

УДК 537.52:621.327

Г.Е. Ласлов, М.П. Чучман, О.К. Шуайбов

Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, Ужгород, 88000

e-mail: shuaibov@univ.uzhgorod.ua, lgeza@ukr.net

## ЧАСОВА ЕВОЛЮЦІЯ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕМПЕРАТУРИ У БАГАТОКОМПОНЕНТНІЙ ЛАЗЕРНІЙ ПЛАЗМІ

Досліджено випромінювання лазерної плазми на основі сполуки  $\text{CuInSe}_2$  на відстані 1 мм від поверхні мішені. Виникнення лазерної плазми спричинено випромінюванням неодимового лазера ( $5 \cdot 10^8 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ ; 1064 нм; 20 нс; 12 Гц). Отримано часову динаміку заселеності збуджених станів атомів, температури і концентрації електронів. Спостерігались два максимуми на залежностях заселеностей збуджених станів від часу. В інтервалі часу 300 нс електронна температура змінюється в межах 1,6-1,2 еВ, а концентрація електронів у межах  $- 1,3 \cdot 10^{16} - 9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

**Ключові слова:** лазерна плазма, збуджений стан, енергетичний рівень, заселеність, електронна температура, концентрація, сполука  $\text{CuInSe}_2$ .

### Вступ

Дослідження часової еволюції лазерної плазми значно розширює наші знання про фізичні процеси, які відбуваються від початкової до кінцевої стадії її існування. Глибоке розуміння вищенаведених процесів дає можливість сформулювати тонкі плівки із заданими властивостями. Такі плівки на основі халькогенідів широко використовуються в таких галузях науки і техніки, як мікро-, нано- та оптоелектроніка і як високоефективні сонячні батареї [1-4].

Імпульсне лазерне напilenня має переваги над іншими методами отримання тонких плівок, оскільки цим методом можна контролювати процес напilenня змінюючи параметри лазерного випромінювання, умови синтезу. Але разом із тим, процес напilenня багатокомпонентних сполук має багато труднощів одержання необхідної структури та стехіометрії, які до сьогоднішнього часу ще потребують оптимізації. Тому вивчення часової еволюції параметрів багатокомпонентної лазерної плазми дуже важлива і актуальна задача.

Метою даної роботи є дослідження емісійних характеристик лазерної плазми, на основі яких можна визначити часову зміну електронної температури плазми при певних відстанях від поверхні мішені.

### Методика проведення експерименту

Експерименти проводились з використанням імпульсно-періодичного неодимового лазера, який працював у режимі модульованої добротності. Тривалість лазерної генерації складала 20 нс, частота повторення імпульсів – 12 Гц. Фокусування лазерного випромінювання здійснювалося за допомогою лінзи, яка мала фокусну відстань 50 см. Фокусуючи лазерне випромінювання у пляму діаметром 0,4-0,5 мм було отримано на поверхні мішені густину потужності  $5 \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2$ . Як мішень, 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 факелу товщиною 0,3 мм на відстані 1 і 7 мм від мішені за допомогою лінзи з фокусною відстанню 10 см.

Усереднені за часом спектри реєструвалися з використанням фотоелектронного помножувача ФЭУ-106 і самописця КСП-4. Систему ФЭУ-106 і МДР-2 калібрували за випромінюванням водневої та вольфрамкової ламп. Це дозволило виміряти відносні інтенсивності спектральних 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 та їх обговорення

