

04;07

Спектроскопическая диагностика лазерной эрозионной плазмы, образующейся из поликристаллической и монокристаллической мишеней на основе соединения CuInS_2

© М.П. Чучман, А.К. Шуаибов, Л.Л. Шимон

Ужгородский национальный университет, Ужгород, Украина
E-mail: ishev@univ.uzhgorod.ua

Поступило в Редакцию 24 июля 2006 г.

Представлены результаты спектроскопического исследования лазерной эрозионной плазмы на базе соединения CuInS_2 . Лазерная плазма образовалась при действии на поликристаллическую или монокристаллическую мишень импульсно-периодического инфракрасного излучения неодимового лазера. Проведено сравнение относительного вклада интенсивности излучения различных спектральных линий в спектр излучения лазерной плазмы, образующейся из поликристаллической и монокристаллической мишени. При этом также сравниваются интенсивности различных спектральных линий между собой. Базируясь на выявленных различиях и сходствах в спектрах излучения показано наличие ощутимого влияния степени упорядочения структуры мишени на процессы атомизации и ионизации ее материала.

PACS: 52.50.Jm

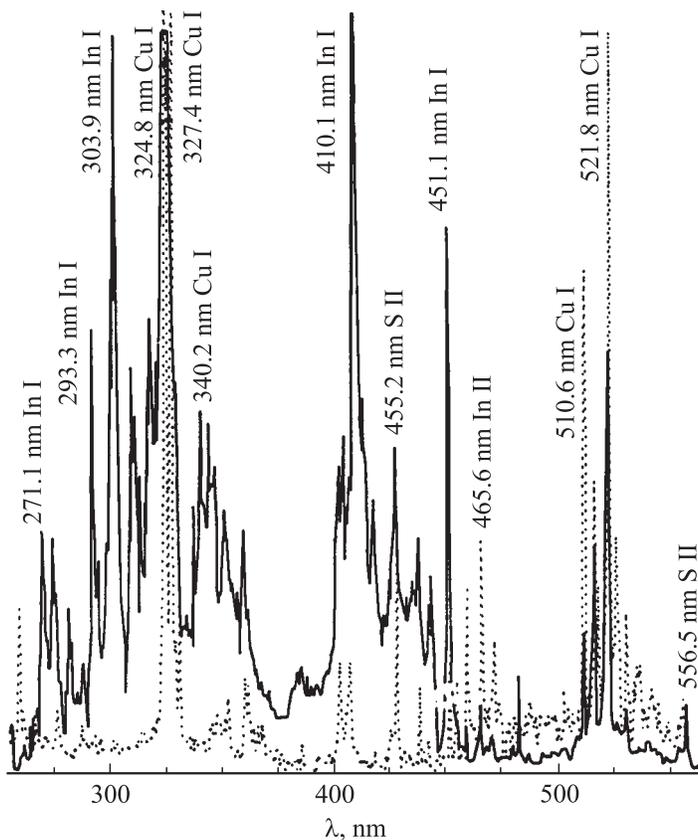
Соединения типа CuInX_2 , где X — атом халькогена, широко используются в оптоэлектронике, в частности в качестве рабочих элементов солнечных батарей [1]. Данное соединение характеризуется инконгруэнтным плавлением и склонно к расслоению, из-за чего его трудно синтезировать. Перспективным в этом направлении является метод импульсного лазерного напыления, позволяющий неизбирательно испарять материал до значительного расслоения [2]. Подбирая условия напыления пленок, можно контролировать структуру и стехиометрию конденсата [3]. Ввиду необходимости прецизионного контроля свойств получаемого материала и увеличения качества приборов на его основе,

интересным является исследование процессов, происходящих в потоке частиц, движущихся к подложке. При этом на процессы, происходящие в лазерной плазме, на степень атомизации мишени и, как следствие, на характеристики полученных пленок влияет и структура мишени. При большей упорядоченности структуры мишени наблюдается улучшение некоторых свойств получаемых пленок [4].

В данной работе нами исследовалась специфика излучения плазмы лазерного факела на основе соединения CuInS_2 при использовании поликристаллической и монокристаллической мишеней. Эти данные могут быть использованы как при диагностике процессов синтеза данного соединения, так и для анализа полученных материалов методом лазерной спектроскопии, а также для дальнейшего анализа специфики атомизации мишени и состава лазерного факела.

Исследования проводились при помощи установки, описанной в [5]. Плазма формировалась при действии на мишень излучения неодимового лазера (20 ns; 1.06 μm ; 12 Hz; $5 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$). Расшифровка спектров проводилась с использованием справочника [6].

