

# ЕМІСІЙНА ДІАГНОСТИКА ЛАЗЕРНОЇ ПЛАЗМИ НА ОСНОВІ СПОЛУКИ $\text{CuInSe}_2$

**М.П. Чучман, Г.Е. Ласлов, І.Е. Качер, Л.Л. Шимон**

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

Проведено аналіз особливостей структури об'ємних та плівкових зразків сполуки  $\text{CuInSe}_2$ . Досліджено спектри випромінювання та осцилограми інтенсивності спектральних ліній лазерної ерозійної плазми на основі сполуки  $\text{CuInSe}_2$ . Проаналізовано просторову та часову зміну емісійних характеристик плазми. Визначено швидкість руху плазми.

*Ключові слова:* лазерна ерозійна плазма, сполука  $\text{CuInSe}_2$ , спектри та осцилограми випромінювання, швидкість руху плазми.

## Вступ

Енергобаланс плазми на основі полікристалу  $\text{CuInSe}_2$  дає можливість судити про її основні фізичні властивості та закономірності перебігу фізичних процесів у ній при виготовленні робочих елементів сонячних батарей методом імпульсного лазерного напорошення. Крім того, такі базові параметри плазми як швидкість руху частинок та іонізаційний склад дають уявлення про умови осадження плівки з лазерного факела, що і було метою даного дослідження.

Тонкі полікристалічні плівки  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) мають структуру халькопіриту з середнім відхиленням складу від стехіометричного в межах 10 % при такому атомному складі: Cu -  $0,25 \pm 0,025$ , In -  $0,25 \pm 0,025$ , Se -  $0,50 \pm 0,05$ .

За результатами робіт [1, 2] і досліджень процесів випаровування халькогенідів під дією лазерного пучка [3], встановлено, що конденсати, одержані термічним випаровуванням, містять як суміш бінарних  $\text{Cu}_x\text{In}$ , так і елементарних In, Cu, S і Se компонент. З досліджень [1] випливає, що шари  $\text{CuInS}(\text{Se})_2$  мають полікристалічну структуру після відпалу при температурі  $280 \div 300$  °C.

Мікрофотографії поверхні плівок [1] виявляють різні механізми їх росту в залежності від співвідношення концентрацій Cu/In, що обумовлено фазовими перетвореннями в системі твердих

розчинів  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ . Збагачені індієм плівки складаються із конгломератів дрібних кристалів без різкої огранки. Збільшення вмісту міді приводить до створення тетраедричних кристалів з розмірами  $2 \div 4$  мкм, склад яких відповідав бінарній сполуці  $\text{Cu}_x\text{Se}$ . Ріст питомого опору плівок  $\text{CuInS}(\text{Se})_2$  від  $10^{-2} \div 10^3$  Ом см [1], автори пояснюють збільшенням вмісту індію.

Однак за результатами дослідження процесів лазерної ерозії [3] виявлено, що індію найбільш слабо зв'язаний у структурі CIS. Покращення стехіометричного складу і структурної досконалості конденсатів CIS може бути зумовлено погіршенням процесів осадження для атомів In, що при температурах  $200 \div 300$  °C приводить до узгодження їх об'ємної концентрації у конденсатах.

Фізичні властивості плівок CIS отриманих методом термічного випаровування у вакуумі з ефузійної комірки Кнудсена, суттєво покращуються при нагріванні підкладок до температур  $100 \div 300$  °C і за своїми величинами добре узгоджуються з дослідженнями вихідних об'ємних матеріалів [4].

## Техніка і методика експерименту

Експерименти проводились з використанням імпульсно-періодичного неодимового лазера, який працював у режимі модульованої добротності. Тривалість ла-

зерної генерації складала 20 нс, частота повторення імпульсів – 12 Гц. Фокусування лазерного випромінювання здійснювалося за допомогою лінзи, яка має фокусну відстань 50 см. Фокусує лазерне випромінювання у пляму діаметром 0,4-0,5 мм було отримано на поверхні мішені густину потужності  $5 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>. У якості мішені використовували полікристал  $\text{CuInSe}_2$ . Залишковий тиск повітря у вакуумній камері складав 3-12 Па. Аналіз випромінювання здійснювали за допомогою монохроматора МДР-2 з дифракційною решіткою (1200 штр./мм) в спектральній області 210-600 нм. Відбір випромінювання здійснювався з ділянки лазерного факела товщиною 0,3 мм за допомогою лінзи на відстані 1 і 7 мм від мішені.

