheniya s veshchestvom. Chast' II. Lazernyy nagrev i razrushenie materialov [The interaction of laser radiation with matter. Part II. Laser heating and destruction of the materials]. SPb: SPbGU ITMO, 2011. 184 p.
7. Malyukov S.P., Saenko A.V., Klunnikova Yu.V. Izvestiya YuFU. Tekhnicheskie nauki. 2014. № 9. pp. 39-45.
8. S. Murugesan, P. Kuppusami, N. Parvathavarthini, E. Mohandas. Pulsed laser deposition of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> thin films. Surface & Coatings Technology, 2007. Vol. 201. pp. 7713-7719.
9. Kulikova I.V., Malyukov S.P., Kalashnikov G.V., Pristupchik N.K. Inženernyj vestnik Dona (Rus). 2013. № 4. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/2000](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/2000).
10. Kulikova I.V. Inženernyj vestnik Dona (Rus). 2014. № 2. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2378](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2378).