

О.К. Шуаїбов, О.Й. Миня, Р.В. Грицак, А.О. Малініна, І.В. Шевера,
М.І. Ватрала, З.Т. Гомокі

Дослідження умов синтезу металевих і халькопіритових плівок з продуктів деструкції електродів перенапруженого наносекундного розряду в аргоні і повітрі

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», м.Ужгород, Україна, alexander.shuaibov@uzhnu.edu.ua

Приведено характеристики перенапруженого біполярного розряду тривалістю 100 - 150 нс в аргоні і повітрі, який запалювався між електродами з міді в аргоні, а також між електродом з алюмінію і електродом а халькопіриту (CuInSe_2) в повітрі. В процесі мікровибухів неоднорідностей на робочих поверхнях електродів в сильному електричному полі в міжелектродний проміжок вносяться пари міді, алюмінію і пари потрійного халькопіриту. Це створює передумови для синтезу тонких плівок міді і синтезу плівок на основі четверного халькопіриту - CuAlInSe_2 , які можуть осаджувались на кварцовій пластині, встановленій поблизу від центру розрядного проміжку.

Методом емісійної спектроскопії з високим часовим розділенням досліджено оптичні характеристики плазми, а також імпульси напруги на розрядному проміжку величиною $d = 1 - 2$ мм, імпульси струму і імпульсний енергетичних внесок в розряд. Ретельно досліджені спектри випромінювання плазми, що дозволило встановити основні продукти розпаду молекули халькопіриту і енергетичні стани атомів та однозарядних іонів алюмінію, міді і індію, які утворюються в розряді.

На основі продуктів деструкції електродів з алюмінію і потрійного халькопіриту осаджено за межами плазми тонкі плівки, які можуть мати склад четверного халькопіриту, досліджено спектри пропускання тонких плівок, осаджених при різних тисках повітря в розрядній камері.

Ключові слова: розряд, халькопіритні плівки, аргон, електроди.

Подано до редакції 2.11.2020; прийнято до друку 15.12.2020.

Вступ

Розвиток наносекундної і субнаносекундної сильнотривової електроніки призвів до широких застосувань цих пристроїв в різних галузях фізики і техніки [1]. Дослідження потужних наносекундних розрядів між металевими електродами в повітрі показали, що на їх основі можуть бути розроблені селективні «точкові» УФ-лампи на парах металів, а також можливо проводити синтез плівкових наноструктур оксидів міді, цинку і заліза в умовах інтенсивного опромінення підкладки і плівки

бактерицидним УФ випромінюванням [2-5]. Практичний інтерес являє і пошук нових застосувань для подібних розрядів з сильним перенапруженням міжелектродних проміжків [6].

При наносекундному розряді в повітрі в коротких розрядних проміжках ($d = 0,5 - 3$ мм) спостерігається утворення ектонів, яке супроводжується мікробухами природних неоднорідностей на поверхні металевих чи напівпровідникових електродів та викидом парів матеріалу електродів в газове середовище [7]. При розряді в інертних газах між електродами з перехідних металів (Cu, Zn, Fe) можливо проводити

синтез наноструктурованих металевих плівок, а при розряді між електродом з алюмінію і електродом з потрійного халькопїриту CuInSe_2 можливий синтез тонких плівок четверного халькопїриту типу $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$. В [8] повідомлялось про виготовлення тонкоплівкового сонячного елемента $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ (CIASE), де оптимальний вміст алюмінію відносно суми концентрацій індію і алюмінію $\text{Al}/(\text{In}+\text{Al})$ складав $\approx 0,2$. Порівняння цих значень з аналогічними величинами, для сонячних елементів, виготовлених без алюмінію, показали значне покращення ефективності пристрою на основі $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ внаслідок збільшення ширини забороненої зони поглинача в четверних сплавах. Тому важливим для мікро-наноелектроніки продовжує залишатись пошук нових плазмових методів синтезу тонких плівок на основі складних напівпровідникових сполук типу четверного халькопїриту.

Наноструктури чистих металів або складних халькопїритів на даний час одержують різними фізичними методами з газової фази при тепловому, лазерному [9] і магнетронному распиленні. Лазерні методи синтезу наноструктур є коштовними і вимагають застосування кваліфікованого персоналу, а інші газорозрядні методи вимагають застосування вартісного високовакуумного обладнання.

Дані про дослідження умов синтезу плівкових наноструктур або дрібнодисперсних порошоків на основі перехідних металів (Cu, Zn та Fe) в перенапруженому наносекундному розряді практично відсутні, тому актуальною є задача дослідження умов синтезу і основних характеристик таких наноструктур в інертних і молекулярних газах, яке можливе без застосування коштовного лазерного чи вакуумного обладнання.

Процес синтезу наноструктур, які одержуються з використанням перенапруженого розряду в газах між мідними і халькопїритними електродами завжди супроводжується інтенсивним опроміненням підкладки плазмою наносекундного розряду в спектральному інтервалі 200 – 300 нм [10, 11], що важливо для покращення їх електричних характеристик. Так, в [12] вказувалось, що асистування процесу росту прозорих провідних шарів на основі наноструктур оксиду цинку УФ-випромінюванням ртутної лампи сприяє покращенню їх електричних характеристик за рахунок створення додаткових донорних центрів і зменшенню розсіювання носіїв заряду на міжзеренних границях нановіскерів. Для синтезу тонких наноструктурованих плівок з продуктів розпорощення мідьвмісних електродів в перенапруженому наносекундному розряді відпадає необхідність застосування зовнішнього джерела УФ-випромінювання, оскільки досліджувана плазма сама є випромінювачем в спектральному діапазоні $\lambda\lambda = 200 - 230$ нм.

Дрібнодисперсні порошки міді на даний час знаходять застосування в змашувальних композиціях, що дозволяє застосовувати їх в різних вузлах тертя [13]. Мідні порошки різних розмірів використовуються як наповнювачі до поліетилену,

що сприяє монотонному зростанню напруги його руйнування і модуля пружності на згин [14], а також вони знаходять застосування в мікробіології і медицині при виготовленні медичних матеріалів широкої дії [15]. Ультрадисперсні порошки міді мають високу каталітичну активність в окисно-відновних реакціях, що важливо для їх застосувань в хімії. Вони також застосовуються (як ефективний бактерицидний матеріал) в системах фільтрування повітря, де характеризуються високою чутливістю до патогенних мікроорганізмів на протязі тривалого часу [16]. Тому важливо і надалі розробляти нові фізичні методи синтезу тонких наноструктурованих плівок міді і одержання дрібнодисперсних часток міді.

В статті приведені результати дослідження характеристик перенапруженого наносекундного розряду між електродами з міді в аргоні, а також між електродом з алюмінію і електродом з потрійного халькопїриту в повітрі; на основі продуктів розпилення електродів синтезовано тонкі плівки на основі парів алюмінію і потрійного халькопїриту (CuInSe_2); приводяться результати дослідження спектрів пропускання світла з спектрального діапазону 200 - 500 нм синтезованими в експерименті тонкими плівками, які були осаджені на кварцових підкладках за межами розряду з продуктів ерозії матеріалу електродів (Al + CuInSe_2).

