

## Исследование распределения температуры в пленке $\text{TiO}_2$ при импульсном лазерном нагреве

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

*Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения  
Южного федерального университета*

**Аннотация:** Проведены теоретические исследования распределения температуры при лазерном нагреве пленки прекурсора  $\text{TiO}_2$  на поверхности FTO/стеклянной подложки. Моделирование осуществлялось на основе численного решения уравнения теплопроводности в программе Matlab для определения плотности энергии лазерного излучения необходимой для кристаллизации  $\text{TiO}_2$ . Показано, что на поверхности прекурсора  $\text{TiO}_2$  температура достигает максимального значения в момент времени 133 нс при Гауссовой временной форме лазерного импульса. Оптимальная плотность энергии для кристаллизации пленки прекурсора  $\text{TiO}_2$  при использовании наносекундной длительности импульса составляет 1,3-1,6 Дж/см<sup>2</sup>, когда температура по толщине пленки соответствует 400-500 °С. Полученные результаты моделирования согласуются с экспериментальными исследованиями.

**Ключевые слова:** численное моделирование, лазерный нагрев, распределение температуры, пленка  $\text{TiO}_2$ , солнечный элемент.

### Введение

В последнее время интенсивно исследуются нанокристаллические тонкие пленки диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ), что связано с их большим потенциалом в области солнечной энергетики, фотокатализа и т.д. Сплошные пленки  $\text{TiO}_2$  широко используются в качестве прозрачного материала n-типа проводимости и дырочного блокирующего слоя в перовскитовых солнечных элементах [1]. Формирование пленки  $\text{TiO}_2$  на поверхности FTO( $\text{SnO}_2$ :F)-стеклянной подложки (структура солнечного элемента) обычно осуществляется центрифугированием прекурсора на основе изопропоксида титана с последующим термическим отжигом в муфельной печи в течение 1-3 часов при температуре 400-500 °С, который способствует переходу прекурсора в кристаллическую форму анатаза  $\text{TiO}_2$  [2, 3]. Применение лазерного излучения для кристаллизации пленки  $\text{TiO}_2$  может способствовать улучшению её электрофизических и структурных свойств, а также

повышению коэффициента полезного действия (КПД) перовскитовых солнечных элементов.

Теоретическое моделирование является необходимым этапом разработки и исследования различных полупроводниковых устройств и технологических процессов, которое позволяет значительно сократить время и затраты на проведение экспериментальных исследований, рассчитать оптимальные технологические параметры. С целью наилучшего понимания процесса лазерного нагрева, определения оптимальных технологических параметров нагрева и минимизации теплового воздействия на окружающие слои облучаемой структуры проводилось численное моделирование, позволяющее получить распределение температуры в исследуемой структуре солнечного элемента.

В данной работе проведено теоретическое исследование распределения температуры при лазерном нагреве пленки прекурсора  $\text{TiO}_2$  на FTO-стеклянной подложке для её кристаллизации с помощью разработанной численной модели на основе уравнения теплопроводности. Моделирование осуществлялось для импульсного излучения Nd:YAG лазера с длиной волны 1064 нм (длительность импульса 84 нс). Использование лазерного отжига при формировании пленок позволяет снизить время отжига (до 3 мин.) и температуру подложки по сравнению с отжигом в муфельной печи.

### **Разработка численной модели**

Для определения плотности энергии лазерного излучения при кристаллизации пленки прекурсора  $\text{TiO}_2$  была разработана одномерная нестационарная модель лазерного нагрева структуры солнечного элемента (рис. 1) на основе уравнения теплопроводности [4-8]:

$$\rho_i c_i \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} - k_i \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} = (1 - R)I_0(t)a_i \exp(-a_i x), \quad (1)$$

где  $\rho_i$  – плотность,  $c_i$  – удельные теплоемкость,  $k_i$  – коэффициент теплопроводности,  $\alpha_i$  – коэффициент поглощения слоев прекурсора  $\text{TiO}_2$ , FTO и стекла,  $I_0(t)$  – плотность мощности лазерного импульса во времени,  $R$  – коэффициент отражения от поверхности облучаемого слоя.

