

PACS numbers: 52.77.-j, 52.80.Tn, 78.60.Fi, 78.60.Hk, 78.67.Bf, 81.15.Gh, 82.33.Xj

Характеристики та параметри перенапруженого наносекундного розряду між електродою з алюмінію й електродою з халькопіриту в азоті та його застосування для синтезу тонких плівок

О. К. Шуаїбов, О. Й. Міня, А. О. Малініна, Р. В. Грицак,
О. М. Малінін, М. П. Чучман, З. Т. Гомокі

*ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
пл. Народна, 3,
88000 Ужгород, Україна*

Наведено характеристики та параметри перенапруженого наносекундного розряду в азоті за тисків 13,3 і 101,3 кПа, який запалювався між електродою з алюмінію й електродою з халькопіриту (CuInSe_2). В процесі мікроривів неоднорідностей на робочих поверхнях електрод у сильному електричному полі в міжелектродний об'єм вносяться пари алюмінію і пари халькопіриту. Це створює передумови для синтезу тонких плівок на основі четвертого халькопіриту — CuAlInSe_2 , які осаджувалися на кварцовій або скляній пластинках, встановлених біля розрядного проміжку. Досліджено імпульси напруги на розрядному проміжку величиною $d = 1$ мм, струму, а також імпульсний енергетичний внесок у розряд. Методом емісійної спектроскопії з часовим розрізненням досліджено спектри випромінювання плазми, що уможливило встановити основні збуджені продукти розпаду молекули халькопіриту й енергетичні стани атомів та однозарядних йонів Алюмінію, Купруму й Індію, які утворюються в розряді. Методом числового моделювання параметрів плазми перенапруженого наносекундного розряду на основі парів алюмінію та халькопіриту в азоті шляхом розв'язання Больцманова кінетичного рівняння для функції розподілу електронів за енергіями розраховано температуру та густину електронів у плазмі, питомі втрати потужності розряду на основні електронні процеси і їхні константи швидкості в залежності від величини параметра E/N для плазми парогазових сумішей на основі азоту, парів алюмінію та халькопіриту.

The characteristics and parameters of the overvoltage nanosecond discharge in nitrogen at pressures of 13.3 and 101.3 kPa, which is ignited between the electrode made of aluminium and the electrode of a chalcopyrite (CuInSe_2). In the process of microexplosions of inhomogeneities on the working surfaces of the electrodes in a strong electric field, aluminium

vapours and chalcopyrite vapours are introduced into the interelectrode volume. This creates the preconditions for the synthesis of thin films based on quadruple chalcopyrite CuAlInSe_2 , which are deposited on a quartz or glass plates installed near the discharge gap. The voltage pulses on the discharge interval of $d = 1$ mm, the current as well as the pulse energy contribution to the discharge are studied. Plasma radiation spectra are investigated by the method of emission spectroscopy with time resolution, which allows establishing the main excited decay products of the chalcopyrite molecule and the energy states of atoms and single-charged ions of aluminium, copper and indium formed in the discharge. By the method of numerical modelling of plasma parameters of overstressed nanosecond discharge based on aluminium and chalcopyrite vapours in nitrogen by solving the Boltzmann kinetic equation for the energy distribution function of electrons, the temperature and density of electrons in plasma, specific discharge power losses and their rate constants depending on the value of the parameter E/N for plasma vapour-gas mixtures based on nitrogen, aluminium vapour and chalcopyrite are calculated.

Ключові слова: перенапружений наносекундний розряд, синтез тонких плівок.

Key words: overvoltage nanosecond discharge, synthesis of thin films.

(Отримано 20 жовтня 2020 р.)

1. ВСТУП

В останні роки тематика дослідження фізики та техніки нано- і субнаносекундних розрядів високого тиску в газах, які ініційовані при сильному перенапруженні розрядних проміжків типу «голка-площина» або «голка-голка», інтенсивно розвивається [1–3], а самі розряди знаходять все ширше коло застосувань у різних плазмових технологіях [4, 5]. Емісійні характеристики подібних розрядів, як і перенапружених іскрових розрядів мікросекундної тривалості [6, 7], в значній мірі визначаються спектральними лініями атомів і йонів матеріялу електрод (мідь, цинк, алюміній, залізо або різні напівпровідники) [8–10], які мають важливе значення при визначенні основних параметрів такої плазми різними оптико-спектроскопічними методиками.

Так, в огляді [11] розглянуто оптичні характеристики іскрового наносекундного розряду в повітрі й азоті атмосферного тиску, де в спектрах випромінювання прикатодної плазми виявлено континуум з характерним максимумом, а також смуги другої додатньої системи молекули азоту, спектральні лінії N II, H I (656, 285 нм), а також спектральні лінії матеріялу катода. Температура прикатодної плазми даного розряду складала 0,5–1,8 еВ, а концентрація електронів у ньому досягала $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, що відпо-

відало ступеню йонізації плазми у 10^{-2} .

Результати дослідження характеристик сильнострумowego наносекундного розряду, ініційованого пучком утікаючих електронів в азоті, наведено в [12]. При запалюванні розряду в системі алюмінієвих електрод типу «голка-площина» (при віддалі між електродами $d = 2$ мм) поблизу вершини катода-голки спостерігалися мініструмені плазми. В спектрах випромінювання даного розряду спостерігались інтенсивні спектральні лінії Al I і Al II: 396,4, 396,12, 622,62, 623,17, 704,21, 705,66, 706,36 нм. Аналіза осцилограм світіння плазми на переходах Al і Al II показала, що вони мають рекомбінаційний характер.

В [13, 14] наведено емісійні характеристики плазми на основі парів міді та заліза, які теж вносилися в розрядний проміжок перенапруженого наносекундного розряду в газах за рахунок мікровибухів природніх неоднорідностей на поверхні електрод (ектонний механізм внесення матеріалу електрод у плазму [15]). При $d = 3$ мм і тисках повітря або азоту у 30, 50 і 100 торр в такому розряді формувався пучок утікаючих електронів, за якого з плазми найбільшою була інтенсивність випромінювання на переходах другої додатньої системи молекули Нітрогену. Струмені блакитного кольору генерувалися в розряді на азоті, коли використовувалася катода з неіржавійної сталі. Для катода з міді при тисках газів у 30 і 50 торр генерувалися плазмові струмені зеленого кольору. Дослідження спектрів випромінювання перенапруженого наносекундного розряду в азоті за тисків у 100–200 торр показало, що плазма з центральної частини розрядного проміжку випромінює лише інтенсивні смуги молекули Нітрогену. Для контрагованого розряду у повітрі чи азоті за тиску у 200 торр в спектрі випромінювання рееструвався характерний широкосмуговий континуум у діпазоні довжин хвиль 200–800 нм, спектральні лінії йонів Нітрогену (N II), лінії атома Оксигену та смуги радикала NO. З плазми в околі вістря катода переважало випромінювання атомів Al I, Fe I і йонів Fe II. Тривалість випромінювання спектральної лінії з $\lambda = 521,8$ нм Cu I на відповідній осцилограмі з зони розряду в околі вістря мідної голки складала 1 мкс, що значно переважало тривалість збудження $\tau = 2,5$ нс. Це може бути зумовлено ефективною передачею енергії від молекул Нітрогену в метастабільному стані ($N_2(A^3\Sigma_u^+)$) атомам Купруму ($Cu I(^2D_{5/2})$).

Газодинамічні процеси в перенапруженому наносекундному розряді, ініційованому втікаючими електронами в повітрі, розглянуто в [16]. Дослідження проведені шляхом візуалізації зображень плазми за допомогою лазерного монітора та тіншових методик аналізу зображень. Встановлено, що в даному типі розряду утворюються пари металу, які за час порядку 1 мкс потрапляють у міжелектродний проміжок, де відбувається збудження їх і йонізація. Частина цих парів разом з продуктами плазми про-

тягом часу у 2,5 мс виносилася в радіальному напрямі під дією газодинамічних процесів і осідала на стінках розрядної камери в формі наноструктурованих плівок.