I. Техніка і умови експерименту

Сильнострумовий наносекундний розряд між електродами з міді, а також між електродом з алюмінію і електродом з халькопїриту (CuInSe_2) запалювався в герметизованій камері з оргскла. Схема розрядного модуля і пристрою для осадження тонких плівок приведена на рис.1. Вона більш детально описана в [4,17]. Віддаль між мідними електродами складала $d = 2$ мм, а між електродом з алюмінію і електродом з халькопїриту – 1 мм. Це дозволяло досягати значного перенапруження розрядного проміжку при тисках аргону або повітря $p = 6,7; 13,3$ кПа, відповідно. Розрядна камера відкачувалась форвакумною помпою до залишкового тиску 10 Па, а після в камеру напускали аргон або повітря до тисків 6,7 або 13,3 кПа. Діаметр циліндричних електродів – складав 5 мм, а радіус закруглення їх робочої торцевої поверхні був однаковим і рівним - 3 мм.

Запалювання розряду відбувалось за допомогою біполярного високовольтного модулятора імпульсів напруги з загальною тривалістю імпульсів напруги 50 – 150 нс при амплітуді додатних і від'ємних складових $\pm 20 - 40$ кВ. Частота повторення імпульсів напруги була вибрана рівною 100 Гц, оскільки при більших частотах відбувалось значне нагрівання розрядного модуля. Осцилограми імпульсів напруги на розрядному проміжку і осцилограми імпульсів струму реєструвались за допомогою ширококутового емнісного дільника напруги, поясу Роговського та ширококутового осцилографа БЛОР-04 з часовим розділенням на рівні 2 - 3 нс.

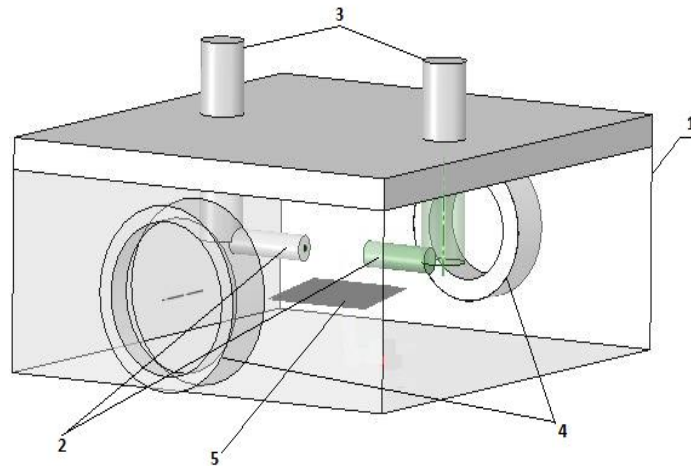


Рис. 1. Будова модуля з системою електродів перенапруженого наносекундного розряду в газах:
1 – корпус розрядної камери, 2 – електроди («Cu», «Al», «CuInSe₂»), 3 – високовольні вводи, 4 – кварцові вікна для спостережень за розрядом і реєстрації спектрів, 5 – підкладка для осадження тонких плівок.

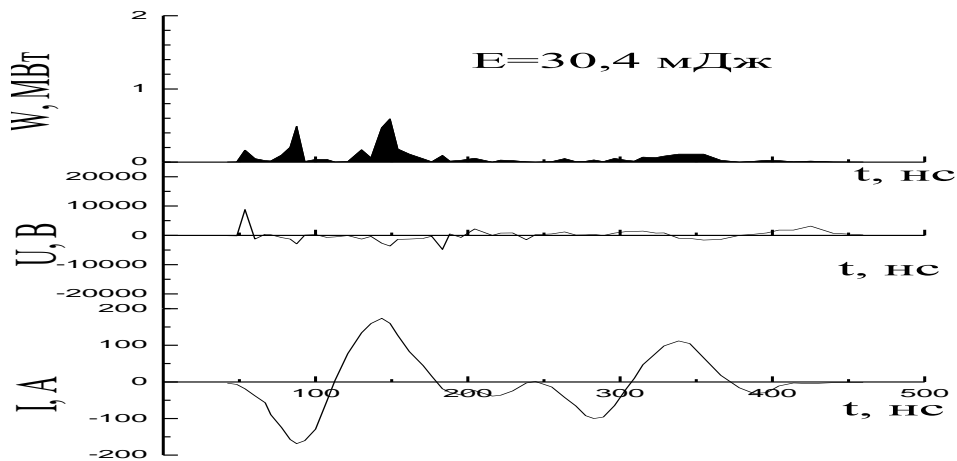


Рис. 2. Часові залежності імпульсної електричної потужності розряду, напруги між електродами з міді і струму наносекундного розряду при міжелектродній віддалі $d = 2$ мм в аргоні ($p(\text{Ar}) = 6,7$ кПа).

Для реєстрації спектрів випромінювання плазми використовувався монохроматор МДР-2 і фотопомножувач (ФЭУ-106). Сигнал з фотопомножувача надходив на підсилювач і фіксувався з використання амплітудно-цифрового перетворювача в автоматизованій системі вимірювання спектрів на дисплеї персонального комп'ютера. Випромінювання розряду досліджувалось в спектральній області 200 - 650 нм.

Результати контрольних експериментів з дослідження характеристик даного розряду при різних тисках повітря в системах, коли застосовувались два однакові електроди з алюмінію або з халькопіриту приведені в [18, 19]. Міжелектродна відстань в обох випадках складала 1 мм, що дозволяло порівнювати результати цих досліджень з даними експериментів з розрядом між різними електродами (електрод з «Al» і «CuInSe₂»).

В всіх випадках при тисках газів 6,7 або 13,3 кПа розряд був просторово – однорідним, що завдячує передіонізації газового середовища від пучка втікаючих з плазми електронів і супутнього рентгенівського випромінювання [20]. Об'єм розряду залежав от частоти слідування імпульсів напруги. Режим «точкового розряду» досягався лише при частотах повторення імпульсів напруги в діапазоні $f = 40 - 150$ Гц. При короткочасному збільшенні частоти до 1000 Гц об'єм плазми газорозрядного випромінювача зростав до 100 мм³.

На рис. 2, 3 приведені осцилограми напруги, струму і імпульсна потужність для перенапруженого наносекундного розряду між електродами з міді ($p(\text{Ar}) = 6,7$ кПа), а також електродом з алюмінію і електродом з потрійного халькопіриту ($p(\text{повітря}) = 13,3$ кПа).

Осцилограми напруги і струму були у формі

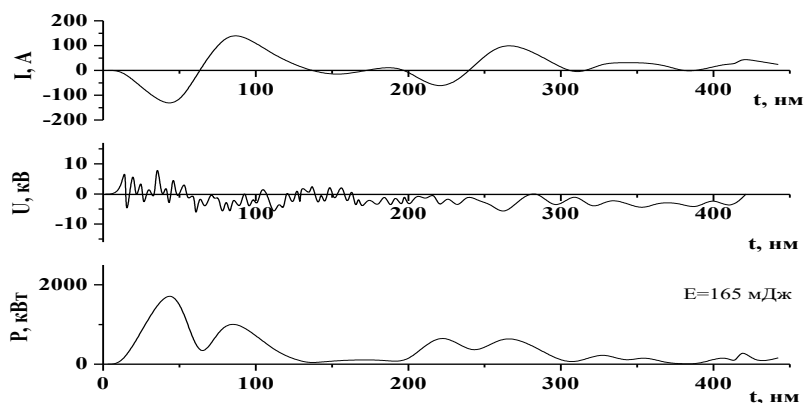


Рис. 3. Осцилограми струму, напруги та імпульсної потужності перенапруженого біполярного наносекундного розряду між електродами з алюмінію і з халькопіриту (CuInSe_2) при тиску повітря 13,3 кПа ($d = 1$ мм).