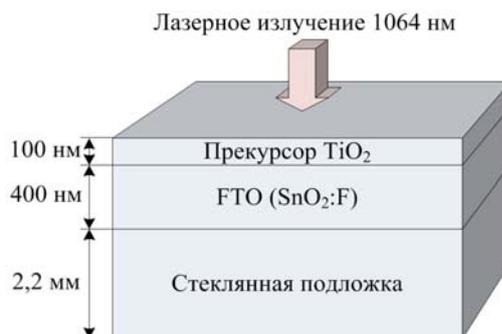


Рис. 1 – Изображение лазерного нагрева пленки прекурсора  $\text{TiO}_2$

При моделировании лазерного нагрева рассматривался равномерно распределенный по поверхности облучаемого слоя профиль луча. Плотность мощности лазерного излучения изменяется по длительности импульса в соответствии с Гауссовым распределением (рис. 2), которое для получения адекватных результатов аппроксимировалось с помощью уравнения [7, 8]:

$$I_0(t) = E_0 \exp\left(-4 \frac{(t - \tau)^2}{\tau^2}\right), \quad (2)$$

где  $E_0$  – плотность энергии лазерного импульса (площадь пятна  $0,06 \text{ см}^2$ ),  $t$  – время моделирования,  $\tau$  – длительность лазерного импульса.

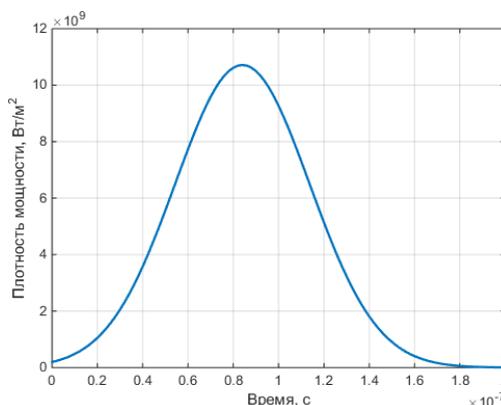


Рис. 2 – Распределение плотности мощности лазерного импульса по времени (плотность энергии  $90 \text{ мДж}/\text{см}^2$ , длительность импульса 84 нс)

Взаимодействие облучаемой поверхности (пленка перовскита,  $x = 0$ ) с окружающей средой (конвекционный теплообмен) описывалось граничными условиями третьего рода [5, 6]:

$$k_i \frac{\partial T(0,t)}{\partial x} = h(T(0,t) - T_0), \quad (3)$$

где  $T_0$  – температура окружающей среды,  $h$  – коэффициент конвекционной теплоотдачи, характеризующий интенсивность теплообмена структуры с окружающей средой.

Нижняя граница (стеклянная подложка,  $x = x_l$ ) термически изолирована (адиабатические условия) и на ней выполняются граничные условия второго рода [5, 6]:

$$k_l \frac{\partial T(x_l,t)}{\partial x} = 0. \quad (4)$$

Начальные условия в момент времени  $t = 0$  можно записать следующим образом:

$$T(x_i,0) = T_0. \quad (5)$$

Принималось, что на границе  $x = x_i$  сопряжения  $i$ -го слоя с  $(i+1)$ -ым слоем структуры тепловой контакт идеальный, т.е. выполняются условия непрерывности теплового потока и температуры [5, 6]:

$$T_i(x_i,t) = T_{i+1}(x_i,t), \quad (6)$$

$$k_i \frac{\partial T_i(x_i,t)}{\partial x} = k_{i+1} \frac{\partial T_{i+1}(x_i,t)}{\partial x}. \quad (7)$$

Численное решение осуществлялось итерационным методом Якоби в программе Matlab с использованием неявной конечно-разностной схемы дискретизации на неравномерной пространственно-временной сетке.