Емісійні характеристики та динаміка інтенсивності випромінювання лазерної плазми на основі сполуки  $\text{CuInSe}_2$  представлені в роботах [5, 6]. Найбільш інтенсивні спектральні лінії відповідали випромінюванню атомів міді та індію [5]. Визначена усереднена електронна температура (0,7 еВ) і концентрація електронів ( $2,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) для лазерної плазми  $\text{CuInSe}_2$  на відстані 2 мм від поверхні мішені [7]. На основі осцилограм інтенсивності спектральних ліній міді нами побудовано залежності логарифма заселеності енергетичних рівнів для міді від часу (див рис. 1). З рис. 1 випливає, що швидкість зростання заселеності для нижніх збуджених станів вища, а перший максимум для них проявляється скоріше. Зі збільшенням енергії верхнього рівня зміна заселеності збудженого стану відбувається більш монотонно. Перший максимум спостерігається у часовому інтервалі 14-18 нс. Для нижніх збуджених станів також спостерігається другий максимум, час появи якого відповідає  $t=82-84$  нс. Ми бачимо, що стан  $4d \ ^2D_{3/2}$  з енергією верхнього рівня 6,191 еВ інверсно заселений відносно інших станів, а інверсія зменшується з часом.

Хід кривих для високоенергетичних станів атома міді подібний до ходу кривих низькоенергетичних рівнів з менш яскраво вираженими екстремумами.

Характер зміни заселеності збудженого стану індію з енергією 4,84 еВ, показаного на рис. 2, вказує на те, що у часовому інтервалі 10-50 нс атоми в таких збуджених станах утворюються найбільш ефективно. Тобто плазма є високоіонізованою у цьому випадку і у ній знаходиться значна кількість іонів, рекомбінація

яких призводить до утворення таких збуджених станів. Час спостереження першого максимуму для збуджених станів індію лежить в діапазоні  $\Delta t=10-14$  нс.

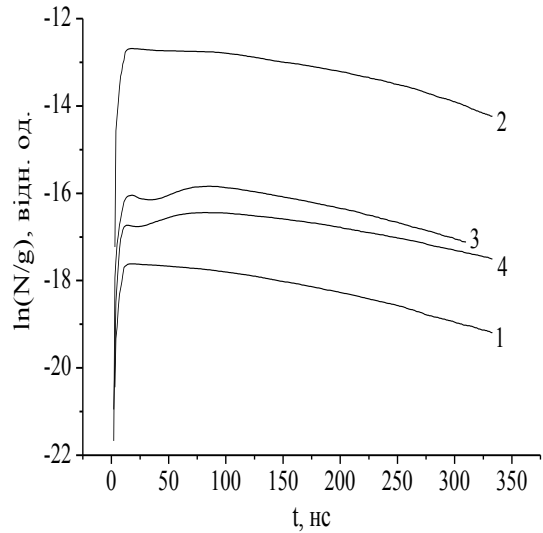


Рис. 1. Залежність логарифма заселеності від часу для збуджених станів атома міді (1 -  $4d \ ^2D_{5/2}$ ,  $E_{up}=6,192$  еВ; 2 -  $4d \ ^2D_{3/2}$ ,  $E_{up}=6,191$  еВ; 3 -  $4p \ ^2P_{1/2}$ ,  $E_{up}=3,786$  еВ; 4 -  $4p \ ^2P_{3/2}$ ,  $E_{up}=3,82$  еВ) на відстані 1 мм від мішені.