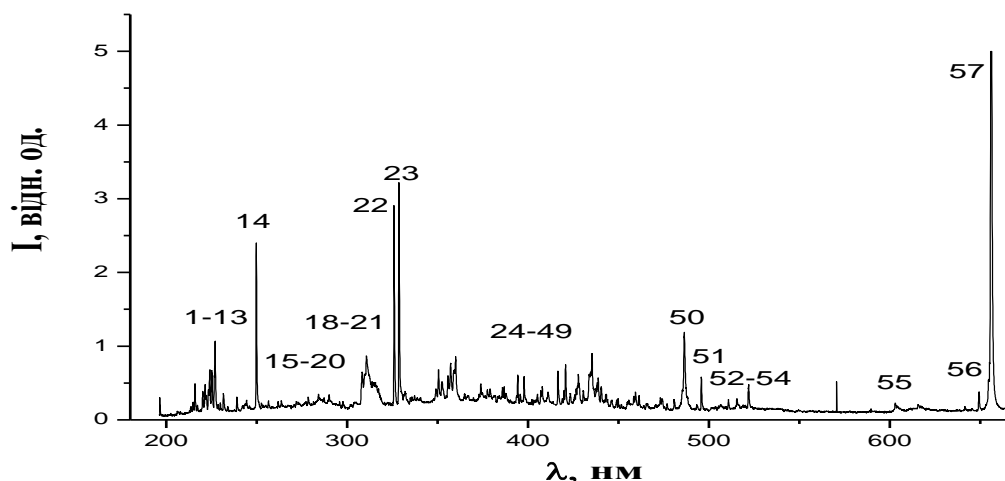


Рис. 4. Спектр випромінювання перенапруженого наносекундного розряду між мідними електродами в аргоні ($p(\text{Ar}) = 6,7$ кПа).

затухаючих в часі осциляцій тривалістю близько 7 - 10 нс, що зумовлено неузгодженістю вихідного опору високовольтного модулятор а з опором навантаження. Повна тривалість осциляцій напруги на проміжку та розрядного струму досягала 450 нс при тривалості окремих осциляцій напруги 7 - 10 нс, струму біля 70 нс. Короткотривалі осциляції найкраще проявлялись на осцилограмах напруги. На осцилограмах струму вони були згладжені (проінтегровані за часом) внаслідок великої сталої часу поясу Роговського, який використовувався в цих дослідженнях.

Для розряду в аргоні амплітуда найбільшого спаду напруги на електродах досягала в початковій стадії розряду і складала $\approx + 8$ кВ, струму ± 160 А, а імпульсної потужності -0,6 МВт, що забезпечувало енергетичний внесок за один розрядний імпульс в плазму на рівні 30,4 мДж (рис. 2).

Максимальна величина спаду напруги на розрядному проміжку в повітрі ($p = 13,3$ кПа)

складала 8 - 10 кВ, враховуючи додатну в від'ємну амплітуду напруги. Максимальна амплітуда струму досягала 250 - 300 А, а імпульсної потужності і енергетичному внеску в плазму 1,8 МВт і 165 мДж, відповідно (рис. 3).

II. Оптичні характеристики

Контрольні дослідження спектральних характеристик випромінювання плазми проводились для перенапруженого наносекундного розряду в повітрі між двома електродами з алюмінію і між двома електродами з халькопіриту (CuInSe_2) [18, 19]. При ідентифікації спектральних ліній в спектрах використовувались довідники [21-23].

В спектрі випромінювання розряду на суміші аргону з парами міді в УФ-діапазоні довжин хвиль 214 - 306 нм (рис.4; лінії 1-17; табл. 1) спостерігалось випромінювання на переходах атома і однозарядного

Таблиця 1

Результати ідентифікації спектру випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду між мідними електродами ($p(\text{Ar}) = 6,7$ кПа; $d = 2$ мм)

