

УДК 539.1.043:621.9.048: 681.7

**В.П.Гарашук**, канд.техн.наук (Національний технічний ун-т України "КПІ", Київ),

**А.Г.Лукашенко**, канд.техн.наук, **В.М.Сидорець**, докт.техн.наук (Ін-т електрозварювання ім. Є.О.Патона НАН України, Київ)

## Випаровування тонких шарів сонячних батарей лазерним промінням

*Вивчено процес випаровування тонких шарів із кремнію та електропровідного окису індію, легованого оловом (ІТО), з метою розробки лазерної технології розділення великих площ напилених шарів на окремі елементи, що необхідно для виготовлення сонячних батарей. Обґрунтовано необхідність використання ексимерних хлорид-ксенонових (ХеСІ) лазерів для прецизійної обробки таких тонких шарів. Лазер повинен працювати в імпульсному режимі з тривалістю імпульсу в межах 30...40 нс, потужністю в імпульсі  $10^7 \dots 10^8$  Вт, частотою посилок імпульсів 100...300 Гц.*

*Изучен процесс испарения тонких слоёв из кремния и электропроводного оксида индия, легированного оловом (ИТО), с целью разработки лазерной технологии разделения больших площадей напиленных слоёв на отдельные элементы, что необходимо для изготовления солнечных батарей. Обоснована необходимость использования эксимерных хлорид-ксеноновых (ХеСІ) лазеров для прецизионной обработки таких тонких слоёв. Лазер должен работать в импульсном режиме с длительностью импульса в пределах 30...40 нс, мощностью в импульсе  $10^7 \dots 10^8$  Вт, частотой повторения 100...300 Гц.*

**Вступ.** Сонячні батареї є одним із основних компонентів перетворення енергії сонячного випромінювання в електрику і в наш час все частіше використовуються у побуті. Їх будова – це чергування напилених шарів кремнію, як напівпровідникового матеріалу, та окису індію, легованого оловом, як електропровідного матеріалу. Останній у технічній літературі позначається англійською аббревіатурою ІТО. Оскільки і в техніці, і в побуті значення електричної напруги повинне становити кілька сотень вольт, це ставить перед виробниками задачу: з'єднувати послідовно окремі сонячні елементи в батарею, для чого необхідно приводити в електричний контакт провідні та напівпровідникові шари. Оскільки вони мають товщину не більше одного мікрметра, то ця задача є технологічно складною, особливо, коли батареї мають велику площу. Тому виникає необхідність у технологічному процесі, який би дозволяв зняти напилений шар в окремих його місцях, не зачепивши нижнього під ним шару. Зрозуміло, що механічними методами зробити це неможливо.

В даній роботі досліджуються режими лазерного випаровування напилених шарів кремнію та ІТО товщиною менше одного мікрметра та вибір лазера з необхідною довжиною хвилі.

### Вибір довжини хвилі лазерного проміння.

При взаємодії з поверхнею твердого тіла електромагнітне проміння частково відбивається від неї, а частково проникає в глибину матеріалу і поглинається ним. В металах кванти світла поглинаються електронами провідності, які передають поглинуту енергію на теплові коливання ґратки за час приблизно  $10^{-11} \dots 10^{-10}$  с. Цей процес відбувається в шарі товщиною  $\delta \sim 10^{-6}$  см, яка відповідає глибині проникнення світла в метал [1].

Однак область виділення тепла по глибині відрізняється від області поглинання світла. Довжина вільного пробігу електрона в матеріалі плівки  $l$  становить кілька одиниць  $10^{-6}$  см. Враховуючи те, що електрон віддає свою надлишкову енергію в результаті  $\approx 100$  зіткнень, тобто на відстані  $\approx 100 \cdot l \gg \delta$ , приймають, що в товщині металу  $h < 100 \cdot l$  тепло виділяється рівномірно. Таке наближення для більшості металів є прийнятним, якщо їх товщина менша за 5 мкм, оскільки  $l \approx 0,05$  мкм. Якщо ж товщина плівки перевищує вказані значення, необхідно враховувати нерівномірність тепловиділення по товщині. Тепло від шарів, безпосередньо нагрітих світлом, передається в глибину теплопровідністю, а в металевих плівках основною теплопровідністю є електронна.