В [17, 18] представлено інші результати успішної синтези наноструктур з використанням високовольтного імпульсного розряду. Так, в [17] були синтезовані та досліджені нанодисперсні оксиди Плюмбуму, Стануму, Бісмуту, Вольфраму, Молібдену і новіскери на основі оксидів Стануму–Плюмбуму, Бісмуту–Плюмбуму–Стануму та Молібдену. Зокрема, було виділення свинцю та свинцю з бісмутом у формі нанодисперсних оксидів із стопів Pb–Sn, Pb–Sn–Bi. В [18] наведено результати синтезу та характеристики сформованих наночастинок силіцію діаметром у 3–5 нм в імпульсно-періодичному субмікросекундному розряді. Експерименти проводились як за значного неузгодження опору навантаження (плазми) з вихідним опором модулятора високовольтних імпульсів, так і за узгодження між цими опорами.

В [19] повідомлялося про виготовлення тонкоплівкового сонячного елемента $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ (CIASE) на основі послідовного процесу селенізації металевих прекурсорів. В кращих сонячних елементах на основі CIASE оптимальний вміст Алюмінію $\text{Al}/(\text{In} + \text{Al})$ складав 0,2. Порівняння цих значень з аналогічними елементами, виготовленими без Алюмінію, показали значне поліпшення ефективності пристрою внаслідок збільшення ширини забороненої зони поглинача в четверних стопах типу CIASE.

Тому представляє значний практичний інтерес і розробка нових плазмових методів синтезу тонких наноструктурованих плівок на основі четверного халькопіриту типу $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$. В даній статті наведено результати дослідження електричних і оптичних характеристик плазми перенапруженого наносекундного розряду між електродами з алюмінію і електродами з халькопіриту в середовищі азоту; на основі продуктів розпорошення електрод синтезовано тонкі плівки з парів потрібного халькопіриту та продуктів його деструкції в плазмі й алюмінію, досліджено їхні спектри пропускання; змодельовано параметри плазми досліджуваного розряду шляхом розв'язання Больцманного кінетичного рівняння для функції розподілу електронів за енергіями для випадку плазми, в якій одночасно присутні як пари алюмінію, так і пари халькопіриту.

2. ТЕХНІКА Й УМОВИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Перенапружений розряд наносекундної тривалості запалювався між алюмінієвою та халькопіритою (CuInSe_2) електродами в герметизованій діелектричній камері. Схему розрядного пристрою та системи для осадження тонких плівок з плазми парів матеріалу електрод наведено в [2, 3, 20]. Віддаль між електродами складала

1 мм. Розрядна камера відкачувалася форвакуумною помпою до залишкового тиску у 10 Па, а після в камеру напускали азот. Діаметер циліндричних електрод дорівнював 5 мм, а радіус закруглення їхньої робочої торцевої поверхні був однаковим для обох електрод і дорівнював ≈ 3 мм.

Запалювання перенапруженого наносекундного розряду в азоті за тисків у 13,3 і 101,3 кПа відбувалося за допомогою високовольтного модулятора біполярних імпульсів напруги з загальною тривалістю імпульсів напруги у 50–150 нс за амплітуд додатніх і негативних складових ± 20 –40 кВ. Частота повторення імпульсів напруги — 100 Гц, оскільки за більших частот відбувалося значне нагрівання розрядного пристрою. Осцилограми імпульсів напруги на розрядному проміжку й осцилограми імпульсів струму реєструвалися за допомогою ширококутового емнісного подільника напруги, поясу Роговського та ширококутового осцилографа 6ЛОР-04 з часовим розрізненням на рівні 2–3 нс.

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

3. ПРОСТОРОВІ Й ЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Результати контрольних експериментів з дослідження характеристик перенапруженого наносекундного розряду за різних тисків повітря чи азоту в системах, коли застосовувалися дві однакові електроди з алюмінію, наведено в [12], а для електрод з халькопіриту — в [2, 3]. В обох випадках розряд був просторово однорідним, що завдячує передйонізації газового середовища від супутнього рентгенівського випромінювання та від пучка утікаючих з плазми електронів [1, 21]. Об'єм розряду залежав від частоти слідування імпульсів напруги. Режим «точкового розряду» досягався лише за частот повторення імпульсів напруги в діапазоні $f = 40$ –150 Гц, а зі збільшенням частоти до 1000 Гц об'єм плазми газорозрядного випромінювача зростає до 100 мм³.

Характерні осцилограми імпульсів напруги та струму для перенапружених наносекундних розрядів між двома металевими і напівпровідниковими (CuInSe₂) електродами наведено в [10, 22, 23] за тисків повітря або азоту в діапазоні 5–101 кПа. Осцилограми напруги та струму були у формі згасаючих у часі осциляцій тривалістю близько 7–10 нс, що зумовлено неузгодженістю вихідного опору високовольтного модулятора з опором навантаження.

На рисунках 1 і 2 наведено осцилограми напруги, струму й імпульсної потужності для перенапруженого наносекундного розряду між електродою з алюмінію й електродою з халькопіриту за тисків азоту у 13,3 та 101,3 кПа.

Неузгодження вихідного опору генератора високовольтних імпульсів напруги з опором навантаження у вигляді плазми наносекундного розряду спостерігалось за тисків азоту у 13,3 та 101,3 кПа (рис. 1, 2). Повна тривалість осциляцій напруги на проміжку та розрядного струму досягала 450 нс за тривалості окремих

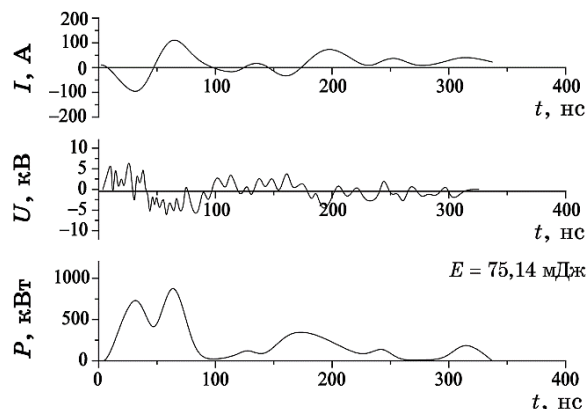


Рис. 1. Осцилограми струму, напруги й імпульсної потужності перенапруженого наносекундного розряду між електродами з алюмінію і з халькопіриту (CuInSe_2) за тиску азоту у 13,3 кПа.¹

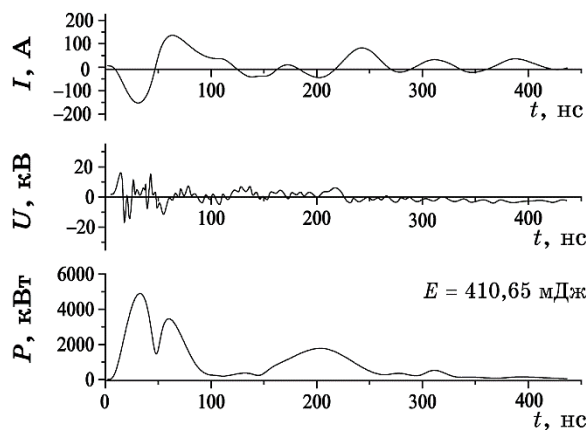


Рис. 2. Осцилограми струму, напруги та імпульсної потужності перенапруженого наносекундного розряду між електродами з алюмінію і з халькопіриту за тиску азоту у 101,3 кПа.²

осциляцій напруги у 7–10 нс, струму біля 70 нс. Короткотривалі осциляції найліпше проявлялися на осцилограмах напруги. На осцилограмах струму вони були в значній мірі проінтегровані за часом внаслідок великої сталої часу поясу Роговського, який використовувався в цих дослідженнях. Максимальна величина спаду напруги на розрядному проміжку складала 10–25 кВ, враховуючи додатню та від’ємну амплітуди напруги. Максимальна амплітуда струму досягала 300 А.