№	λ табл., нм	$I_{\text{експ}}$ відн.од.	Об'єкт	$E_{\text{нижн.}}$, еВ	$E_{\text{верх.}}$, еВ	Терм _{нижн}	Терм _{верх}
1	214.89	0.23	Cu II	1.39	7.18	$4s^2 \ ^2D$	$5f \ ^2F^o$
2	216.50	0.48	Cu I	0.00	5.72	$4s \ ^2S$	$4p' \ ^2D^o$
3	217.49	0.19	Cu II	8.92	14.61	$4p \ ^1F^o$	$4d \ ^1G$
4	220.05	0.38	Cu II	9.06	14.70	$4p \ ^3D^o$	$4d \ ^3F$
5	221.45	0.47	Cu I	1.39	6.98	$4s^2 \ ^2D$	$4p'' \ ^2P^o$
6	223.84	0.68	Cu I	1.64	7.18	$4s^2 \ ^2D$	$5f \ ^2F^o$
7	224.70	0.67	Cu II	2.72	8.23	$4s \ ^3D$	$4p \ ^3P^o$
8	226.30	1.06	Cu I	1.64	7.12	$4s^2 \ ^2D$	$7p \ ^2P^o$
9	229.43	0.23	Cu II	2.83	8.23	$4s \ ^3D$	$4p \ ^3P^o$
10	230.31	0.35	Cu I	1.64	7.02	$4s^2 \ ^2D$	$4p'' \ ^2D^o$
11	236.98	0.17	Cu II	3.26	8.49	$4s \ ^1D$	$4p \ ^3F^o$
12	239.26	0.30	Cu I	1.64	6.82	$4s^2 \ ^2D$	$6p \ ^2P^o$
13	244.16	0.26	Cu I	0.00	5.08	$4s \ ^2S$	$4p' \ ^4P^o$
14	249.21	2.41	Cu I	0.00	4.97	$4s \ ^2S$	$4p' \ ^4P^o$
15	261.83	0.24	Cu I	1.39	6.12	$4s^2 \ ^2D$	$5p \ ^2P^o$
16	282.43	0.34	Cu I	1.39	5.78	$4s^2 \ ^2D$	$4p'' \ ^2D^o$
17	306.34	0.65	Cu I	1.64	5.68	$4s^2 \ ^2D$	$4p' \ ^2P^o$
18	310.40	0.87	N ₂	Друга додатна система $C^3P_{u^+}-B^3P_{g^+}$ (4;3)			
19	311.67	0.50	N ₂	Друга додатна система $C^3P_{u^+}-B^3P_{g^+}$ (3;2)			
20	313.60	0.54	N ₂	Друга додатна система $C^3P_{u^+}-B^3P_{g^+}$ (2;1)			
21	315.93	0.51	N ₂	Друга додатна система $C^3P_{u^+}-B^3P_{g^+}$ (1;0)			
22	324.75	1.42	Cu I	0	3.82	$4s \ ^2S$	$4p \ ^2P^o$
23	327.39	1.43	Cu I	0	3.39	$4s \ ^2S$	$4p \ ^2P^o$
24	354.89	0.57	N ₂	Друга додатна система $C^3P_{u^+}-B^3P_{g^+}$ (3;2)			
25	357.69	0.76	N ₂	Друга додатна система $C^3P_{u^+}-B^3P_{g^+}$ (0;1)			
26	360.65	0.85	Ar I	11.62	15.06	$4s [1 \ 1/2]^o$	$6p [1/2]$
27	373.78	0.48	Ar II	21.50	24.81	$4p' \ ^2D^o$	$4d' \ ^2F$
28	377.05	0.41	Ar II	19.30	22.59	$4p \ ^4P^o$	$5s \ ^4P$
29	378.63	0.42	Ar II	16.41	19.68	$3d \ ^4D$	$4p \ ^2D^o$
30	385.05	0.43	Ar II	16.75	19.97	$4s \ ^4P$	$4p \ ^4S_0$
31	386.85	0.45	Ar II	19.97	23.17	$4p \ ^4S_0$	$4d \ ^4P$
32	387.52	0.35	Ar II	16.44	19.64	$3d \ ^4D$	$4p \ ^4D^o$
33	394.30	0.61	N ₂	Друга додатна система $C^3P_{u^+}-B^3P_{g^+}$ (2;5)			
34	397.93	0.58	Ar II	19.97	23.08	$4p \ ^4S_0$	$4d \ ^4P$
35	402.26	0.28	Cu I	3.79	6.87	$4p \ ^2P^o$	$5d \ ^2D$
36	405.29	0.34	Ar II	20.74	23.80	$4s'' \ ^2S$	$4p'' \ ^2P^o$
37	407.95	0.44	Ar II	18.45	21.49	$4s' \ ^2D$	$4p' \ ^2D^o$
38	411.28	0.37	Ar II	16.75	19.76	$4s \ ^4P$	$4p \ ^2D^o$
39	415.85	0.66	Ar I	11.55	14.53	$4s [1/2]^o$	$5p [1 \ 1/2]$
40	420.06	0.75	Ar I	11.55	14.50	$4s [1/2]^o$	$5p [2 \ 1/2]$
41	425.93	0.41	Ar I	11.83	14.74	$4s' [1/2]^o$	$5p' [1/2]$
42	427.81	0.62	N ₂	Друга додатна система $C^3P_{u^+}-B^3P_{g^+}$ (0;1)			
43	433.35	0.81	Ar I	11.83	14.69	$4s' [1/2]^o$	$5p' [1 \ 1/2]$
44	435.50	0.90	N ₂	Друга додатна система $C^3P_{u^+}-B^3P_{g^+}$ (4;9)			
45	441.67	0.44	N ₂	Друга додатна система $C^3P_{u^+}-B^3P_{g^+}$ (3;8)			
46	442.39	0.33	Ar I	11.72	14.52	$4s' [1/2]^o$	$5p' [1 \ 1/2]$
47	459.60	0.38	Ar I	11.83	14.52	$4s' [1/2]^o$	$5p' [1 \ 1/2]$
48	460.95	0.33	Ar II	18.45	21.14	$4s' \ ^2D$	$4p' \ ^2F^o$
49	470.23	0.20	Ar I	11.83	14.46	$4s' [1/2]^o$	$5p' [1 \ 1/2]$
50	487.62	1.21	Ar I	12.91	15.45	$4p [1/2]$	$7d [1 \ 1/2]$
51	495.67	0.57	Ar I	13.08	15.58	$4p [2 \ 1/2]$	$9d [3 \ 1/2]$
52	511.82	0.28	Ar I	13.09	15.52	$4p [2 \ 1/2]$	$6d' [2 \ 1/2]^o$
53	516.22	0.27	Ar I	12.91	15.31	$4p [1/2]$	$6d [1/2]$

Таблиця 1
(продовження)

54	521.82	0.46	Cu I	3.82	6.19	4p ² P ^o	4d ² D
55	570.02	0.52	Cu I	1.64	3.82	4s ² ² D	4p ² P ^o
56	653.81	0.37	Ar I	13.08	14.95	4p [2 ½]	4d' [½] ^o
57	656,29+ 659.61	5	H _α Ar I +	13.08	14.95	4p [2 ½]	4d' [½] ^o

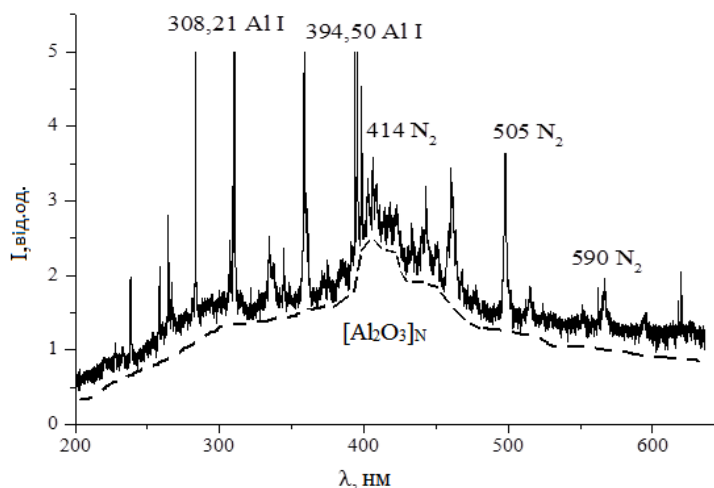


Рис. 5. Спектр випромінювання перенапруженого наносекундного розряду між електродами з алюмінію в суміші азоту з киснем (100-1; p = 101,3 кПа); штрихова лінія - [Al₂O₃]_N - позначення наночастинок оксиду алюмінію.

іона міді. Найбільш інтенсивною іонною спектральною лінією була лінія $\lambda = 224,70$ нм Cu II, а з атомарних найінтенсивнішою була лінія з $\lambda = 226,20$ нм Cu I. Найвищою енергією верхнього рівня для ліній Cu II була $E_{\text{верх}} = 14,70$ еВ, а для атомарних ліній максимальна енергія верхнього рівня складала $E_{\text{верх}} = 7,18$ еВ. Найінтенсивнішими в УФ-частині спектру були резонансні спектральні лінії з $\lambda = 324,75$ і $327,39$ нм Cu I, у яких нижнім енергетичним рівнем є основний рівень. В УФ спектрі також спостерігались смуги другої додатної системи молекули азоту, оскільки в експериментах використовувався аргон «технічної» чистоти, а відкачування розрядної камери відбувалось до залишкового тиску 10 Па. В діапазоні довжин хвиль 360 - 659 нм спостерігалось випромінювання переважно на переходах Ar I; ArII, а також інтенсивна спектральна лінія атома водню ($\lambda = 656,29$ нм H_α), яка зумовлена домішками повітря в аргоні і залишковим тиском повітря в камері після її відкачування форвакуумною помпою.