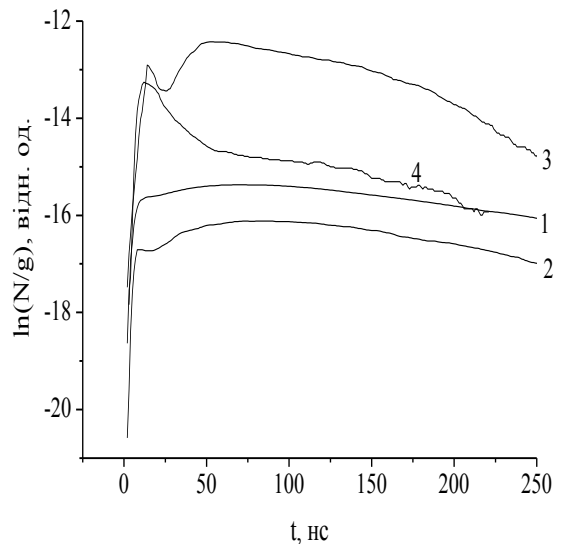


Рис. 2. Залежність логарифма заселеності від часу для збуджених станів атома (1 -  $6s \ ^2S_{1/2}$ ,  $E_{up}=3,022$  еВ; 2 -  $5d \ ^2D_{3/2}$ ,  $E_{up}=4,078$  еВ; 3 -  $7s \ ^2S_{1/2}$ ,  $E_{up}=4,50$  еВ; 4 -  $6d \ ^2D_{5/2}$ ,  $E_{up}=4,84$  еВ) індію на відстані 1 мм від мішені.

Після 25 нс заселеність енергетичного рівня індію (4,84 еВ) спадає, що можна

пояснити перерозподілом енергії між верхнім  $6d^2D_{5/2}$  та нижнім  $7s^2S_{1/2}$ ,  $E_{up}=4,50$  eV енергетичними станами, внаслідок теплової дифузії електронів з верхніх станів на низьколежачі. Для станів  $6d^2D_{5/2}$  та  $7s^2S_{1/2}$  спостерігається інверсія відносно станів  $6s^2S_{1/2}$ ,  $E_{up}=3,022$  eV та  $5d^2D_{3/2}$ ,  $E_{up}=4,078$  eV. Інверсія також зменшується з часом. Після 50 нс заселеність стану  $6d^2D_{5/2}$ ,  $E_{up}=4,84$  eV також спадає, але набагато повільніше.

Перший максимум найбільш виражений для верхніх збуджених станів, але для нижніх збуджених станів краще виражений другий максимум, який спостерігався в часовому проміжку 55-85 нс. Це ще краще виражено на осцилограмах спектральних ліній при переходах з цих станів [5].

Зменшення заселеності верхніх збуджених станів після 200 нс буде швидшою порівняно з проміжком часу 100-175 нс.

Отже можна виділити чотири характерні інтервали часу: 0-13 нс - збільшення заселеності і досягнення максимуму; 13-30 - зменшення заселеності для верхнього стану з енергією 4,84 eV і збільшення заселеності нижніх збуджених станів та стану з енергією 4,5 eV; 50 - 200 нс - повільне зменшення заселеності та 200-250 нс – швидше зменшення заселеності верхніх збуджених станів.

Для електронної температури максимальне значення досягається (див. рис. 3) при часі 13 нс, у часовому проміжку 13-200 нс відбувається зменшення електронної температури за експоненціальним законом. Після 200 нс спад електронної температури стає швидшим.

Концентрація електронів змінювалась в межах  $(1,3 \cdot 10^{16} - 9 \cdot 10^{14})$  см<sup>-3</sup>. Максимальна концентрація спостерігалась на початкових етапах при виникненні іонізованої плазми.

Аналіз заселеності енергетичних рівнів міді та індію від їх енергії (див. рис. 4) вказує на те, що низькоенергетичні стани міді і індію відповідають розподілу Больцмана, тобто для них характерна локальна термодинамічна рівновага.

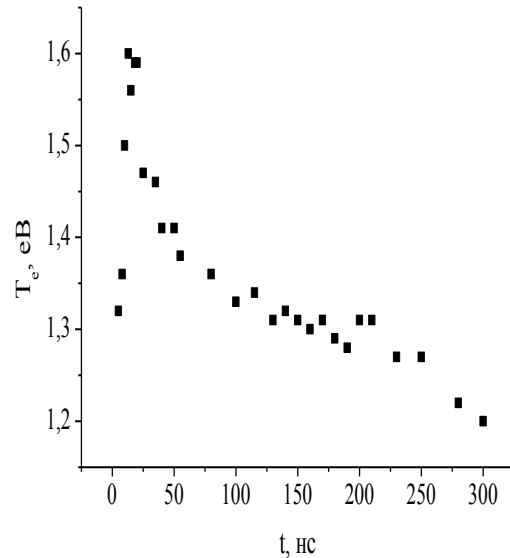


Рис. 3. Залежність електронної температури від часу для лазерної плазми на основі CuInSe<sub>2</sub>.