Найбільша величина імпульсної потужності розряду досягалася в перші 110–130 нс з моменту його запалювання та сягала 5 МВт. Зростання тиску азоту від 13,3 до 101,3 кПа приводило до збільшення максимальної імпульсної потужності з 0,8 до 5,0 МВт, а енергія окремого електричного імпульсу при цьому зростала з 75,1 до 410,7 мДж, тобто збільшувалася в 5,5 разів (рис. 1, 2).

4. ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Контрольні дослідження випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду проводились у повітрі й азоті ($p = 5\text{--}101$ кПа), який запалювався між двома електродами з алюмінію та між двома електродами з халькопіриту (CuInSe_2) [3, 10, 20, 22, 23]. Для ідентифікації окремих спектральних ліній і смуг у спектрах випромінювання розряду використовувалися довідники [24–26].

Спектри випромінювання плазми та результати ідентифікації найбільш інтенсивних спектральних ліній атома, однозарядного йона Al, а також спектральних ліній і молекулярних смуг продуктів розпаду молекули CuInSe_2 в плазмі перенапруженого наносекундного розряду між електродою з алюмінію та халькопіриту за тисків азоту у 13,3 і 101 кПа наведено на рис. 3 і 4 та в табл. 1 і 2.

В спектрах випромінювання розряду на сумішах повітря з домішками парів алюмінію [22] були зареєстровані широкі смуги випромінювання з максимумами в спектральних інтервалах 410–420 нм і 300–390 нм. Найбільшу інтенсивність випромінювання цих смуг одержано за тисків повітря у 100–200 кПа. В перенапруженому наносекундному розряді з ектонним внесенням парів алюмінію в розрядний проміжок на аргоні ці смуги в спектрах випромінювання плазми були відсутні. В [27] наведено результати дослідження спектрів катодолюмінесценції наноструктурованої кераміки оксиду Алюмінію. Спектер катодолюмінесценції був подібним до спектру, який був одержаний у наших експериментах з дослідження емісійних характеристик плазми перенапруженого наносекундного розряду між електродами з алюмінію за тисків повітря у 101–202 кПа. В даних спектрах основною була смуга випромінювання з максимумом при $\lambda = 410\text{--}420$ нм (енергія кван-

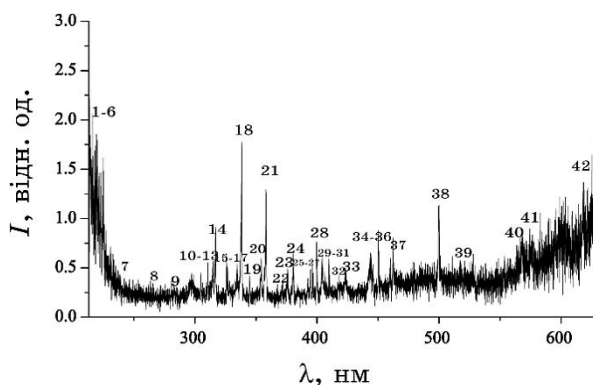


Рис. 3. Спектр випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду між алюмінієвою та халькопіритовою електродами за тиску азоту у 13,3 кПа.³

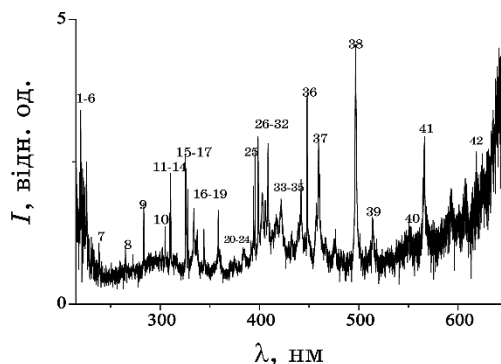


Рис. 4. Спектр випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду між алюмінієвою та халькопіритовою електродами за $p(\text{N}_2) = 101,3$ кПа.⁴

тів — 3,0 еВ), до якої прилягала більш широка короткохвильова смуга з максимумами енергії квантів при $E = 3,4, 3,8, 4,3$ еВ. Ультрафіолетові смуги фото- і катодолюмінесценції наноструктурованої кераміки оксиду Алюмінію пов'язують з випромінюванням F^+ -центрів, які утворені Оксигеновими вакансіями [28].

За тисків азоту у 13,3 і 103,3 кПа спектральні лінії атомів і йонів, — продуктів матеріалу електрод і розпаду молекул повітря в плазмі, — спостерігалися на фоні неперервного випромінювання, яке може бути зумовлено тепловим і рекомбінаційним випромінюванням плазми. Це може бути і широкосмугове випромінювання наноструктур оксиду Алюмінію, оскільки в азоті «технічної чистоти», що застосовувався, були домішки кисню на рівні 0,5–1,0%.

ТАБЛИЦЯ 1. Результати ідентифікації найбільш інтенсивних спектральних ліній атома, одностороннього йона Алюмінію, а також молекулярних смуг продуктів розпаду молекул халькопїриту й Нітрогену в перенапруженому наносекундному розряді, що запалювався за тиску азоту у 13,3 кПа.

№	$\lambda_{\text{теор}}, \text{нм}$	$I_{\text{експ}}, \text{відн. од.}$	Об'єкт	$E_{\text{нижн}}, \text{еВ}$	$E_{\text{верх}}, \text{еВ}$	Терм _{нижн}	Терм _{верх}
1	214,89	1,50	Cu I	1,39	7,18	$4s^2 \ ^2D$	$5f \ ^2F^0$
2	218,17	1,46	Cu I	0,00	5,68	$4s \ ^2S$	$4p' \ ^2P^0$
3	219,56	1,85	Cu II	8,78	14,43	$4p \ ^3D^0$	$4d \ ^3F$
4	219,95	1,77	Cu I	1,39	7,02	$4s^2 \ ^2D$	$4p'' \ ^2D^0$
5	221,45	1,43	Cu I	1,39	6,98	$4s^2 \ ^2D$	$4p'' \ ^2P^0$
6	225,80	1,60	Al I	0,00	5,49	$3p \ ^2P^0$	$7s \ ^2S$
7	239,07	0,43	Al II	13,07	18,26	$4p \ ^3P^0$	$10d \ ^3D$
8	261,83	0,34	Cu I	1,39	6,12	$4s^2 \ ^2D$	$5p \ ^2P^0$
9	284,02	0,30	Al I	4,02	8,39	$3d \ ^2D$	$3d \ ^2D^0$
10	306,34	0,40	Cu I	1,64	5,68	$4s^2 \ ^2D$	$4p' \ ^2P^0$
11	308,21	0,50	Al I	0,00	4,02	$3p \ ^2P^0$	$3d \ ^2D$
12	309,27	0,86	Al I	0,01	4,02	$3p \ ^2P^0$	$3d \ ^2D$
13	313,60	0,54	N ₂			Друга додатня система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+$ (2;1)	
14	315,93	0,90	N ₂			Друга додатня система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+$ (1;0)	
15	324,75	0,64	Cu I	0	3,82	$4s \ ^2S$	$4p \ ^2P^0$
16	327,39	0,50	Cu I	0	3,39	$4s \ ^2S$	$4p \ ^2P^0$
17	329,05	0,37	Cu I	5,07	8,84	$4p' \ ^4F^0$	$4d' \ ^4F$
18	337,13	1,71	N ₂			Друга додатня система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+$ (0;0)	
19	344,60	0,42	N ₂			Друга додатня система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+$ (4;5)	
20	353,67	0,61	N ₂			Друга додатня система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+$ (1;2)	
21	357,69	1,28	N ₂			Друга додатня система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+$ (0;1)	
22	371,05	0,34	N ₂			Друга додатня система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+$ (2;4)	

Продовження ТАБЛИЦІ 1.