У напівпровідниках концентрація електронів у зоні провідності мала, тому для світла з енергією кванта, меншою, ніж ширина забороненої зони, поглинання визначається зв'язаними електронами. Якщо ж енергія кванта більша від ширини забороненої зони, то внаслідок поглинання світла концентрація електронів у зоні провідності зростає, завдяки чому механізм поглинання світла стає все більш "металевим", або, як кажуть, напівпровідник металізується. При густині потужності  $\approx 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> такий перехід відбувається за час  $10^{-9} \dots 10^{-8}$  с. Далі нагрівання напівпровідника світлом відбувається так само, як і металу [2].

**Випаровування тонких шарів кремнію.**

Оскільки в напівпровідниках при кімнатній температурі вільних електронів у зоні провідності мало, то для довжин хвиль, у яких енергія кванта світла менше ширини забороненої зони, коефіцієнт поглинання малий, і світло проникає на досить великі глибини. Наприклад, для кремнію це має місце для довжини хвилі  $\lambda > 1,137$  мкм. Для світла з довжиною хвилі, меншою за  $\lambda = 1,137$  мкм, поглинання відбувається з переведенням електрона із валентної зони в зону провідності, тому коефіцієнт поглинання зростає зі збільшенням енергії кванта світла, тобто, зі зменшенням довжини його хвилі, що ілюструється рис. 1 [3].

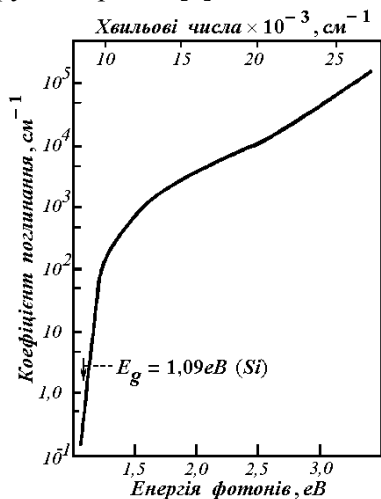


Рис. 1. Залежність коефіцієнта поглинання від енергії фотона для кремнію при T=300 К.

Для розрахунку частки інтенсивності пучка, поглинутої матеріалом товщиною  $h$ , скористаємося законом Ламберта - Бугера - Бера. Можна показати, що частка поглинутої інтенсивності буде:

$$\beta = 1 - e^{-\alpha h}, \tag{1}$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання матеріалу.

Непоглинута частка потужності пучка проходить або глибше в матеріал, або до підшару. В останньому випадку при великій інтенсивності пучка, який досягнув підшару, останній може зруйнуватися. Тому необхідно вибирати такі довжини хвиль лазерного проміння, для яких коефіцієнт поглинання  $\alpha$  настільки великий, що до підшару світло не доходить. Введемо критерій такого режиму обробки. Оскільки в нашій технологічній задачі необхідно випаровувати матеріал, то, як відомо із практики, для більшості металів у зоні обробки необхідно створити густину потужності лазерного проміння  $10^7 \dots 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>. Будемо вважати, що при густині потужності  $10^3 \dots 10^4$  Вт/см<sup>2</sup> підшар не змінює своїх характеристик (тобто не руйнується). Отже, ослаблення пучка повинне бути не меншим, ніж у  $10^4$  разів. Тоді при товщині шару кремнію, який треба випарувати,  $h = 10^{-4}$  см (1 мкм), використовуючи формулу (1), отримаємо, що  $\alpha \geq 10^5$  см<sup>-1</sup>. Із рис. 1 видно, що кремній має такий коефіцієнт поглинання для квантів з енергією, більшою 3 еВ, тобто  $\lambda \leq 0,4$  мкм. Для квантів світла з енергією  $\approx 1$  еВ ( $\lambda \approx 1$  мкм) коефіцієнт поглинання становить від кількох одиниць до кількох десятків см<sup>-1</sup>. При таких значеннях  $\alpha$  до підшару проходить кілька десятків процентів початкової інтенсивності пучка. Отже, основна гармоніка лазерного проміння неодимового лазера ( $\lambda = 1,06$  мкм) для даної задачі непридатна. Не задовольняє і друга гармоніка, у якій енергія кванта становить 2,34 еВ ( $\lambda = 0,53$  мкм). Із відомих лазерів найкраще задовольняють цю вимогу азотний лазер ( $\lambda = 0,3371$  мкм) і ексимерні лазери: на основі хлориду ксенону XeCl ( $\lambda = 0,308$  мкм) і фториду ксенону XeF ( $\lambda = 0,352$  мкм). Азотний лазер генерує імпульси тривалістю  $\approx 10$  нс, а ексимерні  $\approx 30$  нс. Азотний лазер малопридатний, оскільки це лазер на самообмежених переходах, а тому його проміння низькокогерентне і якість світлового пучка низька; по-друге, тривалість його імпульсу мала, оскільки при необхідності керувати його тривалістю можуть виникнути певні труднощі. Тому в подальшому для оцінки необхідної потужності лазерного проміння будемо орієнтуватися в основному на параметри ексимерних лазерів.