### Результаты моделирования

Основные оптические и теплофизические параметры, используемые при моделировании лазерного нагрева, приведены в табл. 1.

Табл. 1 – Значения оптических и теплофизических параметров материалов структуры [4-8]

	TiO <sub>2</sub>	FTO	Стекло
$\alpha_i, \text{м}^{-1}$	$3 \cdot 10^5$	$10^5$	100
$R$	0,1	0,1	0,05
$\rho_i, \text{кг/м}^3$	4230	6950	2520
$c_i, \text{Дж/кг} \cdot \text{К}$	690	353	890
$k_i, \text{Вт/м} \cdot \text{К}$	85	32	1
Коэффициент теплоотдачи ( $h$ ) 100 Вт/м <sup>2</sup> ·К			

В результате моделирования лазерного нагрева пленки прекурсора TiO<sub>2</sub> на FTO-стеклянной подложке получены зависимость температуры на поверхности прекурсора TiO<sub>2</sub> от времени облучения при различной плотности энергии (рис. 3, а) и распределение температуры по слоям структуры при различной плотности энергии в момент времени, соответствующий максимальной температуре на поверхности (рис. 3, б).

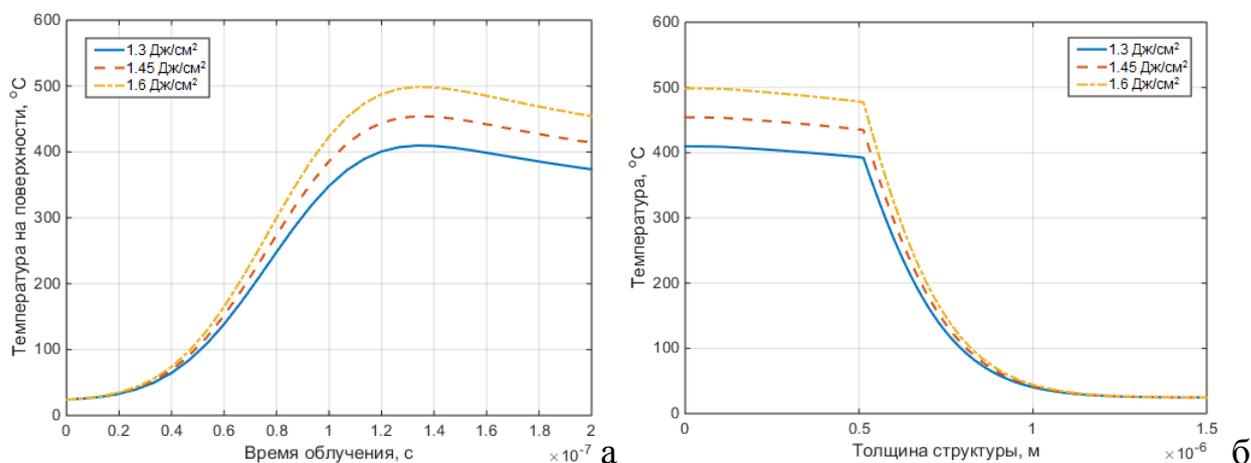


Рис. 3 – Распределения температуры при лазерном отжиге по времени (а) и толщине структуры (б) для различной плотности энергии импульса

Для снижения градиента температуры при лазерном воздействии в стеклянной подложке, а также для удаления органических компонентов прекурсора TiO<sub>2</sub> подложка может предварительно нагреваться до 250-300 °С [9]. В данном случае для отжига необходима плотность энергии лазерного импульса в диапазоне 0,4-0,7 Дж/см<sup>2</sup>.