№	$\lambda_{\text{табл.}} \text{ нм}$	$I_{\text{експ.}} \text{ відн. од.}$	Об'єкт	$E_{\text{нижн.}} \text{ еВ}$	$E_{\text{верх.}} \text{ еВ}$	Терм _{нижн.}	Терм _{верх.}
23	375,54	0,50	N ₂		Друга додатня система	$3^3\Pi_u^+ - V^3\Pi_g^+$ (1;3)	
24	380,49	0,60	N ₂		Друга додатня система	$3^3\Pi_u^+ - V^3\Pi_g^+$ (0;2)	
25	394,30	0,46	N ₂		Друга додатня система	$3^3\Pi_u^+ - V^3\Pi_g^+$ (2;5)	
26	394,40	0,45	Al I	0,00	3,14	$3p^2P^0$	$4s^2S$
27	396,15	0,47	Al I	0,01	3,14	$3p^2P^0$	$4s^2S$
28	402,26	0,76	Cu I	3,79	6,87	$4p^2P^0$	$5d^2D$
29	405,67	0,61	Al II	15,47	18,52	$3s^4d^1D$	$3s^{15}p^1P^0$
30	409,48	0,60	N ₂		Друга додатня система	$3^3\Pi_u^+ - V^3\Pi_g^+$ (4;8)	
31	410,17	0,58	In I	—	3,02	$5s^25p^2P^0$	$5s^26s^2S_{1/2}$
32	420,05	0,43	N ₂		Друга додатня система	$3^3\Pi_u^+ - V^3\Pi_g^+$ (2;6)	
33	423,65	0,49	N ₂		Друга додатня система	$3^3\Pi_u^+ - V^3\Pi_g^+$ (1;2)	
34	434,36	0,35	N ₂		Друга додатня система	$3^3\Pi_u^+ - V^3\Pi_g^+$ (0;4)	
35	441,67	0,64	N ₂		Друга додатня система	$3^3\Pi_u^+ - V^3\Pi_g^+$ (3;8)	
36	451,13	0,72	In I	0,27	3,02	$5s^25p^2P^0$	$5s^26s^2S_{1/2}$
37	459,97	0,60	N ₂		Друга додатня система	$3^3\Pi_u^+ - V^3\Pi_g^+$ (2;4)	
38	500,515	1,11	N II	25,50	27,97	$3s^5P$	$3p^5P^0$
39	515,83	0,47	Cu I	5,69	8,09	$4p^2P^0$	$5s^2D$
40	556,69	0,55	Se II				
41	566,66	0,80	N II	18,46	20,65	$2s^22p3s^3P^0$	$2s^22p3p^3D$
42	618,86	1,36	Cu II	14,99	16,99	$4p''^1D^0$	$5d^3F$

ТАБЛИЦЯ 2. Результати ідентифікації найбільш інтенсивних спектральних ліній атома, одностороннього йона Алюмінію та молекулярних смуг продуктів розпаду молекули халькопїриту та Нітрогену в перенапруженому наносекундному розряді, що запалювався за тиску азоту у 101,3 кПа.

№	$\lambda_{\text{губл}}, \text{нм}$	$I_{\text{експ}}, \text{відн. од.}$	Об'єкт	$E_{\text{нижн}}, \text{еВ}$	$E_{\text{верх}}, \text{еВ}$	Терм _{нижн}	Терм _{верх}
1	214,89	3,88	Cu I	1,39	7,18	$4s^2 D$	$5f^2 F^0$
2	218,17	2,33	Cu I	0,00	5,68	$4s^2 S$	$4p^2 P^0$
3	219,56	3,41	Cu II	8,78	14,43	$4p^3 D^0$	$4d^3 F$
4	219,95	2,32	Cu I	1,39	7,02	$4s^2 D$	$4p''^2 D^0$
5	221,45	2,34	Cu I	1,39	6,98	$4s^2 D$	$4p''^2 P^0$
6	225,80	2,5	Al I	0,00	5,49	$3p^2 P^0$	$7s^2 S$
7	239,07	1,08	Al II	13,07	18,26	$4p^3 P^0$	$10d^3 D$
8	261,83	0,92	Cu I	1,39	6,12	$4s^2 D$	$5p^2 P^0$
9	284,02	1,66	Al I	4,02	8,39	$3d^2 D$	$3d^2 D^0$
10	306,34	1,3	Cu I	1,64	5,68	$4s^2 D$	$4p^2 P^0$
11	308,21	1,59	Al I	0,00	4,02	$3p^2 P^0$	$3d^2 D$
12	309,27	2,30	Al I	0,01	4,02	$3p^2 P^0$	$3d^2 D$
13	313,60	0,86	N ₂			Друга додатня система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+$ (2;1)	
14	315,93	0,80	N ₂			Друга додатня система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+$ (1;0)	
15	324,75	2,6	Cu I	0	3,82	$4s^2 S$	$4p^2 P^0$
16	327,39	2,38	Cu I	0	3,39	$4s^2 S$	$4p^2 P^0$
17	329,05	2,03	Cu I	5,07	8,84	$4p^4 F^0$	$4d^4 F$
18	337,13	1,27	N ₂			Друга додатня система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+$ (0;0)	
19	344,60	1,25	N ₂			Друга додатня система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+$ (4;5)	
20	353,67	0,73	N ₂			Друга додатня система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+$ (1;2)	
21	357,69	1,67	N ₂			Друга додатня система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+$ (0;1)	
22	371,05	0,77	N ₂			Друга додатня система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+$ (2;4)	

Продовження ТАБЛИЦІ 2.

№	$\lambda_{\text{губл}}, \text{нм}$	$I_{\text{експ}}, \text{відн. од.}$	Об'єкт	$E_{\text{нижн}}, \text{еВ}$	$E_{\text{верх}}, \text{еВ}$	Терм _{нижн}	Терм _{верх}
23	375,54	0,84	N ₂			Друга додатня система C ³ Π _u ⁺ -V ³ Π _g ⁺ (1;3)	
24	380,49	0,71	N ₂			Друга додатня система C ³ Π _u ⁺ -V ³ Π _g ⁺ (0;2)	
25	394,30	2,08	N ₂			Друга додатня система C ³ Π _u ⁺ -V ³ Π _g ⁺ (2;5)	
26	394,40	2,57	Al I	0,00	3,14	3p ² P ⁰	4s ² S
27	396,15	2,94	Al I	0,01	3,14	3p ² P ⁰	4s ² S
28	402,26	1,95	Cu I	3,79	6,87	4p ² P ⁰	5d ² D
29	405,67	1,78	Al II	15,47	18,52	3s4d ¹ D	3s15p ¹ P ⁰
30	409,48	2,7	N ₂			Друга додатня система C ³ Π _u ⁺ -V ³ Π _g ⁺ (4;8)	
31	410,17	1,4	In I	—	3,02	5s ² 5p ² P ⁰	5s ² 6s ² S _{1/2}
32	420,05	1,58	N ₂			Друга додатня система C ³ Π _u ⁺ -V ³ Π _g ⁺ (2;6)	
33	423,65	1,85	N ₂			Друга додатня система C ³ Π _u ⁺ -V ³ Π _g ⁺ (1;2)	
34	434,36	1,27	N ₂			Друга додатня система C ³ Π _u ⁺ -V ³ Π _g ⁺ (0;4)	
35	441,67	2,18	N ₂			Друга додатня система C ³ Π _u ⁺ -V ³ Π _g ⁺ (3;8)	
36	451,13	3,56	In I	0,27	3,02	5s ² 5p ² P ⁰	5s ² 6s ² S _{1/2}
37	459,97	2,76	N ₂			Друга додатня система C ³ Π _u ⁺ -V ³ Π _g ⁺ (2;4)	
38	500,515	4,41	N II	25,50	27,97	3s ⁵ P	3p ⁵ P ⁰
39	515,83	1,50	Cu I	5,69	8,09	4p ² P ⁰	5s ² D
40	556,69	1,22	Se II				
41	566,66	2,9	N II	18,46	20,65	2s ² 2p3s ³ P ⁰	2s ² 2p3p ³ D
42	618,86	2,66	Cu II	14,99	16,99	4p ² D ⁰	5d ³ F

Як впливає з дослідження низькоенергетичної лазерної плазми на основі халькопіриту [29], атоми Купруму й Індію найменше зв'язані в молекулі халькопіриту; тому лінійну частину спектру випромінювання плазми зумовлено, переважно, окремими спектральними лініями атомів і однозарядних йонів Купруму й Індію, як і для газорозрядної плазми на основі повітря атмосферного тиску [30]. Спектер випромінювання газової складової найбільше проявлявся за атмосферного тиску повітря та складався переважно з інтенсивних смуг другої додатньої системи молекули Нітрогену в спектральному інтервалі 280–390 нм, що характерно для дифузної стадії перенапруженого наносекундного розряду [31], а також спектральних ліній N I, N II, які характерні для спектрів випромінювання іскрового розряду в повітрі атмосферного тиску [32].