Таблиця 1. Теплофізичні властивості кремнію [4]

Фізична величина	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$C_p$ , Дж/г·К	$L_{пл}$ , Дж/г	$L_{вип}$ , Дж/г	$T_0$ , К	$T_{пл}$ , К	$T_{вип}$ , К
її значення	2,33	1,05	1,81·10 <sup>3</sup>	13,7·10 <sup>3</sup>	293	1688	2623

**Оцінка необхідної потужності лазерного проміння.** Мінімумально потрібну потужність лазерного проміння можна визначити з рівняння теплового балансу. Нехай ми опромінюємо площу  $s$  напиленого шару товщиною  $h$ . Приймемо, що напилений шар нагрівається адіабатично, тобто ми нехтуємо передачею тепла в нижче розміщені шари (оскільки нагрівання буде тривати дуже короткий час, то багато тепла в нижчі шари не піде). Все ж для коректності наголошуємо, що розраховуємо мінімумально потрібну потужність. Густина потужності у сфокусованому пучку на опромінюваній поверхні є  $q$ , Вт/м<sup>2</sup>. За час опромінення  $t$  шар поглине енергію  $Q = A \cdot q \cdot s \cdot t$ , де  $A$  – поглинальна здатність опромінюваного матеріалу. Для того, щоб випарувати напилений шар, його необхідно нагріти до температури плавлення, ввівши енергію з розрахунку на одиницю маси  $C_p(T_{пл} - T_0)$ , потім розплавити, тобто в шар ввести енергію, рівну прихованій теплоті плавлення  $L_{пл}$ , далі нагріти до температури сублімації чи кипіння –  $C_p(T_{вип} - T_{пл})$  і нарешті – ввести в нього енергію, рівну прихованій теплоті випаровування  $L_{вип}$ .

Враховуючи всі ці етапи, запишемо:

$$A \cdot q \cdot s \cdot t = \rho \cdot s \cdot h [C_p(T_{пл} - T_0) + L_{пл} + C_p(T_{вип} - T_{пл}) + L_{вип}], \quad (2)$$

де  $\rho$  – густина напиленого шару. З цього рівняння можемо визначити як мінімумально необхідну густину потужності в зоні опромінення  $q$ , середню потужність в імпульсі  $q \cdot s$ , енергію імпульсу  $q \cdot s \cdot t$ , середню енергію лазерної генерації  $q \cdot s \cdot f$ , де  $f$  – частота посилок імпульсів.

Теплоємність кремнію залежить від температури, і її аналітичні вирази є в довіднику [4]. Для спрощення розрахунків беремо усереднене значення. Похибка не перевищує 15%. Оскільки в даній роботі всі обчислення оціночні, то така точність є цілком задовільною.