Сравнение спектров излучения лазерной плазмы, которая образуется из мишеней различной структуры, в области длин волн 235–560 nm показано на рисунке. Данный рисунок не откорректирован на относительную спектральную чувствительность регистрирующей аппаратуры и дает возможность судить лишь об изменении распределения интенсивности по спектру при изменении структуры мишени. Наиболее интенсивное излучение в случае монокристалла принадлежит излучению атомов меди 521.8 nm Cu I с энергией верхнего уровня 6.19 eV, а в случае поликристалла излучению атомов меди 324.8 и 327.4 nm Cu I с энергиями верхних уровней 3.82 и 3.78 eV. Их интенсивность мы сопоставили для обоих спектров для наглядности изменения распределения интенсивности излучения в спектрах. Вслед за этими спектральными линиями можно выделить еще несколько, интенсивность которых в несколько раз выше интенсивности излучения спектральных линий других длин волн. В случае поликристалла это: 303.9 nm In I, $E_b = 4.08 \text{ eV}$; 521.8 nm Cu I, $E_b = 6.19 \text{ eV}$; 410.1 nm In I, $E_b = 3.02 \text{ eV}$; 302.2 nm Cu I, $E_b = 9.17 \text{ eV}$; 451.1 nm In I, $E_b = 3.02 \text{ eV}$, а в случае монокристалла: 324.8 и 327.4 nm Cu I, $E_b = 3.82$ и 3.78 eV ; 510.6 nm Cu I, $E_b = 3.82 \text{ eV}$; 514.4 nm Cu I, $E_b = 7.8 \text{ eV}$; 525.4 nm In I, $E_b = 5.38 \text{ eV}$; 465.6 nm In II, $E_b = 15.32 \text{ eV}$.



Спектры излучения лазерной эрозивной плазмы на основе соединения CuInS_2 (\cdots монокристаллическая мишень, — поликристаллическая мишень). Отбор излучения проводился с расстояния от мишени 1 mm с поперечного разреза факела, параллельного поверхности мишени.

Откорректированные на спектральную чувствительность монохроматора и фотоумножителя данные относительно интенсивности излучения спектральных линий из исследуемой лазерной плазмы приведены в таблице. Также в таблице представлены данные о длине волны излучения и энергии верхнего уровня излучающей частицы. Это дает

Интенсивности спектральных линий, наблюдающихся в спектрах излучения лазерной эрозионной плазмы на основе мишеней поликристаллического (I_p) и монокристаллического (I_m) соединения CuInS_2

λ , nm	Атом, ион	E_b , eV	I_p , a.u.	I_m , a.u.
260.2	In I	5.04	—	1.2
271	In I	4.84	21.8	—
276.9	Cu I	9.55	15.7	1.0
289	In II	12.1	9.9	0.8
293.3	In I	4.49	39.2	—
302.2	Cu I	9.17	53.9	—
303.9	In I	4.08	> 60	—
319.4	Cu I	5.52	37.9	—
324.8	Cu I	3.82	> 60	15.2
327.4	Cu I	3.78	> 60	14.8
330.8	Cu I	8.82	—	3.0
340.2	Cu I	9.33	27.9	—
345	Cu I	9.37	26.9	0.8
348.4	Cu I	9.06	23.2	0.8
352.4	Cu I	8.94	19.6	0.9
353	Cu I	5.15	14.2	1.3
360.9	Cu I	5.08	—	1.5
362.1	Cu I	8.94	12.0	1.3
371.6	In II	16.7	6.0	0.5
404.4	Cu II	11.85	24.1	—
406.3	Cu I	6.87	19.5	1.8
410.1	In I	3.02	> 60	—
412.3	Cu I	8.42	27.9	—
424.9	Cu I	7.99	12.6	0.8
425.9	Cu I	7.88	26.1	4.3
435.5	S III	21.15	16.0	—
437.8	Cu I	7.8	20.1	1.6
441.6	Cu I	7.88	15.1	0.6
451.1	In I	3.02	51.3	—
455.2	S II	18.92	3.5	3.1
465.6	In II	15.32	8.2	5.0
468.1	In II	15.32	3.4	2.6
469.4	S I	9.16	4.7	1.5
470.5	Cu I	7.74	—	3.0

(Продолжение таблицы)

λ , nm	Атом, ион	E_b , eV	I_p , а.е.	I_m , а.е.
479.4	Cu I	8.09	3.8	1.3
487.8	In I	5.56	3.2	1.8
501.8	In I	5.49	—	2.2
510.6	Cu I	3.82	19.6	14.0
514.4	Cu I	7.8	29.9	8.1
521.8	Cu I	6.19	59.6	21.9
525.4	In I	5.38	—	6.9
529.3	Cu I	7.74	10.0	4.8
535.2	Cu I	7.73	5.1	3.2
540.8	Cu I	8.02	—	2.5
556.5	S II	15.89	14.5	1.1

возможность сравнить интенсивности различных спектральных линий между собой как в спектрах на основе мишеней с разной структурой, так и в одном спектре. В таблицу включены только наиболее интенсивные спектральные линии излучения плазмы на основе монокристаллической мишени, интенсивность которых дает возможность уверенно отличить их от непрерывного излучения. Специальное исследование малоинтенсивных линий, о наличии которых можно судить из вида спектра, не проводилось.