### Вывод

Численное моделирование лазерного нагрева показало, что на поверхности прекурсора  $\text{TiO}_2$  температура достигает максимального значения в момент времени 133 нс при Гауссовой временной форме лазерного импульса. Оптимальная плотность энергии для кристаллизации пленки прекурсора  $\text{TiO}_2$  при использовании наносекундной длительности импульса составляет 1,3-1,6 Дж/см<sup>2</sup>, когда температура по толщине пленки соответствует 400-500 °С. Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными [9, 10], при этом погрешность моделирования не превышает 7-10 %.

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

### Литература

1. Sungjun Hong, Ahreum Han, Eun Chong Lee, et al. A facile and low-cost fabrication of  $\text{TiO}_2$  compact layer for efficient perovskite solar cells // *Curr. Appl. Phys.*, 2015. Vol. 15. pp. 574-579.
  2. Пугачевский М.А. Морфологические и фазовые изменения аблированных частиц  $\text{TiO}_2$  при термическом отжиге // *Письма в ЖТФ*, 2012. Т. 38. Вып. 7. С. 56-63.
  3. Malyukov S.P., Sayenko A.V., Kirichenko I.A. Laser Sintering of a  $\text{TiO}_2$  Nanoporous Film on a Flexible Substrate for Application in Solar Cells // *Semiconductors*, 2016. Vol. 50. № 9. pp. 1198-1202.
  4. 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.
  5. 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.
-



6. Саенко А.В., Малюков С.П., Клунникова Ю.В., Бесполудин В.В., Бондарчук Д.А. Моделирование процесса лазерного отжига пленки  $TiO_2$  для применения в солнечных элементах // Инженерный вестник Дона, 2016, №1 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2016/3517.
7. Theodorakos I., Raptis Y.S., Vamvakas V., Tsoukalas D., Zergioti I. Laser annealing and simulation of amorphous silicon thin films for solar cell applications // Proceedings SPIE, 2014. V. 8967. pp. 1-11.
8. Darif M., Semmar N. Numerical Simulation of Si Nanosecond Laser Annealing by Comsol Multiphysics // Proc. of the COMSOL Conference. 2008. pp. 1-6.
9. SeungNam Cha, Suok Lee, Jae Eun Jang, et al. Ultrafast and low temperature laser annealing for crystalline  $TiO_2$  nanostructures patterned by electrohydrodynamic lithography // Appl. Phys. Lett., 2013. Vol. 103. P. 053114.
10. А.В. Саенко, В.В. Бесполудин. Нанесение тонкой пленки  $TiO_2$  методом центрифугирования с использованием лазерного отжига // Инженерный вестник Дона, 2016, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3780.

### References

1. Sungjun Hong, Ahreum Han, Eun Chong Lee, et al. Curr. Appl. Phys., 2015. Vol. 15. pp. 574-579.
  2. Pugachevskiy M.A. Pis'ma v ZhTF, 2012. T. 38. Vyp. 7. pp. 56-63.
  3. Malyukov S.P., Sayenko A.V., Kirichenko I.A. Semiconductors, 2016. Vol. 50. № 9. pp. 1198-1202.
  4. Hongliang Wang, Shan-Ting Hsu, Huade Tan, Y. Lawrence Yao, Hongqiang Chen, Magdi N. Azer. Proceedings of NAMRI/SME, 2012. Vol. 40. pp. 24-33.
  5. 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.
-



6. Saenko A.V., Maljukov S.P., Klunnikova Ju.V., Bespoludin V.V., Bondarchuk D.A. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2016, №1. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2016/3517](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2016/3517).
7. Theodorakos I., Raptis Y.S., Vamvakas V., Tsoukalas D., Zergioti I. Proceedings SPIE, 2014. V. 8967. pp. 1-11.
8. Darif M., Semmar N. Proc. of the COMSOL Conference. 2008. pp. 1-6.
9. SeungNam Cha, Suok Lee, Jae Eun Jang, et al. Appl. Phys. Lett., 2013. Vol. 103. P. 053114.
10. Saenko A.V., Bespoludin V.V. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2013, №4. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3780](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3780).