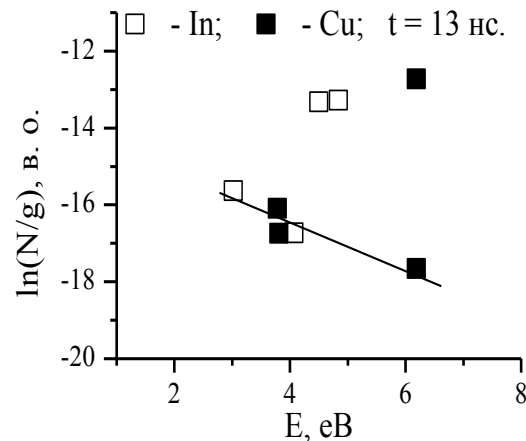


Рис. 4. Залежність заселеності збуджених станів індію та міді від їх енергії.

Якщо усереднити їхнє значення, тоді вони при різних часах спостереження відповідають стехіометричному співвідношенню сполуки CuInSe<sub>2</sub>. Це вказує на те, що режим з такою потужністю і відповідними умовами дає можливість отримати плівку з багатокомпонентної лазерної плазми, для якої зберігається стехіометричне співвідношення різних елементів. Із залежностей заселеності збуджених станів міді та індію від енергії верхнього рівня також впливає, що існують енергетичні стани, які не підлягають розподілу Больцмана. Виникнення цих станів може бути зумовлено рекомбінаційними процесами.

### Висновки

Отже, оптична емісійна спектроскопія дає можливість визначити особливості часової еволюції заселеності збуджених станів атомів багатокомпонентної лазерної плазми на основі сполуки  $\text{CuInSe}_2$ . Швидкість зростання заселеності нижніх збуджених станів вища, ніж для верхніх станів.

У випадку міді зі збільшенням енергії верхнього рівня зміна заселеності збудженого стану відбувається більш монотонно. Аналіз заселеності збуджених станів атомів індію на початкових стадіях існування лазерної плазми вказує на значну кількість іонів, рекомбінація яких призводить до утворення таких збуджених станів. Перший максимум найбільш виражений для верхніх збуджених станів, але для нижніх збуджених станів краще вираженим є другий максимум, поява

якого може бути пояснена тим, що після часу 25 нс посилюється перебіг кінетичних процесів у плазмі.

Максимальне значення електронної температури досягається при часі 13 нс, у часовому проміжку 13-200 нс відбувається зменшення електронної температури за експоненціальним законом, а після 200 нс спад електронної температури стає швидшим і відбувається лінійно.

Залежність заселеності збуджених станів індію та міді від їх енергії показує, що при різних часах спостереження для нижніх збуджених станів наявна термалізація, їх співвідношення відповідає стехіометричному співвідношенню елементів мішені.

В інтервалі часу 300 нс електронна температура змінюється в межах 1,6-1,2 еВ, а концентрація електронів - у межах  $1,3 \cdot 10^{16}$ - $9 \cdot 10^{14}$   $\text{см}^{-3}$ .

