

04;07;12

Исследование энергетических параметров лазерной эрозионной плазмы на базе мишени соединения CuInSe_2 методом времяразрешенной эмиссионной спектроскопии

© М.П. Чучман, А.К. Шуаибов, Г.Е. Ласлов

Ужгородский национальный университет, Украина

E-mail: ishev@univ.uzhgorod.ua

В окончательной редакции 29 января 2009 г.

Методом эмиссионной спектроскопии с разрешением во времени на расстоянии 1 mm от мишени исследованы наиболее интенсивные спектральные линии (271.0, 293.3, 303.9, 410.2, 451.1 nm In I и 324.8, 327.4, 521.8 nm Cu I), излучаемые плазмой лазерного факела на основе соединения CuInSe_2 . Вид осциллограмм представляет собой два максимума: первый наиболее выражен для переходов с высоковозбужденных состояний атомов, второй — для переходов с низкоэнергетических уровней. Обнаружено, что скорость движения атомов индия (83 и 14 km/s для первого и второго максимума) больше, чем скорость движения атомов меди (63 и 12 km/s для первого и второго максимума), а время рекомбинации однозарядных ионов индия (составляет 56 ns в момент времени около 200 ns) меньше, чем время рекомбинации однозарядных ионов меди (139 ns в момент времени около 250 ns).

PACS: 41.75.Jv, 52.38.-r

Соединение CuInSe_2 используется в качестве активных элементов солнечных батарей. Для их изготовления нужны меньшие технологические затраты, и для них характерна меньшая фотодеградация при работе, нежели для фотоэлементов на основе кремния [1,2].

Данное вещество плавится инконгруэнтно, из-за этого наблюдается плохое воспроизведение свойств пленок при термических методах их получения [2]. Лазерное напыление дает возможность лучше сохранять стехиометрию исходного соединения. Поэтому нами проведено исследование пространственной дисперсии компонентов мате-

риала мишени при расширении лазерного факела, а также исследованы скорости частиц плазмы и время рекомбинации однозарядных ионов на расстоянии 1 mm от мишени при условиях, близких к технологическим. Метод эмиссионной спектроскопии для исследования энергетических параметров лазерной плазмы дает возможность получить необходимую информацию для усовершенствования свойств подобных пленок при получении их из лазерной плазмы.

Лазерная плазма формировалась при действии лазерного излучения на мишень из поликристаллической шихты соединения CuInSe_2 . Лазерное излучение фокусировалось в пятно размером 0.4–0.5 mm при помощи линзы с фокусным расстоянием 50 cm. Параметры излучения используемого неодимового лазера ЛПРCh5 были следующими: удельная мощность на поверхности мишени $W = 5 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$; длина волны излучения $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$; длительность импульса генерации $\tau = 20 \text{ ns}$; частота повторения $f = 12 \text{ Hz}$. Мишень находилась в вакуумной камере с остаточным давлением воздуха 3–12 Pa. Излучение лазерного факела направлялось линзой на входную щель монохроматора MDR-2 (решетка 1200 line/mm). Зависимость от времени для интенсивности излучения спектральных линий из параллельного к поверхности мишени участка плазмы лазерного факела, удаленного на 1 mm от мишени, исследовалась при помощи электронного линейного умножителя ELU14-FS и осциллографа 6LOR04. Временное разрешение составляло $\sim 2\text{--}3 \text{ ns}$. Интегральная по времени интенсивность излучения спектральных линий, для которых были получены осциллограммы, измерялась при помощи монохроматора MDR-2, фотоумножителя FEU106, усилителя U5-9 и самописца KSP4. Точность измерения интенсивности была не хуже 10%. Расшифровка спектров проводилась по данным справочников [3,4]. Более детально экспериментальная установка описана в работе [5].

Для определения скорости движения плазмы проходное плазмой расстояние от мишени разделялось на время появления максимума излучения. Для исследования скорости затухания излучения и времени рекомбинации однозарядных ионов строились временные зависимости интенсивности излучения спектральных линий в логарифмическом масштабе. В случае если переход осуществляется с высоковозбужденных состояний атомов, наклон такой зависимости дает значение времени