Поглиналина здатність будь-якої речовини дорівнює  $A = 1 - R$ , де  $R$  – коефіцієнт відбиття. Останній визначається таким співвідношенням [5]:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2}, \quad (3)$$

де  $n$  і  $\kappa$  – показники заломлення і поглинання матеріалу напиленого шару. Показник заломлення кремнію має значення, наприклад, для довжини хвилі  $\lambda = 0,53$  мкм, в аморфному стані  $n = 4,7$  і в кристалічному  $n = 4,1$  [6]. Напилений шар є скоріше аморфним, ніж кристалічним. Показник поглинання можна визначити, якщо відомий коефіцієнт поглинання, показаний на рис. 1, використавши співвідношення [5]:

$$\kappa = \frac{c \cdot \alpha}{4\pi\nu} \equiv \frac{\lambda \cdot \alpha}{4\pi}, \quad (4)$$

де  $\lambda$  і  $\alpha$  – відповідно довжина хвилі і коефіцієнт поглинання напиленого матеріалу. Для енергії фотона 3 еВ (довжина хвилі світла  $\lambda = 0,4132$  мкм) коефіцієнт поглинання  $\alpha = 5 \cdot 10^4$  см<sup>-1</sup>; підставивши їх у формулу (4), одержимо  $\kappa = 0,16$ . Із співвідношення (3) для аморфного кремнію матимемо  $R = 0,45$  і значення поглинальної здатності  $A = 0,55$ .

Для оцінки густини потужності, імпульсної потужності і середньої потужності лазера приймемо, що горловина сфокусованого лазерного пучка має прямокутну форму зі сторонами  $1 \times 0,1$  см, тобто площа світлової плями  $s = 0,1$  см<sup>2</sup>. Використовуючи формулу (2) і дані таблиці 1, одержимо:

- густина потужності при тривалості імпульсу  $\tau = 30 \cdot 10^{-9}$  с –  $2,8 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>;
- потужність в імпульсі –  $2,8 \cdot 10^7$  Вт;
- середня потужність лазерної генерації при частоті посилок імпульсів  $f = 100$  Гц – 85 Вт.

Можливий другий підхід. У 70-80-х роках минулого століття розроблялась лазерна технологія одержання топології мікроелектронних схем, підгонка параметрів опорів, індуктивностей, лазерного відпалювання  $p$ - $n$  переходів тощо та досліджувалися фізичні процеси, які мали місце при цьому. В роботах [1, 2] одержано, що швидкість випаровування тонкого шару можна описати формулою:

$$V_{вип} = \frac{P}{\rho} \sqrt{\frac{\mu}{2\pi RT}},$$

де  $P$ ,  $R$ ,  $\mu$  – відповідно тиск насиченої пари, газова стала та молекулярна вага матеріалу, який випа-

ровується. Якщо допустити, що випаровування має місце при будь-якій температурі, то товщина випаруваного шару  $h$  за час  $t$  буде такою:

$$h = \int_0^t V_{\text{світ}} dt = \int_0^t \frac{P(t)}{\rho} \sqrt{\frac{\mu}{2\pi RT(t)}} dt. \quad (5)$$

В цьому співвідношенні враховано, що температура зростає з часом опромінення, а тиск насиченої пари залежить від температури, а отже, і від часу. Відомо, що залежність тиску насиченої пари від температури описується наступною залежністю:

$$P(T) \equiv P(t) = 10^{\alpha - \frac{\beta}{T}},$$

де  $\alpha$  і  $\beta$  – постійні. В роботах [4, 7, 8] є дані щодо вимірювання тиску насиченої пари кремнію в залежності від температури. При виконанні цих робіт з використанням вказаних вище даних була побудована залежність

$$\lg P(T) = \alpha - \frac{\beta}{T},$$

яка дійсно виявилася лінійною від оберненої температури  $1/T$ . Її апроксимація лінійною функцією описується таким виразом:

$$P(T) = 10^{\frac{11,538 - 18360}{T}}. \quad (6)$$

Якщо знехтувати прихованими теплотами плавлення і випаровування, то з рівняння, аналогічного (2), температура опроміненого шару буде:

$$T(t) = T_0 + \frac{A \cdot q}{\rho \cdot C_p \cdot h} t. \quad (7)$$

Підставивши вирази (6) і (7) у (5), а також використавши визначені вище значення теплофізичних величин для товщини шару  $h_{\text{ш}} = 1$  мкм, одержали зміну товщини випаруваного шару в залежності від часу опромінення  $h(t)$ . Результати показані на рис. 2. В першому і другому випадках товщина випаруваного шару не досягає 1 мкм (позначено на рисунку штриховою лінією), в третьому – перевищує майже у 2 рази. Це свідчить про сильну чутливість цього технологічного процесу до густини потужності в зоні опромінення. Одержані значення менш ніж у два рази більші від відповідних їм, визначених із рівняння теплового балансу. Одержані тут залежності треба оцінювати лише як якісну ілюстрацію росту товщини випаруваного шару від часу опромінення, бо вони