Для з'ясування природи неперервного випромінювання плазми розряду в паро-газовій суміші «повітря – Al - CuInSe₂» в спектральному діапазоні 200 - 550 нм, яке починало вже проявлятися при тиску повітря або сумішей азоту з киснем рівному 5 - 10 кПа і значно зростало за інтенсивністю при атмосферних тисках кисневмісних газів [19] було досліджено спектр випромінювання плазми розряду між двома алюмінієвими електродами в суміші «азот-кисень» (рис. 5).

В спектрах випромінювання розряду на основі

кисневмісних газів (повітря або суміші азоту з киснем) з домішками парів алюмінію [19] були зареєстровані широкі смуги випромінювання з максимумами в спектральних інтервалах 410 - 420 нм и 300 - 390 нм (рис. 4). Найбільша інтенсивність випромінювання цих смуг одержана при тисках кисневмісних газів 100 - 200 кПа. В розряді у сумішах на основі аргону ці смуги в спектрах випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду не спостерігались. В [24] приведені результати дослідження спектрів катодолумінесценції наноструктурованої кераміки оксиду алюмінію. Спектр цієї катодолумінесценції був практично ідентичним спектру, який був одержаний в нашому дослідженні випромінювання перенапруженого наносекундного розряду при тисках повітря 10 - 202 кПа або на суміші азоту з киснем (p = 101 кПа; рис. 4). В цих спектрах основною була смуга випромінювання з максимумом при $\lambda = 410 - 420$ нм (енергія кванту 3,0 еВ), до якої примикала більш широка короткохвильова смуга з максимумами енергії квантів при $E = 3,4; 3,8; 4,3$ еВ. Ультрафіолетові смуги фото- і катодолумінесценції наноструктурованого оксиду алюмінію пов'язують з випромінюванням F⁺-центрів, які утворені кисневими вакансіями [25]. Тому, з великою долею імовірності, природа неперервного випромінювання в досліджуваному розряді з алюмінієвими електродами в кисневмісних газах зумовлена випромінюванням наноструктур оксиду алюмінію

Спектр випромінювання і результати ідентифікації найбільш інтенсивних спектральних

лїній атома та однозарядного іона алюмінію, а також спектральних лїній продуктів розпаду молекули халькопїриту в плазмі перенапруженого наносекундного розряду між електродом з алюмінію і халькопїриту приведені на рис. 6 і в таблиці 2.

При тиску повітря 13,3 кПа спектральні лїнії атомів і іонів, продуктів матеріалу електродів і розпаду молекул повітря в плазмі, спостерігались на фоні широкосмугового випромінювання

наноструктур оксиду алюмінію і неперервного випромінювання, яке може бути зумовлено тепловим або рекомбінаційним випромінюванням плазми. Як впливає з [26], атоми міді і індію найменше зв'язані в молекулі халькопїриту, тому лїнійна частина спектру випромінювання плазми зумовлена, переважно, окремими спектральними лїніями атомів і однозарядних іонів міді і індію, як і для газорозрядної плазми на основі повітря

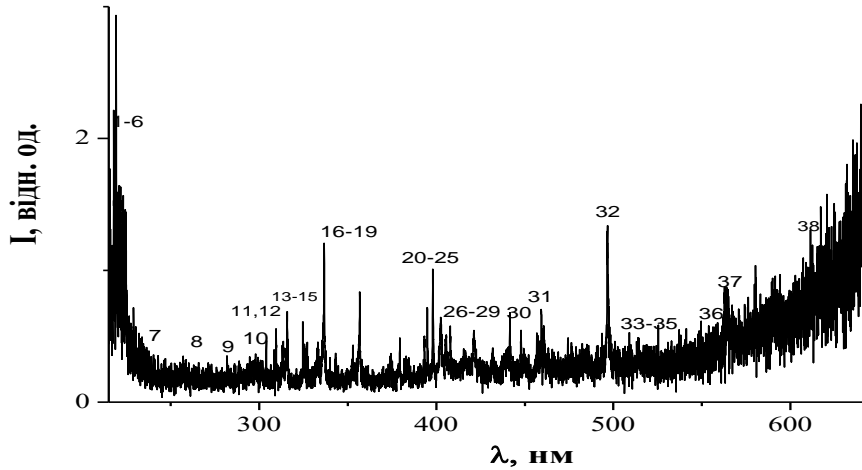


Рис. 6. Спектр випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду між алюмінієвим і халькопїритовим електродами при тиску повітря 13,3 кПа.

Таблиця 2

Результати ідентифікації найбільш інтенсивних спектральних лїній атома та однозарядного іона алюмінію і лїній продуктів розпаду молекули халькопїриту в перенапруженому наносекундному розряді (р(повітря) = 13,3 кПа).

№	λ , нм	$I_{\text{експ}}$ відн.од.	Об'єкт	$E_{\text{нижн.}}$, еВ	$E_{\text{верх.}}$, еВ	Терм _{нижн}	Терм _{верх}
1	214.89	1.39	Cu I	1.39	7.18	$4s^2\ ^2D$	$5f\ ^2F^o$
2	218.17	1.98	Cu I	0.00	5.68	$4s\ ^2S$	$4p'\ ^2P^o$
3	219.56	1.87	Cu II	8.78	14.43	$4p\ ^3D^o$	$4d\ ^3F$
4	219.95	1.74	Cu I	1.39	7.02	$4s^2\ ^2D$	$4p''\ ^2D^o$
5	221.45	1.64	Cu I	1.39	6.98	$4s^2\ ^2D$	$4p''\ ^2P^o$
6	225.80	1.27	Al I	0.00	5.49	$3p\ ^2P^o$	$7s\ ^2S$
7	239.07	0.35	Al II	13.07	18.26	$4p\ ^3P^o$	$10d\ ^3D$
8	261.83	0.29	Cu I	1.39	6.12	$4s^2\ ^2D$	$5p\ ^2P^o$
9	284.02	0.25	Al I	4.02	8.39	$3d\ ^2D$	$3d\ ^2D^o$
10	306.34	0.35	Cu I	1.64	5.68	$4s^2\ ^2D$	$4p'\ ^2P^o$
11	308.21	0.47	Al I	0.00	4.02	$3p\ ^2P^o$	$3d\ ^2D$
12	309.27	0.55	Al I	0.01	4.02	$3p\ ^2P^o$	$3d\ ^2D$
13	324.75	0.61	Cu I	0	3.82	$4s\ ^2S$	$4p\ ^2P^o$
14	327.39	0.44	Cu I	0	3.39	$4s\ ^2S$	$4p\ ^2P^o$
15	329.05	0.45	Cu I	5.07	8.84	$4p'\ ^4F^o$	$4d'\ ^4F$
16	337.13	1.05	N ₂	Друга додатна система $C^3\Pi_u^+-B^3\Pi_g^+$ (0;0)			
17	344.60	0.31	N ₂	Друга додатна система $C^3\Pi_u^+-B^3\Pi_g^+$ (4;5)			
18	357.69	0.82	N ₂	Друга додатна система $C^3\Pi_u^+-B^3\Pi_g^+$ (0;1)			
19	375.54	0.31	N ₂	Друга додатна система $C^3\Pi_u^+-B^3\Pi_g^+$ (1;3)			
20	394.40	0.72	Al I	0.00	3.14	$3p\ ^2P^o$	$4s\ ^2S$
21	396.15	1	Al I	0.01	3.14	$3p\ ^2P^o$	$4s\ ^2S$
22	402.26	0.61	Cu I	3.79	6.87	$4p\ ^2P^o$	$5d\ ^2D$
23	405.67	0.48	Al II	15.47	18.52	$3s4d\ ^1D$	$3s15p\ ^1P^o$
24	409.48	0.39	N ₂	Друга додатна система $C^3\Pi_u^+-B^3\Pi_g^+$ (4;8)			