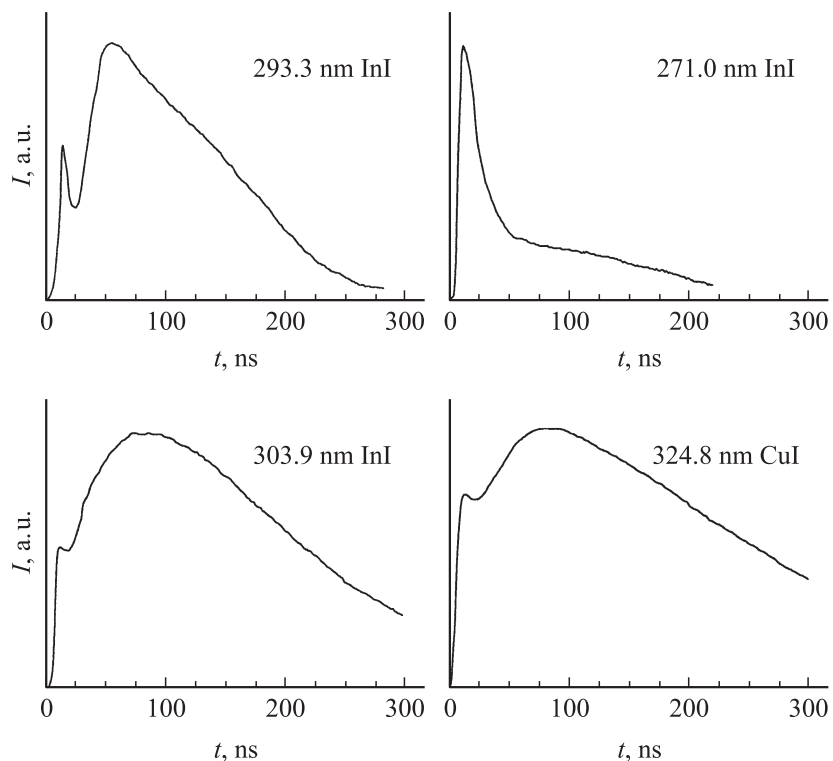


Рис. 1. Осциллограммы излучения наиболее интенсивных спектральных линий из лазерной эрозионной плазмы соединения CuInSe_2 на расстоянии 1 мм от мишени.

рекомбинации однозарядных ионов [6]:

$$t_r = \frac{\Delta t}{\Delta \ln(I)}. \quad (1)$$

Здесь t_r — время рекомбинации, $\Delta \ln(I)$ — изменение логарифма интенсивности на отрезке времени Δt .

Для исследования скорости движения плазмы и пространственной дисперсии ее компонент получены осциллограммы интенсивности излучения спектральных линий меди и индия, которые показаны на рис. 1.

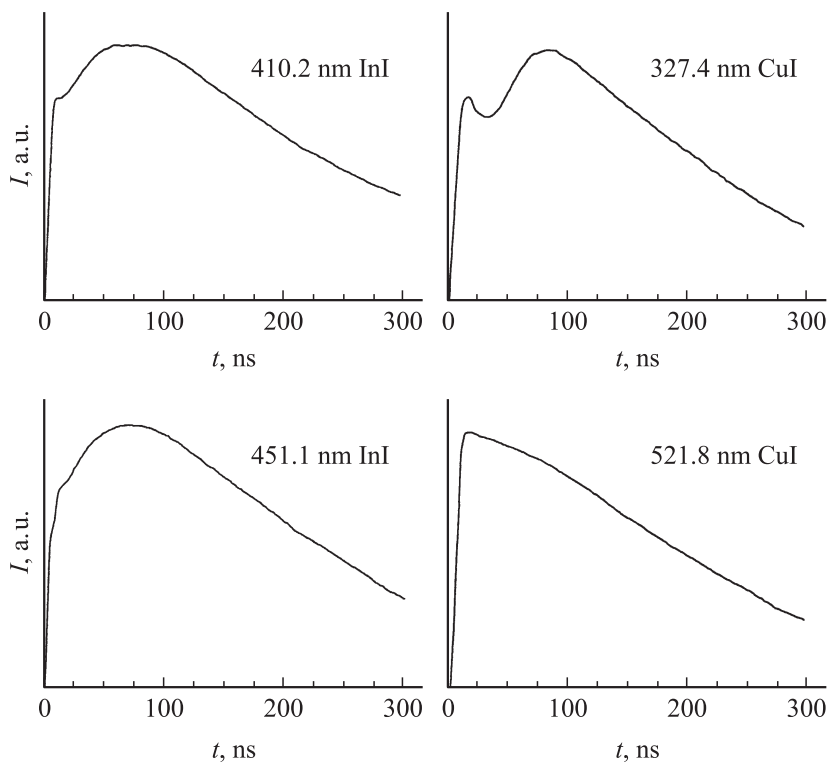


Рис. 1 (продолжение).

Наиболее интенсивным в спектре было излучение спектральных линий меди и индия. Для селена же в спектре излучения присутствуют только очень слабые линии, для которых нам не удалось получить четких осциллограмм. Их интенсивность меньше интенсивности излучения атомов меди или индия не менее чем в пять раз. Электронная конфигурация, терм, энергия верхнего возбужденного состояния, длина волны и интенсивность излучения, усредненная по времени наблюдения излучения плазмы, которая образуется от одного лазерного импульса, представлены в таблице.