Усереднені за часом спектри реєструвалися з використанням фотоелектронного помножувача ФЭУ-106 і самописця КСП-4. Система ФЭУ-106 і МДР-2 калібрувалася за випромінюванням водневої та вольфрамової ламп. Це дозволило виміряти відносні інтенсивності ліній випромінювання ( $I/k_\lambda$ , де  $k_\lambda$  – відносна спектральна чутливість системи реєстрації). Осцилограми інтенсивності випромінювання спектральних ліній лазерної плазми досліджувались за допомогою електронного лінійного помножувача ЭЛУ-14 ФС та осцилографа 6-ЛОР 04. Часове розділення складало 2-3 нс.

### Результати досліджень

На рис. 1 приведено спектри випромінювання ерозійної плазми сполуки  $\text{CuInSe}_2$ . Для розшифрування спектру використано дані [5].

Лінійчате випромінювання спостерігалося на фоні неперервного випромінювання. Найбільш інтенсивною була спектральна лінія індію з довжиною хвилі 451,1 нм, її інтенсивність була прийнята за одиницю, відповідно для міді максимальна інтенсивність складала 0,96 при довжині хвилі 521,8 нм. Як очікувалося, найбільш інтенсивними були

резонансні лінії. Спектральні лінії випромінювання атомів міді розташовані по всьому спектру (219,9-5426,3 нм), а індію у дещо вужчому спектральному діапазоні від 227,8 до 487,8 нм.

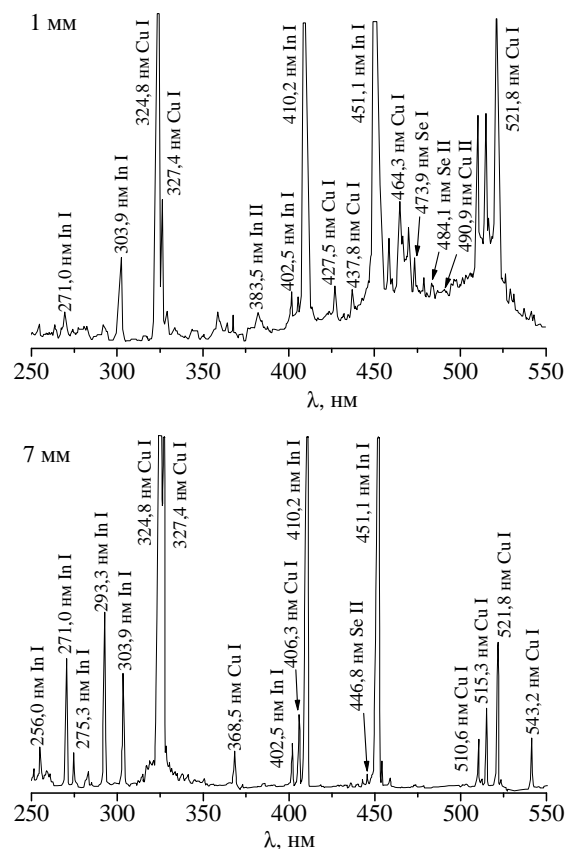


Рис. 1. Спектри випромінювання лазерної ерозійної плазми сполуки  $\text{CuInSe}_2$ .

Спектральні лінії атомів та іонів селену також реєструвалися як слабкі лінії практично по всьому спектральному діапазону, який досліджувався. Іонна складова представлена в основному міддю та селеном. Характерним є наявність спектральних ліній Se II та відсутність інтенсивних іонних ліній In II. У спектрі випромінювання лазерної плазми на основі сполуки проявляється випромінювання із зміщених станів атомів міді. Найкраще переходи із зміщених станів атомів міді проявлялися в лазерній плазмі на основі чистої речовини міді [6].

Серед найбільш інтенсивних спектральних ліній за якими можливо проводити діагностику лазерного факелу на основі сполуки  $\text{CuInSe}_2$  (їх інтенсивність більше 20 % від найінтенсивнішої спектральної лінії)

можна назвати наступні атомарні лінії: 324,8; 327,4; 521,8; 515,8; 515,3; 510,6 нм Cu I та 410,2; 451,1 нм In I на відстані 1 мм від мішені, на відстані 7 мм від мішені це спектральні лінії 221,6; 271,0; 324,8; 327,4 515,3; 521,8; 543,2 нм Cu I та 293,3; 303,9; 410,2; 451,1 нм In I.