Виходячи з цього, в спектрах випромінювання плазми парогазових сумішей на основі алюмінію, продуктів дисоціації молекули халькопіриту, азоту та продуктів дисоціації його молекул спектер випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду в спектральному інтервалі 200–240 нм складався з групи близько розташованих спектральних ліній атома й однозарядного йона Купруму, а також ліній атома й однозарядного йона Алюмінію (табл. 1, 2). Спектральні лінії Купруму 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 [2].

Група інтенсивних спектральних ліній і смуг розташована в спектральному діапазоні 250–390 нм (табл. 1, 2). Для даної ділянки спектру найбільш характерними були спектральні лінії атомів Купруму й Алюмінію, а також яскраві смуги другої додатньої системи молекули Нітрогену. Наявність інтенсивних смуг молекули Нітрогену системи $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+$ вказує на те, що у функції розподілу електронів за енергіями «присутні» й електрони, енергії яких знаходяться в діапазоні 9–18 еВ і які є відповідальними за випромінювання молекули Нітрогену в спектральному діапазоні 290–410 нм.

Випромінювання атомів Індію у видимій ділянці довжин хвиль було представлено спектральними лініями 410,17, 451,13 нм In I. В спектрі випромінювання плазми проявлялася також характеристична спектральна лінія з довжиною хвилі 500,5 нм N II, яка часто спостерігається в спектрах випромінювання наносекундних розрядів у повітрі атмосферного тиску [30]. Характеристичні спектральні лінії атома Купруму видимого діапазону спектру 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 відбу-

вався ефективний процес передачі енергії від молекул Нітрогену в метастабільних станах атомам Купруму [13, 14].

В червоній області спектру за інтенсивністю виділялася спектральна лінія однозарядного йона Купруму 618,86 нм Cu II, інтенсивність якої збільшувалася майже в два рази при збільшенні тиску азоту від 13,3 до 101,3 кПа.

У жовто-червоній ділянці в спектрі випромінювання плазми (рис. 3, 4) 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 та продуктів дисоціації їх у плазмі розряду. Більш точна ідентифікація ліній і смуг на цій ділянці спектру вимагає використання спектрофотометра з вищим спектральним розрізненням.

Збільшення тиску азоту від 13,3 до 101,3 кПа по різному вплинуло на інтенсивність різних груп спектральних ліній, продуктів матеріалу електрод. З найбільш інтенсивних короткохвильових ліній атома Купруму (в діапазоні спектру 200–225 нм) максимальний ріст інтенсивності одержано для $\lambda = 214,89$ нм — в 2,6 рази. Для інтенсивної ж йонної лінії Купруму 219,56 збільшення інтенсивності було теж відчутним — в 1,6 рази. В спектральній області 225–310 нм найбільшу інтенсивність мали лінії атома Алюмінію, найінтенсивніша з яких 309,27 нм Al I зростала за інтенсивністю в 2,7 разів. Для йонної лінії Алюмінію з даної ділянки спектру 239,07 нм Al II збільшення інтенсивності склало 2,5 рази. В більш довгохвильовій області довжин хвиль 310–410 нм найбільш інтенсивними були лінії 324,75, 327,39, 329,05 нм Cu I, 394,40, 396,15 нм Al I і 405,67 нм Al II. Інтенсивність всіх цих ліній при збільшенні тиску азоту зростала в 3–4 рази. У видимій ділянці спектру найбільш інтенсивна спектральна лінія 451,13 нм In I збільшувалася за інтенсивністю за атмосферного тиску азоту в 2,4 рази, а інтенсивність йонної лінії 405,67 нм Al II збільшувалася в майже три рази.

Інтенсивність випромінювання йонної лінії 500,51 нм N II за атмосферного тиску азоту збільшувалася в чотири рази.

Густина електронів у плазмі перенапружених розрядів наносекундної тривалості і екстонним механізмом розпорошення матеріалу електрод може досягати 10^{16} – 10^{17} см⁻³ [33]. Тому механізм утворення збуджених йонів металів (Cu, Al) в плазмі може визначатися процесами збудження їх електронами. Після цього в післясвітінні розряду починають проявлятися процеси електрон-йонної рекомбінації. Так, для йонів Цинку відповідні ефективні перерізи збудження електронами досягають 10^{-16} см² [34].

Але, виходячи з пічкової структури імпульсів струму, важли-

вими можуть бути і процеси ступінчатого збудження та ступінчатої йонізації через відповідні метастабільні стани, які характерні для сильнострумових розрядів підвищеного тиску [35]. Тому ймовірним механізмом утворення двозарядних йонів Купруму й Алюмінію в основному енергетичному стані, які в процесах рекомбінації приводять до утворення відповідних однозарядних йонів і атомів у збуджених станах виступають і ступінчаті процеси збудження та йонізації з метастабільних рівнів металів.

Збільшення тиску азоту сприяє зростанню інтенсивності спектральних ліній атомів Купруму, Індію і їхніх однозарядних йонів внаслідок збільшення ефективності рекомбінаційного механізму за високих тисків буферного газу [36], а також у процесах ступінчатого збудження та йонізації відповідних атомів при зростанні енергетичних внесків у плазму за атмосферного тиску азоту. Основною особливістю внесення парів міді й індію в плазму, що досліджувалася, виступає реакція дисоціації молекули халькопіриту, а утворення збуджених атомів і однозарядних йонів Алюмінію й Аргону більш ймовірно відбувається в процесах прямого та ступінчатого електронного збудження і йонізації.

Зростання інтенсивності спектральної лінії 405,67 нм Al II з ростом тиску повітря може бути зумовлене збільшенням ефективності рекомбінації двозарядних йонів Алюмінію з електронами. На наявність у плазмі іскрових розрядів мікросекундної тривалості між алюмінієвими електродами вказують результати [7], де в спектрах випромінювання плазми спостерігали лінії двозарядних йонів, зокрема, лінію з довжиною хвилі $\lambda = 371,3$ нм Al III. Алюміній по відношенню до молекул повітря та халькопіриту є легкозбуджуваним і легкойонізованим елементом досліджуваної плазми. Тому з великою ймовірністю однозарядні та двозарядні йони, в першу чергу, Алюмінію можуть утворюватися безпосередньо в процесі мікробухів природніх неоднорідностей на поверхні алюмінієвої електроди [15].

На рисунках 5 і 6 наведено осцилограми світіння перенапруженого наносекундного розряду в азоті за тиску у 13,3 кПа, коли розряд запалювався в дифузному вигляді. Було одержано осцилограми світіння плазми на УФ-переходах другої додатньої системи молекули Нітрогену та на переходах, що відповідають спектральним лініям: 396,15 нм Al I, 451,13 нм In I і 500,09 нм N II. Осцилограми світіння на смугах другої додатньої системи молекули Нітрогену у видимій області спектру (409,48, 423,65, 441,67 і 459,7 нм N₂) були подібними до представлених на рис. 5. Відбір випромінювання проводився з центру розрядного проміжку; тому ці осцилограми є усередненими по поперечному перерізу плазми розряду.