Распределение интенсивности по спектру излучения лазерной плазмы на базе монокристаллической мишени указывает на уменьшение интенсивности излучения в области длин волн 275–450 nm по сравнению с поликристаллической мишенью. Выделяется значительный вклад спектральных линий однозарядных ионов и излучения высоковозбужденных атомов индия в суммарную интенсивность спектра лазерной плазмы на основе монокристалла. Для многих из этих спектральных линий такой вклад даже выше, чем в случае плазмы поликристаллической мишени. Зато в случае спектра излучения плазмы поликристаллической мишени наблюдаются двухзарядные ионы серы, количество наблюдаемых спектральных линий всех элементов в спектре больше, а интенсивность значительно выше. Это говорит о существовании специфики процесса образования ионов в лазерной плазме. Ионы серы, несмотря на значительную энергию ионизации, проявляются в спектрах, а атомарных

линий лишь несколько. В случае меди вместо ионов в спектрах наблюдается излучение при переходах с автоионизационных состояний, которые образуются вследствие перехода одного из $3d^{10}$ -электронов совместно с $4s$ -электроном на внешние электронные состояния. Автоионизационные состояния меди в случае лазерной плазмы с монокристаллической мишени проявляются значительно слабее. Из таблицы хорошо видно, что наименьшие отличия интенсивности для плазмы на основе разных мишеней характерны для излучения ионов и высоковозбужденных атомов. Наибольшее отличие в интенсивности достигает порядка величины и принадлежит интенсивности излучения, возникающего при переходах с автоионизационных двухэлектронных возбужденных состояний атомов меди. Нижние возбужденные состояния атомов индия, в случае излучения плазмы на основе монокристаллической мишени, почти не проявляются, что для атомов серы наблюдается в обоих случаях, и указывает на отличие процессов атомизации мишеней разной степени упорядочения.

Верхние возбужденные состояния атомов при этом образуются в основном при рекомбинации ионов, а отсутствие нижних возбужденных состояний при температуре в лазерном факеле порядка одного электронвольта свидетельствует о наличии в плазме молекул и радикалов. Медь, судя по спектру, наиболее эффективно выходит из состава молекул исходного соединения. Несмотря на отличия в атомизации мишеней поли- и монокристаллической структуры, специфика образования ионов (особенно хорошо это видно на примере серы) присутствует в обоих случаях. Это особенно интересно, учитывая, что поглощение мишенью энергии лазерного излучения увеличивается с увеличением количества дефектов в структуре кристалла. Поэтому следовало бы ожидать не только улучшения атомизации мишени, но и изменения механизма образования атомарных ионов. На основании вышеизложенного можно выдвинуть гипотезу о том, что процессу атомизации монокристаллической мишени предшествует ионизация молекул, последующая деструкция которых приводит к особенностям проявления в спектре излучения атомарных ионов. Хотя, как видно из спектра излучения плазмы на базе поликристаллической мишени, чем больше дефектов структуры, тем больше поглощение излучения и тем больше может проявляться расслоение при фазовых переходах, что вследствие одновременного испарения компонент мишени также влияет на количество и зарядность атомарных ионов многокомпонентной плазмы.

Таким образом, при подобию проявления атомарных ионов разных элементов в спектрах излучения лазерной плазмы на базе моно- и поликристаллического соединения CuInS_2 процессы атомизации мишеней с разной структурой и образования при этом атомарного индия отличаются.

Список литературы

- [1] Зарецкая Е.П., Викторов И.А., Гременюк В.Ф., Мудрый А.В. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 2. С. 17–23.
- [2] Gritsook B.N., Fodchoock I.M., Nichiy S.V., Paranchich U.S., Politanskiy R.L. // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2000. V. 3. N 4. P. 460–462.
- [3] Kotlyarchuk B.K., Popovich D.I., Serednytski A.S. // Physics and Chemistry of Solid State. 2004. V. 5. N 3. P. 481–484.
- [4] Lade R.J., Claeysens F., Rosser K.N., Ashfold M.N.R. // Appl. Phys. A. 1999. V. 69. P. S935–S939.
- [5] Шуаибов А.К., Чучман М.П., Шимон Л.Л., Качер И.Э. // Украинский физический журнал. 2003. Т. 48. № 3. С. 223–231.
- [6] Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Славный В.А., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий. М.: Наука, 1969. 784 с.