Якщо енергія верхнього рівня для спектрального переходу атомів індію більша ніж 5 еВ, то інтенсивність випромінювання на відстані 7 мм буде менша ніж на відстані 1 мм. Якщо енергія рівня менша за 5 еВ, то інтенсивність на відстані 7 мм буде більша ніж на відстані 1 мм. В випадку атомарних спектральних ліній при збільшенні відстані від мішені терми станів із яких відбуваються випромінювальні переходи відповідають нижчим електронним конфігураціям.

Найбільша кількість спектральних ліній в спектрі випромінювання належить атомам міді. Більше 60 % з них належить переходам зі зміщених станів. Інтенсивність таких спектральних ліній, як правило, не перевищує 10 % від значення інтенсивності найбільш інтенсивної лінії спектра. На відстані 1 мм від мішені спостерігаються три спектральні лінії атомів селену, їх верхні збуджені стани знаходяться в діапазоні енергій 8,59-8,63 еВ. На відстані 7 мм від мішені спектральні лінії атомів селену зникають, як і випромінювання іонів індію. Зафіксованій спектральній лінії іона індію відповідає енергія верхнього рівня 21,11 еВ. Для іонів міді спостерігаються спектральні лінії при переходах із верхніх збуджених станів в діапазоні енергій 16,85 і 17,22 еВ. Для селену на відстані 1 мм від мішені спостерігаються спектральні лінії, які відповідають переходам із енергетичних рівнів в діапазоні енергій 14,39 і 16,26 еВ. На відстані сім міліметрів від мішені спостерігаються спектральні лінії іонів селену при переходах із ще вужчого діапазону енергій верхніх рівнів 14,6 - 15,05 еВ. Такі особливості свідчать про наявність специфіки утворення верхніх збуджених станів атомів та іонів, найбільш вірогідно пов'язаної із механізмом атомізації мішені та проявом

фізико-хімічних процесів у лазерній плазмі.

З рис. 2 видно, що осцилограми характеризуються двома максимумами. Перший спостерігається при часі (10-14 нс) для індію і (13-18 нс) для міді, другий при часах (56-85 нс) і (82-85 нс), відповідно. Швидкість поширення різних компонент плазми, судячи з першого максимуму випромінювання, складає для індію 83 км/с і для міді 64 км/с. А для повільнішої складової плазми спостерігаються такі швидкості: для індію 14 км/с і для міді 12 км/с.

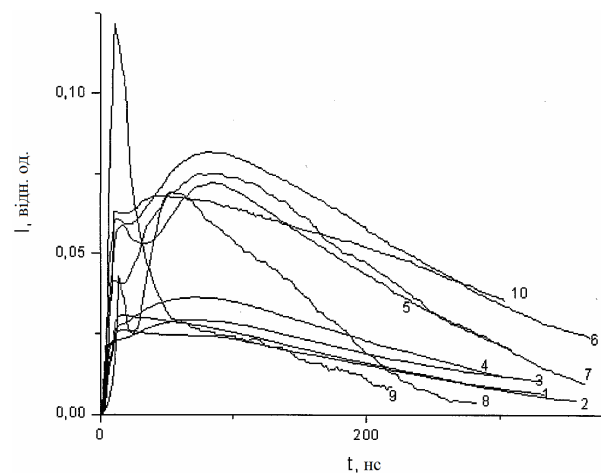


Рис 2. Осцилограми випромінювання ерозійної плазми: 1-521,8 CuI; 2-515,3 CuI; 3-410,2 InI; 4-451,1 InI; 5-327,4 CuI; 6-324,8 CuI; 7-303,9 InI; 8-293,3 InI; 9-271 InI.

Перший максимум інтенсивності випромінювання спектральних ліній на осцилограмах (рис. 2) виявляється тим краще і тим більша його інтенсивність, чим вища енергія верхнього збудженого стану для випромінюваної атомом спектральної лінії. Даний ефект однаково виражений як для спектральних ліній міді, так і для індію. Тривалість випромінювання спектральних ліній зменшується з ростом енергії верхнього рівня. Найбільш інтенсивним в спектрі було випромінювання спектральних ліній атомів міді та індію. Необхідно відмітити, що найбільша інтенсивність в першому максимумі притаманна спектральній лінії атома індію, а у другому максимумі - спектральній лінії атома міді. Для селену ж в спектрі випромінювання присутні тільки

відносно дуже слабкі лінії, для яких нам не вдалося отримати чітких осцилограм. Їх інтенсивність менше інтенсивності випромінювання атомів міді або індію не менш ніж в п'ять разів.