Повна тривалість світіння на цих переходах молекули Нітрогену, як у працях [8, 12, 13] з результатами, близькими до на-

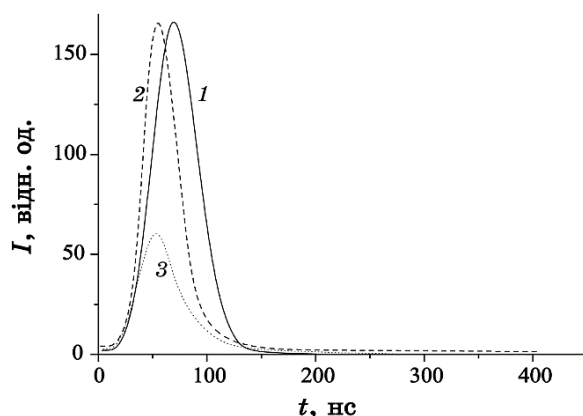


Рис. 5. Осцилограми випромінювання плазми на смугах другої додатньої системи молекули Нітрогену в УФ-діязоні спектру: 337,13 нм N_2 (1), 357,69 нм N_2 (2), 375,54 нм N_2 (3) з плазми перенапруженого наносекундного розряду в азоті за тиску у 13,3 кПа.⁶

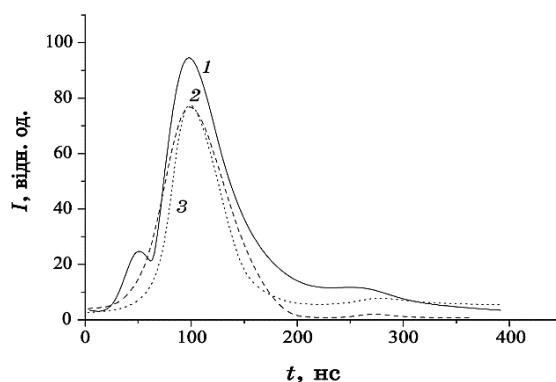


Рис. 6. Осцилограми випромінювання плазми на спектральних лініях атомів Алюмінію, Індію й однозарядного йона Нітрогену: 396,15 нм Al I (1), 451,13 нм In I (2), 500,09 нм N II (3) з плазми перенапруженого наносекундного розряду в азоті ($p = 13,3$ кПа).⁷

ших досліджень перенапруженого наносекундного монополярного розряду в системі електрод «голка–площина» (при $d = 2$ мм; азот, повітря; $p = 100, 760$ торр), складала 60–80 нс на піввисоті осцилограми (рис. 5). Світіння на цих переходах молекули Нітрогену відбувається на дифузній стадії розряду до приходу відбитих хвиль у результаті неузгодженості опору плазми з вихідним опором високовольтного модулятора.

Тривалість світіння йонної лінії Нітрогену 500,09 нм N II в порівнянні з тривалістю світіння на переходах атомів Алюмінію й

Індію була найменшою та складала на піввисоті інтенсивності близько 45–50 нс, а тривалість світіння на переході з довжиною хвилі у 396,15 нм Al I складала ≈ 70 –80 нс. При цьому для осцилограми випромінювання спектральної лінії Алюмінію характерною була наявність двох максимумів, перший з яких мав низьку амплітуду та досягався за часу $\tau = 50$ нс, а другий (основний) спостерігався за $\tau = 100$ –110 нс. Перший максимум може бути зумовлений прямим або ступінчастим збудженням атомів Алюмінію електронами розряду, а другий максимум може мати рекомбінаційну природу. Як і в [8, 13], тривалість світіння на атомних переходах була вищою, ніж на переходах однозарядних йонів, а повна тривалість на переходах атома Алюмінію досягала 1,5 мкс. Це зумовлено відбором випромінювання з області формування струменів парів алюмінію та відсутністю усереднення по апертурі плазми [8].

5. ПАРАМЕТРИ ПЛАЗМИ

На основі величин інтенсивності випромінювання спектральних ліній плазми в області довжин хвиль 200–650 нм (табл. 1, 2), а також враховуючи дані про часи розпаду збуджених станів атомів і однозарядних йонів металів за різними радіаційними каналами [37], були розраховані відносні заселеності їх у збуджених станах:

$$\frac{N_j}{g_j} = \sum_k \frac{\lambda_{jk} I_{jk}}{A_{jk} g_j}, \quad (1)$$

де λ — довжина хвилі випромінювання, A — ймовірність переходу, I — інтенсивність спектральної лінії, g — статистична вага рівня, індекси j, k позначають верхні та нижні рівні випромінювального переходу.

На основі одержаної заселеності збуджених станів атомів і йонів будувався Больцманнів розподіл у лінійному вигляді. Розподіл натурального логаритму для заселеності збуджених станів атомів і йонів за енергіями (E) дає можливість аналізувати особливості утворення збуджених станів, оцінити співвідношення концентрацій атомів і йонів, визначати температуру (T_e) та концентрацію (N_e) електронів у плазмі; також можливо було робити висновки відносно йонізаційної рівноваги. Оскільки в межах близько розміщених енергетичних станів можливі безвипромінювальні переходи, що приводить до перерозподілу заселеності між ними, то для них необхідна додаткова статистична обробка [37]. Для визначення електронної температури найліпший результат одержано при статистичній обробці енергетичних рівнів, між

якими енергетичний проміжок не переважав 0,2 еВ. Робоча формула для розрахунків —

$$T_e = \frac{\Delta E}{\Delta \ln\left(\frac{N}{g}\right)}. \quad (2)$$

Апроксимація експериментальних точок лінійною залежністю проводилася за умови мінімуму суми відхилень. А для визначення концентрації електронів за допомогою рівняння Саха при статистичній обробці з $\Delta E < 0,5$ еВ, робоча формула [38] —

$$n_e = 2 \frac{I_2 A_1 g_1 \lambda_2}{I_1 A_2 g_2 \lambda_1} 6,0436 \cdot 10^{21} T_e^{3/2} \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{T_e}\right), \quad (3)$$

де індекс 2 відноситься до йона, 1 — до атома. Підставляючи в (3) температуру електронів та енергію верхнього рівня (в еВ) одержимо електронну концентрацію в см^{-3} .

На рисунку 7 наведено результати розрахунків температури електронів у плазмі розряду в азоті атмосферного тиску. При розрахунках використано інтенсивності випромінювання спектральних ліній атома Купруму зі спектрального діапазону 200–310 нм (табл. 2). Після статистичної обробки даних в межах рівнів з близькими енергіями розподіл став придатним для одержання температури електронів плазми.

Оцінки концентрації електронів (N_e) в розряді за атмосферного тиску азоту газопарової суміші показали, що вона дорівнює $\approx 4,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Зі зменшенням тиску азоту до 5,3 кПа величина N_e зменшувалася до $1,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

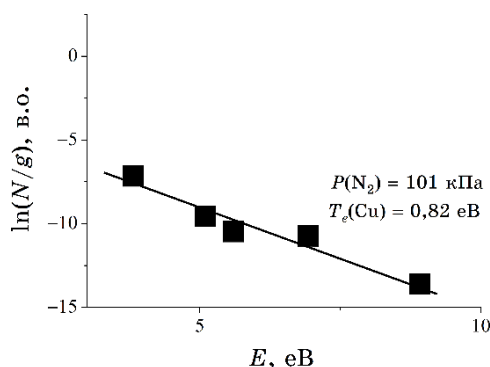


Рис. 7. Залежність заселеності збуджених станів атома Купруму в перенапруженому наносекундному розряді між електродами з алюмінію та халькопіриту за різних тисків азоту: 5,3 і 101 кПа.⁸

6. СПЕКТРИ ПРОПУСКАННЯ ВИПРОМІНЕННЯ ПЛІВКАМИ ХАЛЬКОПІРИТУ

Коефіцієнт поглинання УФ-світла плівками потрійного халькопіриту CuInSe_2 є значним і заходиться в діапазоні $(4-6) \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ [39]. У видимій і близькій інфрачервоній областях спектру коефіцієнт поглинання потрійного халькопіриту зменшується до 10^4 см^{-1} , а у діапазоні довжин хвиль 1000–1200 нм він ще значно зменшується (до 10 см^{-1}). З цього також випливає необхідність розширення забороненої зони даного напівпровідника і збільшення коефіцієнта поглинання в інфрачервоній області спектру. Це може бути реалізовано шляхом трансформації сполуки CuInSe_2 в тонкі плівки четверного халькопіриту типу CuAlInSe_2 [19].

Типові спектри пропускання УФ-випромінення дейтерійової лампи синтезованими нами тонкими плівками, ймовірно, на основі четверної сполуки типу CuAlInSe_2 , в спектральному діапазоні 200–500 нм за різних тисків азоту наведено на рис. 8. Методу та техніку даного експерименту наведено в [40, 41].

