ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 6, № 2 (2002) с. 168–171

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 6, No. 2 (2002) p. 168–171

ЛАЗЕРНЕ РОЗПОРОШЕННЯ ПОЛІКРИСТАЛІЧНОЇ МІШЕНІ НА ОСНОВІ СПОЛУКИ $CuSbS_2$

О. К. Шуаібов, Л. Л. Шимон, А. Й. Дащенко, І. Е. Качер, М. П. Чучман
Ужгородський національний університет, кафедра квантової електроніки,
вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000, Україна
(Отримано 7 червня 2001 р.)

Подано результат дослідження оптичних характеристик лазерної плазми на основі сполуки $CuSbS_2$, яка формувалась у вакуумі при допомозі неодимового лазера з потужністю в точці фокусування променя $\leq 5 \cdot 10^8$ Вт $\cdot$ см$^{-2}$. Вивчено спектри випромінювання лазерної плазми в ділянці 210–600 нм та динаміку випромінювання спектральних ліній, що належать продуктам розпаду сполуки $CuSbS_2$. У випромінюванні плазмового факела найінтенсивнішими були спектральні лінії атомів міді в діяпазоні 320–520 нм та атомів сурми в ділянці 230–290 нм. Дослідження часових характеристик випромінювання лазерної плазми вказує на значну роль при заселенні збуджених станів атомів та йонів — продуктів розпаду сполуки $CuSbS_2$, реакцій дисоціятивної рекомбінації комплексних йонів. Результати оптичної діягностики лазерної плазми становлять інтерес для оптимізації лазерного напорошення тонких плівок з полікристалічної шихти на основі сполуки $CuSbS_2$, які є робочими елементами сонячних батарей.

Ключові слова: лазерна плазма, випромінювання, сполука $CuSbS_2$, динаміка розпорошення.

PACS number(s): 52.80.–s, 52.20.Jm

I. ВСТУП

Полікристалічну шихту на основі сполуки $CuSbS_2$, як і на сполуках типу $CuInS(Se)_2$ [1,2], використовують для лазерного напорошення тонких фоточутливих плівок. Для оптимізації лазерного напорошення плівок з подібних сполук важливим є дослідження механізмів їх розпорошення та визначення параметрів отриманої лазерної плазми. Такі експерименти доповнюють відповідні мас-спектроскопічні дослідження лазерної плазми кристалів, оскільки можуть відповісти на питання не лише про йонний склад плазми, але й про склад збуджених частинок плазми (в тому числі й метастабільних), від яких значно залежить отримання якісних плівок. Ми також дослідили оптичні характеристики лазерної плазми на основі окремих складових сполуки $CuSbS_2$ при умовах, які близькі до умов розпорошення полікристалічної шихти. У праці [3] наведено спектральні характеристики випромінювання лазерної плазми міді, а результати дослідження випромінювання лазерної плазми сурми подано в статті [4]. При умовах експериментів, описаних у [3,4], лазерний факел з поверхні масивної мішені на основі чистої сірки не формувався, тому ми не досліджували відповідних оптичних характеристик.

II. УМОВИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

У цій статті наведено результати дослідження оптичних характеристик лазерної плазми на основі сполуки $CuSbS_2$. Методику, техніку та умови описано в працях [4–6]. Як мішень використовували масивний зразок з полікристалічної шихти на основі сполуки $CuSbS_2$, який встановлювали у вакуумну камеру із залишковим тиском повітря ≤ 7 Па. Питома потужність лазерного випромінювання на поверхні мішені складала $(3-5) \cdot 10^8$ Вт $\cdot$ см$^{-2}$.