Таблиця 2
(продовження)

25	410.17	0.30	In I	-	3.02	$5s^25p^2P^o$	$5s^26s^2S_{1/2}$
26	420.05	0.50	N ₂	Друга додатна система $C^3P_u^+-B^3\Pi_g^+$ (2;6)			
27	423.65	0.33	N ₂	Друга додатна система $C^3P_u^+-B^3\Pi_g^+$ (1;2)			
28	434.36	0.38	N ₂	Друга додатна система $C^3P_u^+-B^3\Pi_g^+$ (0;4)			
29	441.67	0.57	N ₂	Друга додатна система $C^3P_u^+-B^3\Pi_g^+$ (3;8)			
30	451.13	0.54	In I	0.27	3.02	$5s^25p^2P^o$	$5s^26s^2S_{1/2}$
31	459.97	0.71	N ₂	Друга додатна система $C^3P_u^+-B^3\Pi_g^+$ (2;4)			
32	500.51	1.33	N II	25.50	27.97	$3s^3P$	$3p^5P^o$
33	510.55	0.42	Cu I	1.39	3.82	$4s^2^2D$	$4p^2P^o$
34	515.83	0.47	Cu I	5.69	8.09	$4p'^2P^o$	$5s'^2D$
35	521.82	0.40	Cu I	3.82	6.19	$4p^2P^o$	$4d^2D$
36	556.69	0.55	Se II				
37	566.66	0.82	N II	18.46	20.65	$2s^22p3s^3P^o$	$2s^22p3p^3D$
38	618.86	1.18	Cu II	14.99	16.99	$4p''^1D^o$	$5d^3F$

атмосферного тиску [17]. Спектр випромінювання молекул повітря складався переважно з інтенсивних смуг другої додатної системи молекули азоту в спектральному інтервалі 280 – 390 нм, що характерно для дифузної стадії перенапруженого наносекундного розряду [27], а також окремих спектральних ліній N 1, N11, які характерні для спектрів випромінювання іскрового розряду в повітрі атмосферного тиску [28].

Виходячи з цього, в спектрах випромінювання плазми парогазових сумішей на основі алюмінію, продуктів дисоціації молекули халькопіриту, повітря і продуктів дисоціації його молекул спектр випромінювання плазми розряду в інтервалі довжин хвиль 200 - 240 нм складався з групи близько розташованих спектральних ліній атома міді, однозарядного іона міді, а також ліній атома і однозарядного іона алюмінію (спектральні лінії 1-7; табл. 2). Спектральні лінії міді були аналогічні тим, що були виявлені в спектрах випромінювання перенапруженого наносекундного розряду між мідними чи халькопіритовими електродами в повітрі атмосферного тиску при віддалі між мідними електродами $d=1; 2$ мм [17].

Група інтенсивних спектральних ліній і смуг розташована в спектральному діапазоні 250 - 390 нм (лінії і смуги 8-20; табл. 2). Для даної ділянки спектру найбільш характерними були спектральні лінії атомів міді і алюмінію, а також яскраві смуги другої додатної системи молекули азоту. Найявність інтенсивних смуг молекули азоту системи $C^3P_u^+-B^3\Pi_g^+$ вказує на те, що крім «втікаючих» електронів, основна частина функції розподілу електронів за енергіями містить і електрони, енергії яких знаходяться в діапазоні 9 - 18 еВ, які і є відповідальними за випромінювання молекули азоту в спектральному діапазоні 290 - 410 нм.

Випромінювання ж атомів індію у видимій області спектру було представлено спектральними лініями 410,17; 451,13 нм In I. В спектрі випромінювання плазми проявлялась також характеристична спектральна лінія іона азоту з довжиною хвилі $\lambda = 500,5$ нм N II, яка спостерігається в спектрах випромінювання наносекундних розрядів у повітрі [28].

Характеристичні спектральні лінії атома міді видимого діапазону спектра 510,55; 515,83; 521,04; 556,69 нм Cu I були малоінтенсивними, на відміну від випадку плазми перенапруженого наносекундного розряду між мідними електродами в азоті чи повітрі, коли відбувався ефективний процес передачі енергії від молекул азоту в метастабільних станах атомам міді [29, 30]. В червоній області спектру виділялась за інтенсивністю спектральна лінія 618,86 нм Cu II.

У жовто-червоній ділянці в спектрі випромінювання плазми (рис. 5) зареєстровано континуум, інтенсивність якого зростала при збільшенні довжини хвилі в діапазоні 550 - 665 нм, на фоні якого спостерігались окремі спектральні лінії малої інтенсивності та молекулярні смуги, що можуть бути віднесені до випромінювання молекул селену і продуктів їх дисоціації в розряді.

Густина електронів в плазмі перенапружених розрядів наносекундної тривалості з екстонним механізмом розпилення електродів може досягати $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [31]. Тому, механізм утворення збуджених іонів металів (міді, алюмінію) в плазмі може визначатися процесами їх збудження електронами з основного стану відповідного іона. Після цього в післясвітінні розряду починають проявлятися процеси електрон-іонної рекомбінації. Так, для іонів цинку відповідні ефективні перерізи збудження електронами іонів цинку в основному енергетичному стані досягають - 10^{-16} см^2 [32].

III. Спектри пропускання випромінювання синтезованими плівками

В діапазоні довжин хвиль 200-400 нм коефіцієнт поглинання тонкими плівками потрійного халькопіриту CuInSe_2 значний і заходиться в межах $(4 - 6) \times 10^5 \text{ см}^{-1}$ [33]. При збільшенні довжини хвилі випромінювання до 1000 нм коефіцієнт поглинання зменшується до 10^4 см^{-1} , а у спектральному інтервалі 1000 - 1200 нм він ще зменшується до 10 см^{-1} . Тобто, коефіцієнт поглинання світла, що зумовлює

особливості його використанні в фотовольтаїці, значний, але сильно залежить від довжини хвилі і обмежений в близькій інфрачервоній області спектру. З цього випливає, необхідність розширення забороненої зони даного напівпровідника, і збільшення коефіцієнта поглинання світла в близькій інфрачервоній області спектру. Це може бути реалізовано шляхом трансформації сполуки CuInSe_2 в тонкі плівки четверного халькопіриту типу CuAlInSe_2 .

Характерні спектри пропускання УФ-випромінювання тонкими плівками, імовірно на основі четверної сполуки типу CuAlInSe_2 , в спектральній області 200 – 500 нм при різних тисках повітря в розрядній камері приведені на рис. 7. Спектри пропускання світла цими плівками, були одержані з використанням УФ-випромінювання дейтерієвої лампи. Техніка і методика даного експерименту більш повно приведена в [34, 35].