Пропускання синтезованих з складових плазми алюмінію та потрійного халькопіриту тонких плівок в порівнянні з пропусканням підкладинки зменшувалося до 3–4 разів, і для плівки, яку було синтезовано із використанням перенапруженого наносекундного розряду в азоті, було мінімальним за атмосферного тиску. Форми спектрів пропускання плівок, синтезованих за тисків азоту у 13,3 і 101,3 кПа, були близькими. Зменшення пропускання тонкої плівки, яку було синтезовано за атмосферного тис-

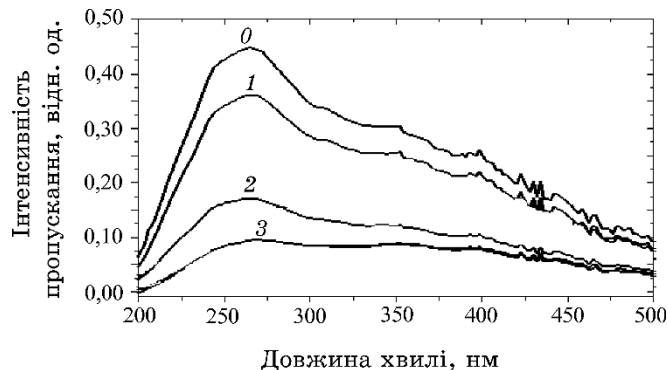


Рис. 8. Спектри пропускання світла плівками, які були осаджені на кварцових підкладинках, за різних тисків азоту в розрядній камері і при зондуванні їх випроміненням дейтерійової лампи: 0 — без зразка; 1 — чисте кварцове скло; 2 — електроди, одна з яких — CuInSe_2 , за тиску азоту у 13,3 кПа; 3 — електроди, одна з яких — CuInSe_2 , а друга — з алюмінію, за тиску азоту у 101,3 кПа.⁹

ку азоту, в порівнянні з пропусканням плівки, синтезованої за тиску азоту у 13,3 кПа, може бути зумовлено меншою товщиною плівки, що була синтезована за низького тиску газу, оскільки енергетичний внесок у плазму за атмосферного тиску азоту переважав у 5,5 разів відповідний внесок за тиску азоту у 13,3 кПа; тому кількість розпорошеної речовини матеріялу електрод була більшою за атмосферного тиску азоту.

Із заміною газорозрядної широкопasmової ультрафіолетової лампи на теплову були досліджені спектри пропускання цих же плівок у діяпазоні довжин хвиль 400–800 нм. В цьому випадку теж основні особливості спектрів пропускання синтезованих тонких плівок на основі розпорошення потрійного халькопіриту та алюмінію за різних тисків азоту корелювали з наведеними вище результатами для УФ-діяпазону спектру (рис. 8).

7. ВИСНОВКИ

Таким чином, встановлено, що за тисків азоту у 13,3 та 101,3 кПа між електродою з алюмінію й електродою з халькопіриту (CuInSe_2) за міжелектродної віддалі у 1 мм запалюється перенапружений наносекундний розряд з імпульсною електричною потужністю до 5,0 МВт і енергетичним внеском у плазму за один імпульс до 0,41 Дж; розряд носить дифузний характер на початкових стадіях, а після контрагується, на що вказує наявність інтенсивного континууму, характерного для контрагованих іскрових розрядів атмосферного тиску.

Дослідження спектральних характеристик плазми на основі парогазових сумішей азоту, алюмінію та халькопіриту (CuInSe_2) показало, що найбільш інтенсивними є спектральні лінії атома й однозарядного йона Купруму в інтервалі довжин хвиль 200–225 нм, а також лінії атомів і однозарядних йонів Алюмінію в спектральному інтервалі 225–310 нм. З йонних ліній у спектрі випромінювання плазми виділялася лінія 618,86 нм Cu II . Всі спектральні лінії атомів і йонів металів, які були складовими матеріялу електрод, спостерігалися на фоні континууму. Збільшення тиску азоту від 13,3 до 101,3 кПа приводило переважно до збільшення інтенсивності випромінювання спектральних ліній металів і смуг другої додатної системи молекули Нітрогену, а також до збільшення яскравості континууму.

На основі проведених вимірів відносної інтенсивності окремих спектральних ліній атомів і йонів Al, Cu й In, враховуючи встановлення локальної термодинамічної рівноваги в плазмі, яка досліджувалася, можливе проведення оцінок температури та густини електронів методом Орштейна. Так, оцінки температури електронів у плазмі розряду показали, що за тиску азоту $p(\text{N}_2) = 101,3$

кПа величина температури електронів складала $T_e \approx 0,82$ еВ. Густина ж електронів у розряді при збільшенні тиску азоту від 5,3 до 101,3 кПа зростала від $1,4 \cdot 10^{-16}$ до $4,7 \cdot 10^{-17}$ см⁻³.

Наявність у спектрах випромінювання плазми основних спектральних ліній атомів і однозарядних йонів Алюмінію, Купруму й Індію дає змогу допустити можливість осадження тонкої наноструктурованої плівки четверного халькопіриту $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ за межами розрядної плазми на поверхні твердої діелектричної підкладки, як це було реалізовано для плівок потрійного халькопіриту.

Дослідження спектрів пропускання зондувального випромінювання в діапазоні довжин хвиль 200–800 нм плівками на основі потрійного халькопіриту та парів алюмінію, які були синтезовані імпульсним газорозрядним методом в азоті, показало, що найменшим є пропускання для тонких плівок, які були синтезовані за атмосферного тиску азоту; ймовірно, що синтезована з продуктів деструкції електрод тонка плівка належить до четверного халькопіриту CuAlInSe_2 , проте дане питання потребує більш ретельної аналізи складу синтезованої плівки.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. V. F. Tarasenko, *Runaway Electrons Preionized Diffuse Discharge* (New York: Nova Science Publishers Inc.: 2014).
2. O. K. Shuaibov, A. A. Malinin, and A. N. Malinin, *New Gas-Discharge Methods for Obtaining Selective Ultraviolet and Visible Radiation and the Synthesis of Nanostructures of Transition Metal Oxides [Monograph]* (Uzhgorod: Publishing House UzhNU 'Hoverla': 2019).
3. A. K. Shuaibov, A. I. Minya, A. A. Malinina, R. V. Gritsak, and A. N. Malinin, *Ukr. J. Phys.*, **65**, No. 5: 400 (2020); <https://doi.org/10.15407/ujpe65.5.400>
4. A. Bataller, J. Koulakis, S. Pree, and S. Putterman, *Applied Physics Letters*, **105**: 223501 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4902914>
5. M. V. Erofeev, M. A. Shulepov, and V. F. Tarasenko, *International Journal of Applied and Fundamental Research*, **1**: 8 (2016) (in Russian).
6. J. P. Walters and H. V. Malmstadt, *Analytical Chemistry*, **37**, No. 12: 1484 (1965); <https://doi.org/10.1021/ac60231a010>
7. L. F. Strelkov and A. A. Yankovskii, *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*, **19**, No. 4: 605 (1973) (in Russian).
8. D. V. Beloplotov, V. I. Lomaev, D. A. Sorokin, and V. F. Tarasenko, *Journal of Physics: Conference Series*, **652**, No. 5: 012012 (2015); <https://doi.org/10.1088/1742-6596/652/1/012012>
9. A. M. Ampilov, E. M. Barkhudarov, Yu. N. Kozlov, I. A. Kossy, M. A. Misyakan et al., *Plasma Physics*, **45**, No. 3: 268 (2019) (in Russian).
10. A. K. Shuaibov, A. Y. Minya, Z. T. Gomoki, A. A. Malinina, A. N. Malinin, V. V. Danilo, Yu. Yu. Bilak, and Ya. Ch. Kolozhvari, *HSOA Journal of Biotech Research & Biochemistry*, **3**, No. 1: 100005 (2020);