Результати дослідження спектрів випромінювання лазерної плазми на основі сполуки $CuSbS_2$ наведено в таблиці. Реєстрацію випромінювання проводили з точки, яка віддалена від поверхні мішені на 7 мм. Ідентифікували спектральні лінії за допомогою таблиць [7,8] і праці [9]. У таблиці подано відносні інтенсивності спектральних ліній випромінювання, які отримані з урахуванням спектральної чутливости системи реєстрації (J/k_λ). В останній колонці таблиці наведено величину $\Delta J/k_\lambda$ для відповідних спектральних ліній лазерної плазми на основі сполуки $CuSbS_2$ та простих мішеней із сурми та міді. Величина $\Delta J/k_\lambda$ — це відношення інтенсивности випромінювання відповідної спектральної лінії до сумарної інтенсивности лінійчатого випромінювання лазерної плазми в ділянці 210–600 нм.

III. ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАЗЕРНОЇ ПЛАЗМИ

Випромінювання лазерного факела на основі сполуки $CuSbS_2$ визначали, в основному, спектральними лініями атомів міді та сурми. Сірка у спектрах випромінювання зображена малоінтенсивними лініями 527.9 нм S I, та 455.3; 301.6 нм S II. Порівняно з лазерною плазмою на основі чистої міді [4] в досліджуваній плазмі відсутні інтенсивні спектральні лінії атомів міді зі зміщених енерґетичних станів Cu I ($\Delta\lambda$ = 210–230 нм). Кількість спектральних ліній Sb I та їх внесок у випромінювання багатокомпонентної лазерної плазми також скорочується. Для більшости спектральних ліній Cu I такий внесок зріс або залишився на попередньому рівні. Оскільки при помірному лазерному опромінюванні кристалічної мішені основними йонами є однозарядні йони окремих його складових та комплексні йони з хемічним складом вихідної сполуки [10], то основним каналом утворення збуджених атомів Cu і Sb можуть бути реакції рекомбінації йонів Cu^+, Sb^+, $CuSbS_2^+$ з повільними електронами [11]. Діягностику лазерної плазми на основі сполуки $CuSbS_2$ найдоцільніше проводити за спектральними лініями $\lambda = 521.8$; 515.3; 510.6 нм Cu I, а в ультрафіолетовій ділянці спектра за $\lambda = 259.8$; 252.9 нм Sb I.

Щоб повніше дослідити формування збуджених атомів лазерної плазми на основі сполуки $CuSbS_2$, вивчали часові характеристики її випромінювання (рис. 1) та відповідні характеристики лазерної плазми міді (рис. 2). Найкоротшим із лазерної плазми міді було випромінювання на $\lambda = 219.9$ нм Cu I ($\tau \leq 100$ нс), верхній стан для якої зміщений, а нижній — метастабільний. Випромінювання на $\lambda = 521.8$ та 327.4 нм Cu I затримано в часі на 200–250 нс порівняно з випромінюванням спектральної лінії 219.9 нм Cu I. Це пов'язано зі самопоглинанням на резонансних переходах Cu I в початкові моменти випаровування мідної мішені та каскадним заселенням їхніх верхніх енерґетичних станів у процесі дифузії рекомбінаційного потоку в напрямку до низько розташованих станів атома міді. Для лазерної плазми на основі сполуки $CuSbS_2$ найменш тривалим було випромінювання на $\lambda = 301.6$ нм S II, верхній енерґетичний стан якої можна вважати за вузьке місце рекомбінаційного потоку йонної складової плазми (E_i = 20.37 eB). Осцилограми випромінювання на $\lambda = 521.8$; 327.4 нм Cu I (рис. 1) відмінні від відповідних даних для лазерної плазми міді (рис. 2), що, вірогідно, зумовлено значним внеском дисоціятивної рекомбінації комплексних йонів $CuSbS_2^+$, $CuSbS^+$ та інших у процесах заселення збуджених станів Cu I. Константи швидкости для таких реакцій зростають зі збільшенням складности комплексних йонів і можуть переважати $1 \cdot 10^{-6}$ см^3/с. Для атомарної складової лазерної плазми кристала вузьким місцем рекомбінаційного потоку є $5P^3_{2,1,0}$-стани S I з енерґією 9.21 eB.