Пропускання тонких плівок халькопіриту, в порівнянні з пропусканням підкладки, зменшувалось до чотирьох разів і для плівки, яка була синтезована із використанням розряду в повітрі, було мінімальним при атмосферному тиску. Форми спектрів пропускання для плівок халькопіриту при тисках повітря 13,3 і 101,3 кПа були близькими. Зменшення пропускання тонкої плівки, яка була синтезованою при атмосферному тиску повітря в порівнянні з пропусканням плівки, синтезованої при тиску повітря 13,3 кПа, може бути зумовлено меншою товщиною плівки, що була синтезована при низькому тиску повітря, оскільки енергетичний внесок в плазму при атмосферному тиску повітря і, відповідно, кількість розпиленої речовини матеріалу електродів, більші.

Висновки

Таким чином, встановлено, що при тисках аргону 6,7 кПа і тиску повітря 13,3 кПа між електродами з міді, а також електродом з алюмінію і електродом з халькопіриту (CuInSe_2) при міжелектродній віддалі 2; 1 мм запалювався досить однорідний в просторі перенапружений наносекундний розряд з імпульсною електричною потужністю до 0,6 МВт (в аргоні) і 3,0 МВт (в повітрі), а енергетичні внески в плазму за один імпульс складали, відповідно, 30 і 165 мДж.

Дослідження спектральних характеристик плазми на основі паро-газових сумішей «мідь-аргон» і «повітря – Al-CuInSe_2 » показало, що найбільш інтенсивними були спектральні лінії атома і однозарядного іона міді в інтервалі 200 - 225 нм, спектральні лінії атомів і однозарядних іонів алюмінію в інтервалі довжин хвиль 225 - 310 нм, а також лінії атома алюмінію, індію і міді на ділянці спектру 310 - 525 нм. З іонних спектральних ліній в спектрі виділялась лінія 618,86 нм CuII . Всі спектральні лінії атомів і іонів металів, що були складовими матеріалу електродів, спостерігались на фоні широкої смуги наноструктур оксиду алюмінію, теплового і рекомбінаційного випромінювання плазми. Автоматичне опромінення підкладки і зародків плівки на підкладці інтенсивним УФ випромінюванням атомів і іонів міді плазми розряду перспективно для впливу на електричні характеристики синтезованих плівок, зокрема, на зменшення їх опору. Наявність в спектрах випромінювання плазми основних спектральних ліній алюмінію, міді і індію дозволяє допустити можливість осадження тонкої плівки четверного халькопіриту - CuAlInSe_2 за межами плазмового

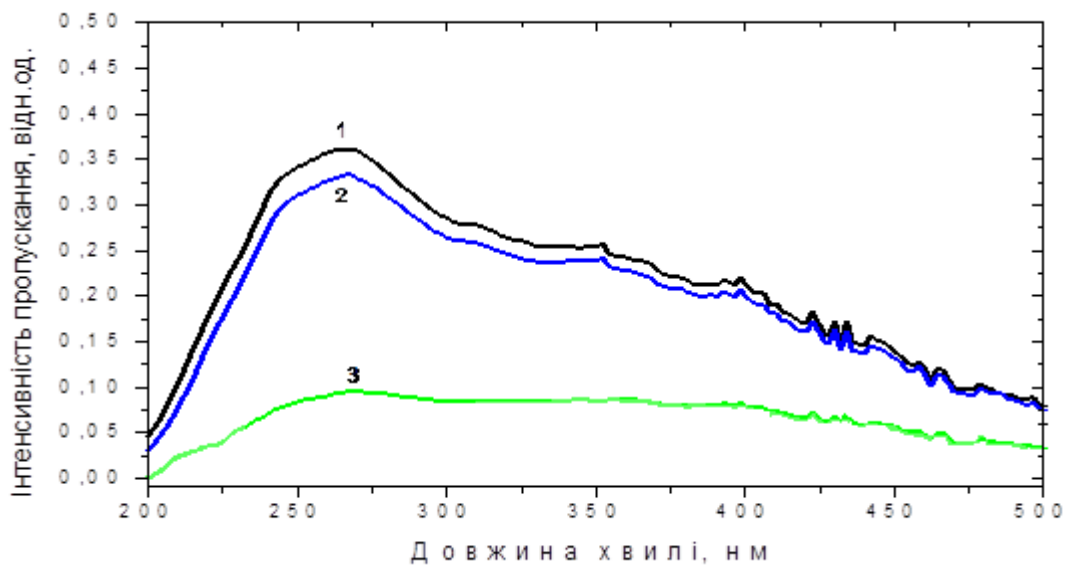


Рис. 7. Спектри пропускання світла плівками, імовірно, на основі суміші потрійного і четверного халькопіриту, які були осаджені на кварцових підкладках, при різних тисках повітря в розрядній камері і при зондуванні їх випромінюванням дейтерієвої лампи: 0 - без зразка; 1 – чисте кварцове скло; 2 – електроди: один з CuInSe_2 , другий з алюмінію при тиску повітря 13,3 кПа; 3 - електроди: один з CuInSe_2 , другий з алюмінію при тиску повітря 101,3 кПа.

середовищ, як це було реалізовано для потрійного халькопіриту.

Дослідження спектрів пропускання зондуємого випромінювання в діапазоні довжин хвиль 200 - 550 нм плівками на основі потрійного халькопіриту і парів алюмінію, які були синтезовані імпульсним газорозрядним методом в повітрі, показало, що найменшим є пропускання для плівок, які були синтезовані при атмосферному тиску повітря.

Шуаїбов О.К. – д.ф-м.н., професор кафедри квантової електроніки;
Миня О.Й. - доцент кафедри квантової електроніки;
Грицак Р.В. - науковий співробітник кафедри квантової електроніки;
Малініна А.О. - к.ф-м.н., старший співробітник кафедри квантової електроніки;
Шевера І.В. - старший викладач кафедри квантової електроніки;
Ватрала М.І. - аспірантка кафедри квантової електроніки;
Гомокі З.Т. - співробітник кафедри квантової електроніки.