Из рис. 1 видно, что осциллограммы характеризуются двумя максимумами. Первый наблюдается при времени 10–14 ns для индия и

Усредненные по времени интенсивности излучения наиболее интенсивных спектральных линий атомов меди и индия из лазерной плазмы на базе соединения CuInSe_2

λ , nm	I , a.u.	Атом	Состояние	E , eV
271.0	31	In I	$6d^2D_{5/2}$	4.848
293.3	21	In I	$7s^2S_{1/2}$	4.501
303.9	81	In I	$5d^2D_{3/2}$	4.078
324.8	470	Cu I	$4p^2P_{3/2}$	3.816
327.4	123	Cu I	$4p^2P_{1/2}$	3.786
410.2	398	In I	$6s^2S_{1/2}$	3.022
451.1	577	In I	$6s^2S_{1/2}$	3.022
521.8	555	Cu I	$4d^2D_{5/2}$	6.192

13–18 ns для меди, второй при 56–85 ns и 82–85 ns соответственно. Оцененная из этих данных средняя скорость движения первого максимума частиц различных компонентов плазмы составляет 83 и 63 km/s для индия и меди. Для второго максимума скорость отличается меньше и составляет 14 и 12 km/s для индия и меди. Таким образом, можно отметить, что в центре лазерного факела больше меди, а на периферии больше индия. Со временем дисперсия разных элементов многокомпонентной плазмы уменьшается. Тут нужно отметить влияние газодинамических эффектов и необходимость химически активного или неактивного газа в вакуумной камере. Подбором давления этого газа возможно корректировать химический состав конденсата (посредством химических реакций в газовой фазе и на поверхности), его структуру (посредством изменения энергии движущихся частиц при взаимодействии с внешним газом), а также дисперсию разных элементов плазмы.

Первый максимум интенсивности излучения спектральных линий на осциллограммах (рис. 1) проявляется тем лучше и тем выше его интенсивность, чем выше энергия верхнего возбужденного состояния для излучаемой атомом спектральной линии. Данный эффект одинаково выражен как для спектральных линий меди, так и для индия, т. е. наряду с газодинамическими эффектами проявляется и неодинаковое введение энергии лазерного импульса в глубь мишени. Количество введенной энергии уменьшается от переднего к заднему фронту плазмы, вместе с этим изменяется и энергия верхнего уровня, с которого переходы более интенсивны.

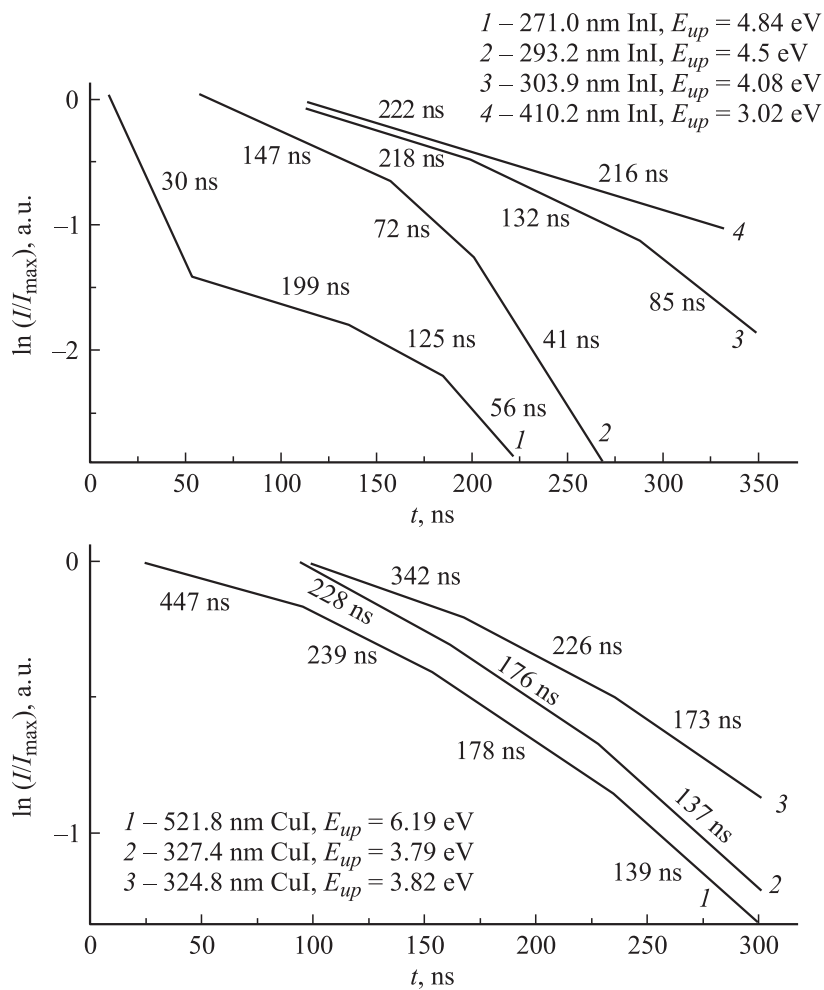


Рис. 2. Сравнение скорости изменения интенсивности излучения наиболее интенсивных спектральных линий лазерной эрозионной плазмы соединения CuInSe_2 на расстоянии 1 mm от мишени.