IV. ВИСНОВКИ

Таким чином, установлено, що при дії YAG: Nd^{3+}-лазера потужністю (3–5) $\cdot$ 10^8 Вт$\cdot$см$^{-2}$ на масивний зразок із полікристалічної шихти на основі сполуки $CuSbS_2$ формується лазерний факел, випромінювання якого визначається інтенсивними спектральними лініями 521.8; 515.3; 510.6; 327.4; 324.8 нм Cu I і лініями Sb I в діяпазоні 230–290 нм; вузьке місце рекомбінаційного потоку в системі атомних рівнів визначається спектральною лінією 527.9 нм S I (E_a = 9.21 eB), а для йонної складової $\lambda = 306.1$ нм S II (E_i = 9.21 eB); динаміка випромінювання на переходах Cu I і Sb I в багатокомпонентній лазерній плазмі значно визначається реакціями дисоціятивної рекомбінації комплексних йонів з електронами.

λ, нм Атом, іон	Верхній рівень	E_{up}, eB	J/k_λ, від. од.	$\Delta J/k_\lambda$, %		
				$CuSbS_2$	Cu	Sb
527.9 S I	$5p^3P_{2,1,0}$	9.21	0.10	<5	–	–
521.8 Cu I	$4d^2D_{5/2}$	6.19	1.00	30	10	–
515.3 Cu I	$4d^2D_{3/2}$	6.19	0.50	15	5	–
510.6 Cu I	$4p^2P^0_{3/2}$	3.82	0.40	10	(<1)	–
504.7 S II	$4p^2P^0_{3/2}$	16.52	0.10	5	–	–
465.7 S II	$4p^4S^0_{3/2}$	16.52	0.05	<5	–	–
455.3 S II	$4p^{12}P^0_{3/2}$	17.81	<0.05	(<1)	–	–
427.3 Cu I	$5s^{14}D_{7/2}$	7.74	<0.05	(<1)	(<1)	–
406.3 Cu I	$5d^2D_{3/2,5/2}$	6.87	<0.05	(<1)	5	–
368.5 Cu I	$4d^{14}F_{5/2}$	9.09	<0.05	(<1)	(<1)	–
327.4 Cu I	$4p^2P^0_{1/2}$	3.79	0.25	10	10	–
324.8 Cu I	$4p^2P^0_{3/2}$	3.82	0.20	10	10	–
301.6 S II	$4d^{12}G_{7/2}$	20.37	0.05	<5	–	–
287.8 Sb I	$5p^2(^3P_0)6s^4P_{1/2}$	5.36	0.10	<5	–	5
277.0 Sb I	$5p^2(^3P_1)6s^4P_{3/2}$	5.69	<0.05	<1	–	10
267.1 Sb I	$5p^2(^3P_1)6s^2P_{5/2}$	5.69	<0.05	<1	–	5
259.8 Sb I	$5p^2(^3P_1)6s^2P_{1/2}$	5.82	0.25	5	–	10
252.9 Sb I	$5p^2(^3P_2)6s^2P_{3/2}$	6.12	0.10	<5	–	10
231.1 Sb I	$5p^2(^3P_0)6s^4P_{1/2}$	5.36	<0.05	<1	–	10

Таблиця 1. Розподіл інтенсивности та ефективних потоків випромінювання в спектрі лазерного факела з поверхні кристала $CuSbS_2$ і пластин з міді та сурми.