- [1] G.G. Savenkov, S.A. Rashkovsky, V.A. Morozov, A.A. Lukin and others, ZhTF 87(9), 1327 (2017) (<https://doi.org/10.21883/JTF.2017.09.44906.2112>).
- [2] A.K. Shuaibov, A.Y. Minya, A.A. Malinina, A.N. Malinin, V. V. Danilo, M.Yu. Sichka, I.V. Shevera, American Journal of Mechanical and Materials Engineering 2(1), 8 (2018) (<https://doi.org/10.24966/BRB-0019/100005>).
- [3] A.Shuaibov, A. Minya, A. Malinina, A. Malinin, R. Golomd, I. Shevera, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology 9, 035018 (2018).
- [4] O.K. Shuaibov, A.Y. Minya, M.P. Chuchman, A.O. Malinin, V.V. Danilo, Z.T. Homoki, Ukrainian Physical Journal 63(9), 790 (2018).
- [5] O.K. Shuaibov, O.Y. Minya, Z.T. Gomoki, VV Danilo Windowless, spot, ultraviolet lamp. Utility model patent. U 2016 04596, 10.11.2016, Bull. № 21.
- [6] T.E. Itina, A. Voloshko, Appl. Phys. B. Laser and Optics (2013) (<https://doi.org/10.1007/s00340-013-5490-6>).
- [7] G.A. Mesyats, Usp. Fizich. Nauk. 165(6), 601 (1995).
- [8] J. Lopez-Garcia, M. Placidi, X. Fontane, V. Izquierdo-Roca, M. Espindola et all, Solar Energy Materials & Solar Cells 132, 245 (2015).
- [9] B. Farmanfarmas, M.R. Rashidian Vaziri, F. Khadzhiismailbaizhi, Quantum Electronics 44(11), 1029 (2014).
- [10] A.K. Shuaibov, G.E. Laslov, and Ya.Ya. Kozak, Optics and Spectroscopy 116(4), 552 (2014).
- [11] A.K. Shuaibov, G.E. Laslov, A.I. Minya, and Z.T. Gomoki, Technical Physics Letters 40(11), 963 (2014).
- [12] A.Kh. Abduev, A.Sh. Asvarov, A.K. Akhmetov, R.M. Emirov, V.V. Belyaev, Technical Physics Letters 43(22), 40 (2017).
- [13] V.G. Melnikov, Protection of metals 41(2), 168 (2005).
- [14] Kh.V. Allakhverdieva, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol [Russ. J. Chem & Chem.Tech. 63(10), 71 (2020).
- [15] L.F. Abaeva, V.I. Shumsky, E.N. Petritskaya, D.A. Rogatkin, P.N. Lyubchenko, Almanac of Clinical Medicine 22, 10 (2010).
- [16] E.A. Farberova, A.Yu. Katysheva, S.A. Smirnov, E.A. Tingaeva, A.G. Starostin, Izvestiya vuzov. Chemistry and chemical technology 63(3), 46 (2020).
- [17] O.K. Shuaibov, A.O. Malinina, O.M. Malinin, New gas - discharge methods for obtaining selective ultraviolet and visible radiation and synthesis of nanostructures of transition metal oxides. Monograph (Uzhhorod National University Publishing House "Hoverla", Uzhhorod, 2019).
- [18] A.K. Shuaibov, A.I. Minya, A.A. Malinina, R.V. Gritsak, A.N. Malinin, Ukr. J. Phys. 65(5), 400 (2020).
- [19] A. Shuaibov, A. Minya, A. Malinina, A. Malinin, Z. Gomoki, Highlights in BioScience 3, (2020). (Article ID 20211. (<https://doi.org/10.36462/H.BioSci.20211>).
- [20] Runaway electrons preionized diffuse discharge. Ed. by V.F. Tarasenko (Nova Science Publishers Inc., New York, 2014).
- [21] A.R. Striganov, N. Sventitsky, Tables of spectral lines of neutral and ionized atoms (Atomizdat, Moscow, 1966).
- [22] NIST Atomic Spectra Database Lines Form (https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html).
- [23] R. Pierce, A. Gaydon, Identification of molecular spectra (Iz-vo IL, Moscow, 1949). (<https://doi.org/10.15826/analitika.2016.20.1.005>).
- [24] V.S. Kortov, A.E. Ermakov, A.F. Zatsepin, M.A. White, S.V. Nikiforov et al., Solid State Physics 50(5), 916 (2008).
- [25] I.V. Gassenkova, N.I. Mukhurov, Yasin Mokhsin Vakhloh, Reports of BSUIR 2(96), 114 (2016).
- [26] I.E. Kacher, A.K. Shuaibov, M.Yu. Regan, A.I. Dashchenko, Thermal physics of high temperatures 40(6), 880 (2002).
- [27] D.V. Beloplotov, M.I. Lomaev, D.A. Sorokin, V.F. Tarasenko, Journal of technical physics 88(6), 819 (2018). (<https://doi.org/10.21883/JTF.2018.06.46032.2465>).

- [28] R.M. van der Horst, T. Verreycken, van E.M. Veldhuizen, and P.J. Bruggerman, *J.Phys.D: Appl. Phys.* 45, 345201 (2012).
- [29] D.V. Beloplotov, V.I. Lomaev, D.A. Sorokin, V.F. Tarasenko, *Journal of Physics : Conference Series* 652, 012012 (2015) (<https://doi.org/10.1088/1742-6596/652/1/012012>).
- [30] M. Lomaev, D. Beloplotov, D. Sorokin, V. Tarasenko, The radiative properties of plasma of pulse-periodic discharge initiated with runaway electrons. 32nd ICPIC. July 26-31 (Jasi, Romania, 2015). (<https://doi.org/10.15407/ujpe62.07.0594>).
- [31] D. Levko, and Laxminarayan L.Raja, *Physics of Plasmas* 22, 123518 (2016) (<https://doi.org/10.1063/1.4939022>).
- [32] A.N. Gomonai, *Journal of Applied Spectroscopy* 82(1), 17 (2015).
- [33] G.F. Novikov, M.V. Gapanovich, *Successes in physical sciences* 187(2), 173 (2017).
- [34] V.M. Holovey, K.P. Popovych, M.V. Prymak, M.M. Birov, V.M. Krasilinets, V.I. Sidey, *Physica B* 450, 34 (2014).
- [35] V.M. Krasylunets, O. K. Shuaibov, I.V. Shevera, Z.T. Gomoki, M.M. Chavarga, A.M. Solomon, V. I. Mikla, *Uzhhorod University Scientific Herald Series Physics.* 46, 84 (2019) (<https://doi.org/10.24144/2415-8038.2019.46.84-91>).

A.K. Shuaibov, A.I. Minya, R.V. Grytsak, A.A. Malinina, I.V. Shevera, M.I. Vatralla,
Z.T. Gomoki

Investigation of the Conditions of Synthesis of Metal and Chalcopyrite Films from the Degradation Products of Electrodes of an Overstressed Nanosecond Discharge in Argon and Air

Uzhgorod National University, Uzhgorod, Ukraine, alexander.shuaibov@uzhnu.edu.ua

The characteristics of an overstressed bipolar discharge with a duration of 100 - 150 ns in argon and air, which was ignited between copper electrodes in argon, and also between an aluminum electrode and a chalcopyrite (CuInSe₂) electrode in air, are presented. In the process of microexplosions of inhomogeneities on the working surfaces of the electrodes in a strong electric field, vapor of copper, aluminum and vapor of ternary chalcopyrite are introduced into the interelectrode gap. This creates the prerequisites for the synthesis of thin copper films and the synthesis of films based on quaternary chalcopyrite - CuAlInSe₂, which can be deposited on a quartz plate installed near the center of the discharge gap.

The optical characteristics of the plasma, as well as voltage pulses across the discharge gap of $d = 1 - 2$ mm, current pulses and pulsed energy contributions to the discharge, have been investigated using emission spectroscopy with a high time resolution. The plasma emission spectra were thoroughly studied, which made it possible to establish the main decay products of the chalcopyrite molecule and the energy states of atoms and singly charged ions of aluminum, copper and indium, which are formed in the discharge.

On the basis of the destruction products of aluminum and ternary chalcopyrite electrodes, thin films, which may have the composition of quaternary chalcopyrite, have been deposited outside the plasma, and the transmission spectra of thin films deposited at different air pressures in the discharge chamber are studied.

Key words: discharge, chalcopyrite films, argon, electrodes.