- <https://doi.org/10.24966/BRB-0019/100005>
11. L. P. Babich, T. V. Loiko, and V. A. Zuckerman, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **160**, No. 7: 49 (1990) (in Russian).
 12. D. V. Beloplotov, V. F. Tarasenko, and M. I. Lomaev, *Optika Atmosfery i Okeana*, **29**, No. 2: 96 (2016) (in Russian).
 13. D. V. Beloplotov, V. I. Lomaev, D. A. Sorokin, and V. F. Tarasenko, *Journal of Physics: Conference Series*, **652**: 012012 (2015).
 14. D. V. Beloplotov, M. I. Lomaev, and V. F. Tarasenko, *Optika Atmosfery i Okeana*, **28**, No. 4: 349 (2015) (in Russian).
 15. G. A. Mesyats, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **38**: 567 (1995);
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0165.199506a.0601>
 16. D. V. Beloplotov, M. V. Trigub, V. F. Tarasenko, G. S. Evtushenko, and M. I. Lomaev, *Optika Atmosfery i Okeana*, **29**, No. 2: 157 (2016) (in Russian).
 17. V. G. Kudryavy, *Bulletin of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences*, **2**: 53 (2009) (in Russian).
 18. Vincent A. Vons, Lous C. P. M. de Smet, David Munao et al., *J. Nanopart. Res.*, **13**: 4867 (2011); <https://doi.org/10.1007/s11051-011-0466-0>
 19. J. Lopez-Garcia, M. Placidi, X. Fontane, V. Izquierdo-Roca, M. Espindola et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **132**: 245 (2015).
 20. O. K. Shuaibov, O. Y. Minya, A. O. Malinina, O. M. Malinin, and I. V. Shevera, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 1: 189 (2021).
 21. A. M. Boychenko, V. F. Tarasenko, E. Kh. Baksht, A. G. Burachenko, M. V. Erofeev, and A. N. Tkachev, *Journal of Technical Physics*, **83**, No. 3: 61 (2013) (in Russian).
 22. A. Shuaibov, A. Minya, A. Malinina, A. Malinin, and Z. Gomoki, *Highlights in BioScience*, **3**: 20211 (2020); <https://doi.org/10.36462/H.BioSci.20211>
 23. A. K. Shuaibov, A. Y. Minya, R. V. Hrytsak, A. A. Malinina, and A. N. Malinin, *Advances in Nanoscience and Nanotechnology*, **4**, No. 1: 1 (2020).
 24. A. R. Striganov, *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms* (Moscow: Atomizdat: 1966).
 25. *NIST Atomic Spectra Database Lines Form*; [https:// physics.nist.gov/ PhysRefData/ASD/lines_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)
 26. R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra* (Moscow: Inostr. Lit. Publishing House: 1949) (Russian translation).
 27. V. S. Kortov, A. E. Ermakov, A. F. Zatsepin, M. A. White, S. V. Nikiforov et al., *Solid State Physics*, **50**, No. 5: 916 (2008) (in Russian).
 28. I. V. Gassenkova, N. I. Mukhurov, and Yasin Mokhsin Vakhloh, *Dokl. BGUIR*, **2**, No. 96: 114 (2016) (in Russian).
 29. I. E. Kacher, A. K. Shuaibov, M. Yu. Regan, and A. I. Dashchenko, *Thermal Physics of High Temperatures*, **40**, No. 6: 880 (2002) (in Russian).
 30. R. M. van der Horst, T. Verreycken, E. M. van Veldhuizen, and P. J. Bruggeman, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **45**: 345201 (2012);
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/34/345201>
 31. D. V. Beloplotov, M. I. Lomaev, D. A. Sorokin, and V. F. Tarasenko, *Journal of Technical Physics*, **88**, No. 6: 819 (2018) (in Russian).
 32. D. V. Beloplotov, M. I. Lomaev, D. A. Sorokin, and V. F. Tarasenko, *Journal of Technical Physics*, **88**, No. 6: 819 (2018) (in Russian).

33. Dmitry Levko and Laxminarayan L. Raja, *Physics of Plasmas*, **22**: 123518 (2016); <https://doi.org/10.1063/1.4939022>
34. A. N. Gomonai, *Journal of Applied Spectroscopy*, **82**, No. 1: 17 (2015); <https://doi.org/10.1007/s10812-015-0057-4>
35. R. Shyker, Y. Binur, and A. Szoke, *Phys. Rev. A*, **12**, No. 2: 512 (1975); <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.12.515>
36. L. M. Biberman, V. S. Vorob'ev, and I. T. Yakubov, *Kinetics of Nonequilibrium Low-Temperature Plasmas* (Moscow: Nauka: 1982) (in Russian).
37. P. L. Smith, C. Heise, J. R. Esmond, and R. L. Kurucz, *Atomic Spectral Line Database from CD-ROM 23 of R. L. Kurucz* (Cambridge: Smithsonian Astrophysical Observatory: 1995); <http://cfa-www.harvard.edu/amp>
38. V. Lochte-Holtgreven, *Plasma Research Methods* (Moscow: Mir: 1971) (Russian translation).
39. G. F. Novikov and M. V. Gapanovich, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **187**, No. 2: 173 (2017) (in Russian).
40. V. M. Holovey, K. P. Popovych, M. V. Prymak, M. M. Birov, V. M. Krasilinets, and V. I. Sidey, *Physica B*, **450**: 34 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.05.059>
41. O. J. Minya, V. M. Krasilinets, O. K. Shuaibov, I. V. Shevera, Z. T. Gomoki, M. M. Chavarga, A. M. Solomon, and V. I. Mikla, *Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics*, Iss. 46: 84 (2019) (in Ukrainian).

*Uzhhorod National University,
3, Narodna Square,
UA-88000 Uzhhorod, Ukraine*

¹ Fig. 1. Oscillograms of current, voltage and pulse power of overvoltage nanosecond discharge between the electrodes made of aluminium and chalcopyrite (CuInSe₂) at a nitrogen pressure of 13.3 kPa.

² Fig. 2. Oscillograms of current, voltage and pulse power of overvoltage nanosecond discharge between the electrodes made of aluminium and chalcopyrite at a nitrogen pressure of 101.3 kPa.

³ Fig. 3. Spectrum of plasma radiation of overvoltage nanosecond discharge between the aluminium and chalcopyrite electrodes at a nitrogen pressure of 13.3 kPa.

⁴ Fig. 4. The radiation spectrum of the plasma of the overvoltage nanosecond discharge between the aluminium and chalcopyrite electrodes at $p(\text{N}_2) = 101.3$ kPa.

⁵ TABLE 1. Results of identification of the most intense spectral lines of the atom, single-charged aluminium ion, as well as molecular bands of decay products of chalcopyrite and nitrogen molecules in an overvoltage nanosecond discharge ignited at a nitrogen pressure of 13.3 kPa.

⁶ Fig. 5. Oscillograms of plasma radiation on the bands of the second positive system of the nitrogen molecule in the UV-range of the spectrum: 337.13 nm N₂ (1), 357.69 nm N₂ (2), 375.54 nm N₂ (3) from the plasma of the overvoltage nanosecond discharge in nitrogen at a pressure of 13.3 kPa.

⁷ Fig. 6. Oscillograms of plasma radiation on the spectral lines of atoms of aluminium, indium and single-charged nitrogen ion: 396.15 nm Al I (1), 451.13 nm In I (2), 500.09 nm N II (3) from plasma overvoltage nanosecond discharge in nitrogen ($p = 13.3$ kPa).

⁸ Fig. 7. The dependence of the population of the excited states of the copper atom in the overvoltage nanosecond discharge between the electrodes of aluminium and chalcopyrite at different nitrogen pressures: 5.3 and 101 kPa.

⁹ Fig. 8. Spectra of light transmission by films, which were deposited on quartz substrates, at different pressures of nitrogen in the discharge chamber and when probing them with deuterium lamp radiation: 0—without sample; 1—pure quartz glass; 2—electrodes: one of CuInSe₂ at a nitrogen pressure of 13.3 kPa; 3—electrodes: one of CuInSe₂, the second of aluminium at a nitrogen pressure of 101.3 kPa.