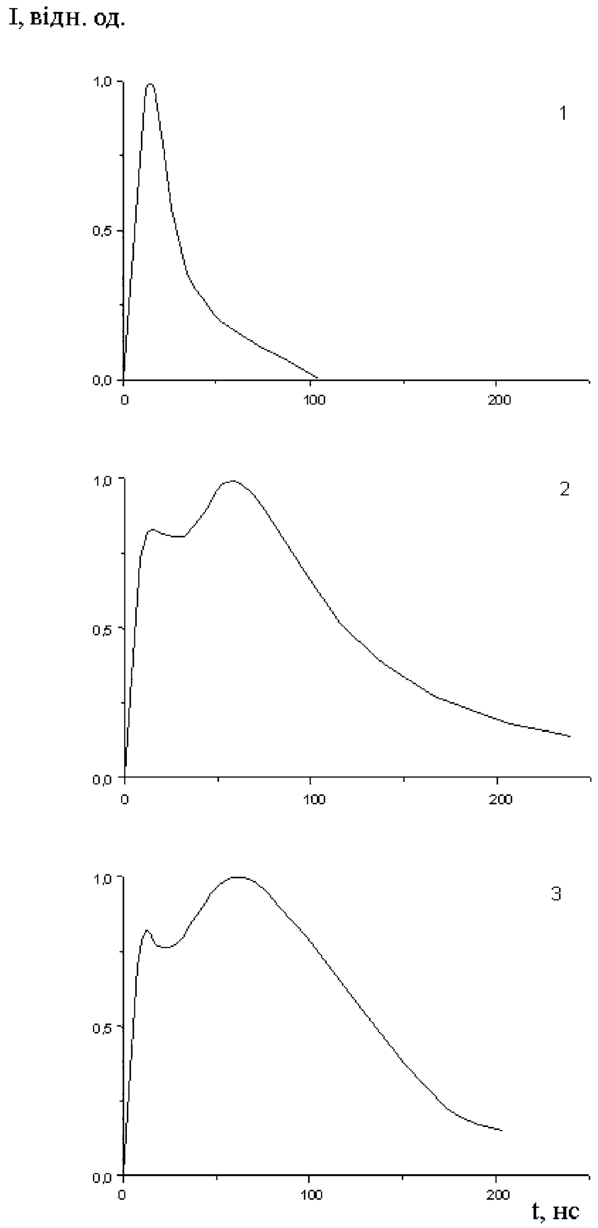

Рис. 1. Осцилограми випромінювання спектральних ліній плазми ядра ($r = 1$ мм) лазерного факела з поверхні полікристалічної мішені на основі сполуки $CuSbS_2$: $\lambda = 301.6$ нм S II (1); 521.8 нм Cu I (2); 327.4 нм Cu I (3).