розраховувалися при грубих припущеннях, оскільки були знехтувані приховані теплоти, а вони у кремнію значно перевищують тепловміст при нагріванні до температури випаровування. Ці залежності також свідчать, що майже половина тривалості імпульсу йде на розігрів матеріалу до температури, при якій починається значне випаровування.

Враховуючи одержані щойно результати та їх обговорення, можна стверджувати, що визначені вище з рівняння теплового балансу параметри лазерного пучка за потужністю є нижчими значеннями. Реально необхідно використовувати більш потужні лазери, або фокусувати їх пучок у менші розміри.

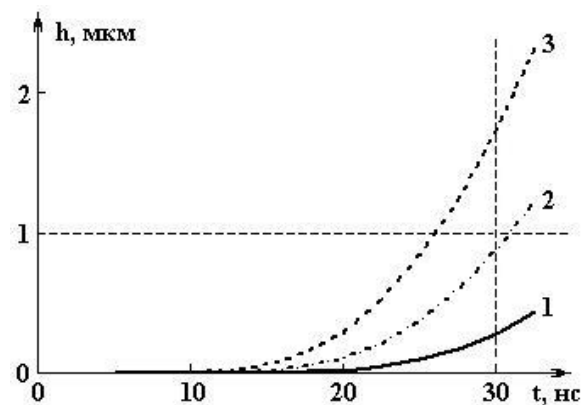


Рис. 2. Зміна товщини випаруваного шару  $h$  в часі  $t$  (в  $10^{-9}$ с): 1 –  $q = 3 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>; 2 –  $4 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>; 3 –  $5 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>.

**Випаровування тонких шарів ІТО.** ІТО є аббревіатурою англійського терміну Indium Tin Oxide, тобто, оксид індію, легований оловом. В ІТО входить 90%  $\text{In}_2\text{O}_3$  і 10%  $\text{SnO}_2$ . Оксид індію має широку заборонену зону. В оксиду олова ширина забороненої зони дорівнює 2,5...3 еВ. При легуванні оксиду індію оксидом олова останній утворює донорний рівень, завдяки якому ІТО набуває провідності [9]. Ширина забороненої зони ІТО становить  $E_g = 3,75$  еВ. Отже, у видимій області цей шар прозорий, і в той же час – провідний (рис. 3).

На жаль, теплофізичні характеристики цих сполук недостатньо досліджені. Пошук в Інтернеті дав наступні дані: оксид індію:  $\rho = 7,14$  г/см<sup>3</sup>,  $T_{\text{пл}} = 1800...2000$  К; оксид олова:  $\rho = 6,3$  г/см<sup>3</sup>,  $T_{\text{пл}} = 1353$  К. За даними Пожежної інспекції США, останній розкладається, не досягнувши  $T_{\text{кин}}$ . Про інші характеристики говорить, що вони невідомі. Недостатність даних про теплофізичні харак-

теристики складових ІТО не дозволяє зробити для них таку ж оцінку, як це зроблено для кремнію.

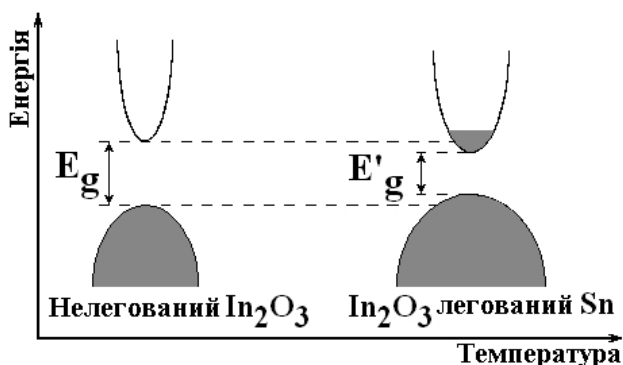


Рис. 3. Схема енергетичних зон у оксиду індію та ІТО.