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Němec P., Frumar M. Chalcogenide-based amorphous thin films prepared by pulsed laser deposition // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2003. - V. 5. - N. 5. - P. 1047-1058.
2. Ju-Heon Yoon, Kwan-Hee Yoon, Won Mok Kim, Jong-Keuk Park, Young-Joon Baik, Tae-Yeon Seong and Jeung-hyun Jeong. High-temperature stability of molybdenum (Mo) back contacts for CIGS solar cells: a route towards more robust back contacts // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2011. - V. 44. - P. 1-7.
3. Amit Soni, Alpa Dashora, Vikas Gupta, Arora C.M., Rérat M., Ahuja B.L. and Ravinda Pandey. Electronic and optical modeling of solar cell compounds  $\text{CuGaSe}_2$  and  $\text{CuInSe}_2$  // *Journal of electronic materials*. – 2011. – V. 40. – N. 11. – P. 2197-2208.
4. Krysztapa A., Igalson M., Larsen J.K., Aida Y., Gütay L. and Sierbientritt S. Photoinduced current transient spectroscopy of defect levels in  $\text{CuInSe}_2$  and  $\text{CuGaSe}_2$  epitaxial and polycrystalline layers // *J.Phys. D: Appl. Phys.* – 2012. – V. 45. – P. 1-10.
5. Chuchman M.P., Shuaibov A.K., Laslov G.E., Shimon L.L. Emission characteristics and parameters of  $\text{CuInSe}_2$  laser torch plasma // *Ukrainian Journal of Physics*. – 2012. – V. 57, N. 1. – P. 24-30.
6. Chuchman M.P., Shuaibov A.K., Laslov G.E. Studying the energy characteristics of laser erosion plasma of a  $\text{CuInSe}_2$  target by time-resolved emission spectroscopy // *Technical Physics Letters*. – 2009. – V. 35. – N.8. – P. 764-767.
7. Chuchman M.P., Shuaibov A.K., Laslov G.E., Shimon L.L. Parameters of a multicomponent laser-induced plasma // *Technical Physics*. – 2011. – V. 56. – N. 1. – P. 151-153.

G.E. Laslov, M.P. Chuchman, A.K. Shuaibov  
Uzhhorod National University, Pidgirna Str., 46, Uzhhorod, 88000  
e-mail: [shuaibov@univ.uzhgorod.ua](mailto:shuaibov@univ.uzhgorod.ua), [lgeza@ukr.net](mailto:lgeza@ukr.net)

## TIME EVOLUTION OF ELECTRON TEMPERATURE IN THE MULTICOMPONENT LASER PLASMA

The emission of CuInSe<sub>2</sub> based laser ablation plasma has been investigated at a distance of 1 mm from the target surface. The plasma was formed by radiation of the neodymium laser ( $5 \cdot 10^8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; 1064 nm; 20 ns; 12 Hz). The temporal dynamics have been obtained for the plasma parameters, such as the population of excited states of atoms, electron temperature and density. Two peaks were observed in the temporal profile of the population of excited states. During the time interval of 300 ns, the electron temperature varied in the range of 1,6-1,2 eV and the density of electrons varied in the range of  $1,3 \cdot 10^{16}$ - $9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ .

**Key words:** laser plasma, excited state, energy level, population, electron temperature, density, CuInSe<sub>2</sub> compound.

Г.Е. Ласлов, М.П. Чучман, А.К. Шуайбов  
Ужгородский национальный университет, ул. Пидгирна, 46, Ужгород, 88000  
e-mail: [shuaibov@univ.uzhgorod.ua](mailto:shuaibov@univ.uzhgorod.ua), [lgeza@ukr.net](mailto:lgeza@ukr.net)

## ВРЕМЕННАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРОНОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМЕ

Исследовано излучение лазерной плазмы на основе соединения CuInSe<sub>2</sub> на расстоянии 1 мм от поверхности мишени. Возникновение лазерной плазмы вызвано излучением неодимового лазера ( $5 \cdot 10^8 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ ; 1064 нм; 20 нс; 12 Гц). Получена динамика заселенности возбужденных состояний атомов, электронной температуры и концентрации. Наблюдались два максимума на зависимостях заселенности возбужденных состояний от времени. Во временном интервале 300 нс электронная температура изменяется в пределах 1,6-1,2 эВ, электронная концентрация в промежутке  $1,3 \cdot 10^{16}$ - $9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

**Ключевые слова:** лазерная плазма, возбужденное состояние, энергетический уровень, населенность, электронная температура, концентрация, соединение CuInSe<sub>2</sub>.