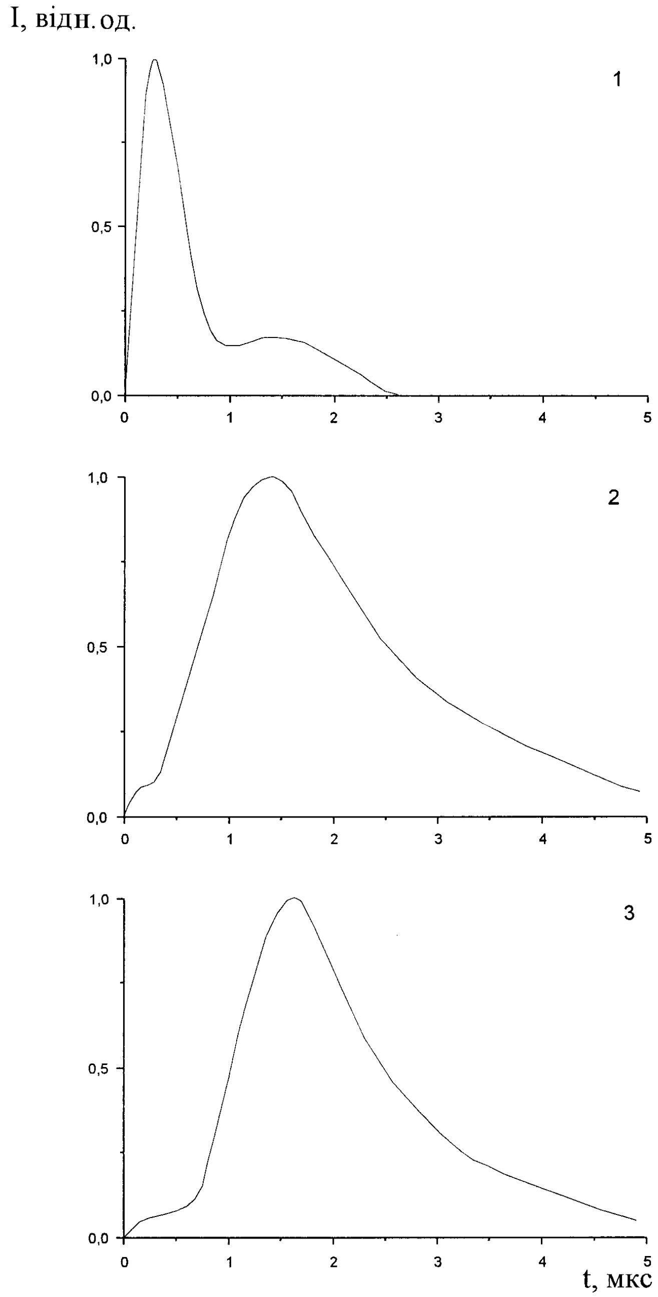

Рис. 2. Осцилограми випромінювання спектральних ліній лазерної плазми з поверхні мідної мішені: $\lambda = 219.9$ нм Cu I (1); 521.8 нм Cu I (2); 327.4 нм Cu I (3).

[1] D. Hanemann, S. N. Sany, D. L. Kristensen, Thin Solid Films **163**, 167 (1988).

[2] Е. П. Зорецкая, Е. П. Викторов, В. Ф. Гременок, А. В. Мудрый, Письма журн. тех. физ. **27**, 17 (2001).

[3] A. K. Shuaibov, L. L. Shimon, A. J. Dashchenko, M. P. Chuchmanm, Uzhhorod Univ. Scientific Herald., ser. phys., part 2, №8, 348 (2000).

[4] О. К. Шуаібов, Л. Л. Шимон, А. Й. Дащенко, М. П. Чучман, Укр. фіз. журн. **46**, 1144 (2001).

[5] А. К. Шуаибов, Л. Л. Шимон, М. П. Чучман, Журн. тех. физ. **71**, 85 (2001).

[6] А. К. Шуаибов, А. И. Дащенко, И. В. Шевера, Физика плазмы **27**, 658 (2001).

[7] А. Н. Зайдель, В. К. Прокофьев, С. М. Райский *и др.*, *Таблицы спектральных линий* (Наука, Москва, 1969).

[8] А. Р. Стриганов, Н. С. Свентицкий, *Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизированных ато-*

мов (Наука, Москва, 1966).
[9] Ю. М. Смирнов, Химия высоких энергий **26**, 7 (1992).
[10] И. Э. Качер, И. И. Опачко, Ю. Ю. Риган, Укр. фіз. журн. **34**, 1728 (1989).
[11] Л. Т. Сухов, *Лазерный спектральный анализ* (Наука, Новосибирск, 1990).

LASER DUSTERING OF A POLYCRYSTALLINE TARGET ON THE BASIS OF THE $CuSbS_2$ COMBINATION

A. K. Shuaibov, L. L. Shimon, A. J. Dashchenko, J. E. Kacher, M. P. Chuchman
Uzhgorod National University, Department for Quantum Electronics
54 Voloshyn Str., Uzhgorod, UA–88000, Ukraine

The research results of the laser plasma optical characteristics on the $CuSbS_2$ combination base which was formed in vacuum with the help of neodymium laser at power in a beam focussing point of $5 \cdot 10^8\ \mathrm{W \cdot cm^{-2}}$ are shown. The spectra of the laser plasma radiation in the field of 210–600 nm and spectral lines radiation dynamics of the $CuSbS_2$ combination products destruction were studied. In radiation of the plasma plume the most intensive were found to be spectral lines of the copper atoms in the range of 320–520 nm and those of the antimony atoms in the field of 230–290 nm. The research of the radiation temporary characteristics of laser plasma indicates a significant role in the population of atoms and ions which are the $CuSbS_2$ destruction products excited levels of a dissociative recombination reactions of the complex ions.

The outcomes of the laser plasma optical diagnostics are interesting for optimisation laser deposition of thin films from polycrystals on $CuSbS_2$ base, which are the working element of solar batteries.