На рис. 2 показаны скорости изменения интенсивностей для исследованных спектральных линий. Видно, что для индия разброс скорости изменения интенсивности при переходах с уровней различных энергий

больше, чем для меди. Наиболее быстро изменяется интенсивность при переходах из высоковозбужденных состояний атомов меди и индия. Полученное из этих данных значение времен рекомбинации для однозарядных ионов индия составляет 30 ns при времени наблюдения 25–50 ns и 56 ns при времени наблюдения около 200 ns. Время рекомбинации соответствующих ионов меди, исходя из рис. 2, намного больше. Оно составляет 139 ns для временного интервала 250–300 ns. Таким образом, можно заметить, что большее количество ионизированных частиц меди, попадающих на подложку, будет способствовать ее более эффективному внедрению в структуру пленки из-за большей подвижности, вносимой энергией высоковозбужденных и ионизированных частиц. Это должно еще больше сглаживать пространственную дисперсию элементов материала мишени, так как в случае индия кинетическая энергия движущихся частиц больше, а количество ионизированных частиц меньше. Этому способствует нахождение индия на периферии плазменного факела, где температура и концентрация электронов меньше, медь же, в свою очередь, находится ближе к центру плазменного факела, где температура выше. Кроме того, для меди в лазерном факеле характерно образование автоионизационных состояний, время тепловой и излучательной релаксации которых значительно больше, чем для несмещенных одноэлектронных возбужденных состояний. На рис. 2 также можно видеть увеличение эффективности образования нижних возбужденных состояний атомов индия со временем. Так, при времени 100–200 ns скорость уменьшения интенсивности при переходах с низкоэнергетических состояний больше у индия, в то время как при времени 200–300 ns скорость уменьшения интенсивности при переходах с низкоэнергетических состояний больше уже у меди. Это свидетельствует о постепенном переходе от преобладания рекомбинационных процессов возбуждения на переднем фронте плазмы к преобладанию столкновительного возбуждения на заднем фронте. Это также способствует перераспределению энергии возбуждения между частицами разных сортов в лазерном факеле.

Таким образом, из всего вышеизложенного могут быть сделаны следующие выводы. Наиболее интенсивные спектральные линии, излучаемые плазмой лазерного факела на основе соединения CuInSe_2 , принадлежат атомам индия и меди (271.0, 293.3, 303.9, 410.2, 451.1 nm In I и 324.8, 327.4, 521.8 nm Cu I). Вид осциллограмм интенсивности излучения спектральных линий представляет два максимума: первый

наиболее выражен для переходов с высоковозбужденных состояний атомов, второй для переходов с низкоэнергетических уровней. Скорость движения атомов индия (83 и 14 km/s для первого и второго максимума) больше, чем скорость движения атомов меди (63 и 12 km/s для первого и второго максимума), а скорость рекомбинации однозарядных ионов индия (56 ns при времени 200 ns) меньше скорости рекомбинации однозарядных ионов меди (139 ns при времени 250 ns). В плазме лазерного факела характерны преобладание рекомбинационных процессов образования возбужденных частиц на переднем фронте и постепенный переход к преобладанию столкновительного возбуждения на заднем фронте. Можно прогнозировать, что специфика формирования и расширения лазерного факела способствует сглаживанию пространственной дисперсии материала мишени при транспортировке от мишени к подложке при осаждении на нее пленки.

Список литературы

- [1] *Ahmed E., Hill A.E., Pilkington R.D., Tomlinson R.D., Leppauori J., Levoska J., Kusmartseva O.* // J. Materials Science. 1997. V. 32. P. 5611–5613.
- [2] *Zaretskaja E.P., Gremenok V.F.* // Opt. and spectr. 2007. V. 102. N 1. P. 77–82.
- [3] *Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Славный В.А., Шрейдер Е.Я.* Таблицы спектральных линий. М.: Наука, 1969. 782 с.
- [4] *Smith P.L., Heise C., Esmond J.R., Kurucz R.L.* Atomic spectral line database from CD-ROM 23 of R.L. Kurucz. Cambridge: Smithsonian astrophysical observatory, 1995. <http://cfa-www.harvard.edu/amp>.
- [5] *Шуаибов А.К., Чучман М.П., Шимон Л.Л.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 24. С. 49–55.
- [6] *Сухов Л.Т.* Лазерный спектральный анализ. Новосибирск: Наука, 1990. 143 с.