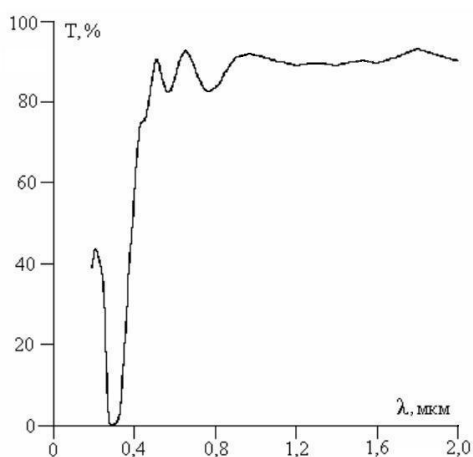


Рис. 4. Коefіцієнт пропускання шару ІТО в залежності від довжини хвилі. В області довжин хвиль, коротших 0,4 мкм, є сильна смуга поглинання.

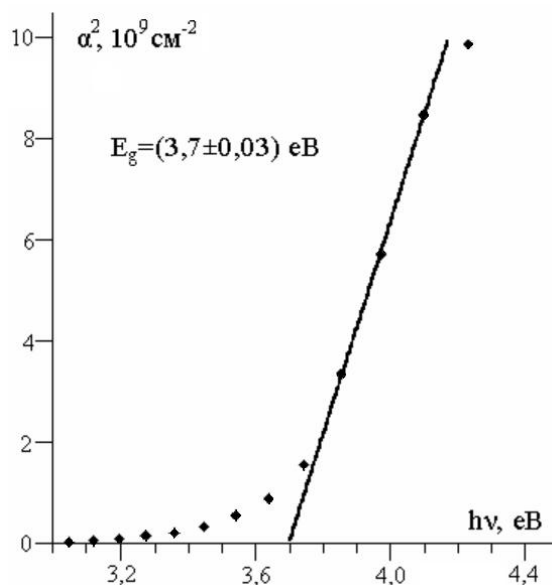


Рис. 5. Залежність квадрата коefіцієнта поглинання шару ІТО від енергії фотона.

В роботі [9] є дані про смугу пропускання і коefіцієнт поглинання ІТО. Ці залежності показані на рис. 4 і 5.

Із аналізу двох останніх ілюстрацій видно, що проміння неодимового лазера для випаровування шарів ІТО непридатне, оскільки прозорість його в області як 1,06 мкм, так і гармонік 0,53 і 0,353 мкм значна (довжині хвилі 0,353 мкм відповідає енергія кванта 3,51 еВ). З цієї ж причини малопр ідатний і ексимерний лазер ХеF з довжиною хвилі 0,351 мкм.

Таблиця 2. Характеристики ексимерних лазерів фірми LAMBDA PHYSICS.

LAMBDA SX	315C	300C	200C	100C
Wavelength (nm)	308			
Stabilized Energy Range (mJ)	800 to 1050	800 to 1000	550 to 670	800 to 1000, 800 to 900
Max. Stabilized Average Power (W)	315	300	200	90
Max. Repetition Rate (Hz)	300	300	300	50/100
Energy Stability (rms)	<1%	<2%	<1%	<2%
Pulse Duration (FWHM, typ.)(ns)	29	29	22	29
Beam Dimensions (V×H, FWHM, typ.)(mm)	35 × 13	35 × 13	35 × 12	35 × 13
Divergence (V x H, FWHM, typ.)(mrad)	<4.5 x 1.5			
Electrical (kVA)	26	26	18	18
Dynamic Gas Lifetime (at max. stabilized energy) (mio. pulses)	>40	>40	>40	>20
3-phase	400 VAC, 50 or 60 Hz, 190 to 480 VAC2			
Weight (without transformer)	1400 kg	1400 kg	1370 kg	1300 kg
Cabinet Size (L×W×H)	2500 × 850 × 1925 mm			