Судячи з осцилограм випромінювання спектральних ліній ми можемо зробити висновок про те, що при часі появи першого максимуму домінують процеси тричастинкової рекомбінації, а при часі появи другого максимуму переважає збудження при зіткненнях з тепловими електронами плазми, які одержують енергію, і за рахунок передачі їм енергії в процесі рекомбінації на початкових етапах існування плазми.

### Висновки

Найбільш інтенсивні спектральні лінії, що випромінюються плазмою лазерного факела на основі сполуки  $\text{CuInSe}_2$ , належать атомам індію і міді (271,0; 293,3; 303,9; 410,2; 451,1 нм In I і 324,8; 327,4; 521,8 нм Cu I). Осцилограми інтенсивності випромінювання спектральних ліній містять два максимуми: перший найбільш виражений

для переходів з високо збуджених станів атомів, другий - для переходів з нижче розміщених енергетичних рівнів.

На відстані 1 мм від мішені швидкість поширення різних компонент плазми, судячи з першого максимуму випромінювання, складає для індію 83 км/с і для міді 64 км/с. А для повільнішої складової плазми спостерігаються такі швидкості: для індію 14 км/с і для міді 12 км/с.

Початкові етапи існування плазми зумовлені формуванням та розширенням сильноіонізованої плазми, коли основним процесом виступає рекомбінація, а у випромінюванні присутні інтенсивні спектральні лінії іонів та лінії, які відповідають переходам із верхніх збуджених станів атомів. При збільшенні відстані від мішені та часу переважають газодинамічні та теплові ефекти, які визначають особливості формування іонізаційного складу плазми та призводять до значного внеску у випромінювання спектральних ліній, які відповідають переходам із низькоенергетичних збуджених станів.

### Література

1. Зарецкая Е.П., Виктор И.А., Гремёнок В.Ф., Мудрый А.В. Получение кристаллов и пленок  $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$  и исследование их свойств // ПЖТФ. - 2001. - Т.27. – №2. - С. 2453-2458.
2. Hörig W., Neumahn H., Sobotta H. The optical properties of  $\text{CuInSe}_2$  thin film // T. Solid. Films. - 1978. – V.48. – №1. - P. 67-72.
3. Качер И.Э., Шуайбов А.К., Риган М.Ю., Дашенко А.И. Оптическая диагностика лазерного испарения поликристаллического соединения  $\text{CuInS}_2$  // Теплофизика высоких температур. - 2001. – Т.10. – №10. – С. 987-989.
4. Мальсагов А.У. Исследование электрофизических свойств соединений  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuAsSe}_2$  в твердом и жидком состояниях // ФТП. - 1970. – Т.4. – №8. - С. 1417-1422.
5. 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>
6. Чучман М.П., Шуайбов А.К. Утворення збуджених атомів міді та срібла в лазерній плазмі // Український фізичний журнал. - 2008. - Т.53. – №8. – С. 772-778.

## **EMISSION DIAGNOSTICS OF LASER PLASMA ON THE BASIS OF $\text{CuInSe}_2$ COMPOUND**

**M.P. Chuchman, G.E. Laslov, I.E. Kacher, L.L. Shimon**

Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

The analysis of structure features of volume and film of  $\text{CuInSe}_2$  compound is conducted. The spectrums of radiation and oscillogram of intensity of spectral lines of laser erosive plasma are investigated. The spatial and temporal change of emission characteristics of plasma is analysed. The plasma velocity is determined.

*Key words:* laser erosive plasma, compound of  $\text{CuInSe}_2$ , emission spectrums and oscillograms, plasma velocity.

## **ЭМИССИОННАЯ ДИАГНОСТИКА ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЯ $\text{CuInSe}_2$**

**М.П. Чучман, Г.Е. Ласлов, И.Е. Качер, Л.Л. Шимон**

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

Проведен анализ особенностей структуры объемных и пленочных образцов соединения  $\text{CuInSe}_2$ . Исследовано спектры излучения и осциллограммы интенсивности спектральных линий лазерной эрозийной плазмы на основе соединения  $\text{CuInSe}_2$ . Проанализировано пространственное и часовое изменение эмиссионных характеристик плазмы. Определена скорость движения плазмы.

*Ключевые слова:* лазерная эрозионная плазма, соединение  $\text{CuInSe}_2$ , спектры и осциллограммы излучения, скорость движения плазмы.