Із наведених технічних даних ексимерних лазерів фірми LAMBDA PHYSICS видно (табл. 2), що практично всі їх характеристики задовольняють вимоги для випаровування напилених шарів кремнію та ІТО. Середні потужності цих лазерів у 2-3 рази перевищують розраховані значення, точність яких невисока. Задовольняють вимоги і по розбіжності лазерного пучка. Форма пучка, яка виходить із резонатора – прямокутна, 35×13 мм. Якщо резонатор у лазері стійкий, то розбіжність пучка 4,5 мрад буде в напрямку сторони довжиною 35 мм, а 1,5 мрад – 13 мм. Такий пучок можна легко сфокусувати в лінію шириною 1 мм циліндричними лінзами з фокусною відстанню в кілька десятків міліметрів. Але виникають труднощі з матеріалами для оптичних деталей: усі вони повинні бути із кварцового скла.

**Висновки.** 1. Для прецизійної обробки тонких шарів сонячних батарей із кремнію та оксиду індію, легованого оловом (ІТО), необхідно використовувати ексимерні хлорид-ксенонові (ХеСІ) лазери.

2. Лазер повинен працювати в імпульсному

режимі: тривалість імпульсу близька до діапазону 30...40 нс, потужність в імпульсі  $10^7...10^8$  Вт, частота посилок імпульсів 100...300 Гц.

1. Анисимов С.И., Имас Я.А., Романов Г.С., Ходыко Ю.В. Действие излучения большой мощности на металлы. – М.: Наука, 1970. – 272 с.
2. Вейко В.П. Лазерная обработка пленочных элементов. – Л.: Машиностроение (Ленингр. отд.), 1986. – 248 с.
3. Вавилов В.С. Действие излучений на полупроводники. – М.: Физматгиз, 1963. – 264 с.
4. Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. акад. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
5. Ландсберг Г.С. Оптика. – М.: Наука, 1976. – 928 с.
6. Lietoila A., Gibbons J.F. Computer Modeling of the Temperature Rise and Carrier Concentration Induced in Silicon by Nanosecond Laser Pulses // J. Appl. Phys. – 1982. – 53. – No.4. – P. 3207–3213.
7. Физический энциклопедический словарь. Кремний. – М.: Советская энциклопедия, 1984. – 944 с.
8. Свойства элементов: Справочник. В двух частях. Ч.1. Физические свойства. 2-е изд. – Москва: Металлургия, 1976. – 600 с.
9. Bashar S.A. Study of Indium Tin Oxide (ITO) for Novel Optoelectronics Devices. – London: University of London, 1998. – 278 p.

# КРИМ БУДІНДУСТРІЯ ЕНЕРГОЗБЕРЕЖЕННЯ

МІЖРЕГІОНАЛЬНА СПЕЦІАЛІЗОВАНА ВИСТАВКА

- Сучасні будівельні матеріали і технології
- Фарби, лаки
- Будівельні машини і механізми
- Вікна і двері
- Сантехніка
- Екологія, системи очищення води
- Ландшафтна і садово-паркова архітектура
- Системи опалення, вентиляції і кондиціювання
- Енергозбереження та використання нетрадиційних екологічно чистих джерел енергії
- Електротехнічне і освітлювальне обладнання
- Програмне забезпечення підприємств будівельної, енергетичної і електротехнічної галузей промисловості

## 2012

### ОСІНЬ

#### 25—27 жовтня

м. Сімферополь  
вул. Київська, 115  
СК «Дружба»



**ФОРУМ**  
КРИМСКІЕ  
ВИСТАВКИ

З питань участі у виставці звертайтеся в оргкомітет:  
95011, Україна, м. Сімферополь, вул. Самокіша, 18, оф. 406  
(0652) 56-06-67, 56-06-47, 54-60-66, 54-67-46  
E-mail: [expoforum@expoforum.crimea.ua](mailto:expoforum@expoforum.crimea.ua), [expo@expoforum.crimea.ua](mailto:expo@expoforum.crimea.ua)  
[www.expoforum.crimea.com](http://www.expoforum.crimea.com)