

О.К. ШУАІБОВ, О.Й. МИНЯ, А.О. МАЛІНІНА, Р.В. ГРИЦАК, О.М. МАЛІНІН
ДВНЗ “Ужгородський національний університет”
(Народна площа, 3, Ужгород; e-mail: alexsander.shuaibov@uzhnu.edu.ua)

**ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРЕНАПРУЖЕНОГО
НАНОСЕКУНДНОГО РОЗРЯДУ МІЖ ЕЛЕКТРОДАМИ
З ХАЛЬКОПІРИТУ (CuInSe_2) В БЕЗКИСНЕВИХ
ГАЗОВИХ СЕРЕДОВИЩАХ**

УДК 539

Приведено характеристики перенапруженого наносекундного розряду в аргоні і азоті між напівпровідниковими електродами на основі сполуки CuInSe_2 при тисках газів 5,3–101 кПа. Внаслідок розпорощення електродів пари халькопїриту потрапляють в плазму розряду і молекули CuInSe_2 частково руйнуються, а частково осаджуються у вигляді тонких плівок на твердих діелектричних підкладках, розміщених поблизу системи електродів з плазмою. Встановлено основні продукти розпаду молекули халькопїриту в перенапруженому наносекундному розряді, що знаходяться у збуджених та іонізованих станах, і які представлені атомами та однозарядними іонами міді та індію. Запропоновано спектральні лінії атомів і іонів міді та індію, які можуть бути використані для контролю за процесом напылення тонких плівок халькопїриту в режимі реального часу. Шляхом числового розв’язку кінетичного рівняння Больцмана для функції розподілу електронів за енергіями, розраховані температура і густина електронів в розряді, питомі втрати потужності розряду на основні електронні процеси і константи швидкості електронних процесів в залежності від величини параметра E/N для плазми паро-газових сумішей на основі азоту і халькопїриту. На кварцових підкладках газорозрядним методом синтезовані тонкі плівки халькопїриту, які в широкому спектральному діапазоні (200–800 нм) ефективно поглинали світло. Це відкриває перспективи їх застосування в фотовольтаїчних пристроях.

Ключові слова: перенапружений наносекундний розряд, аргон, азот, халькопїрит, плазма.

1. Вступ

Тонкі плівки на основі халькопїриту CuInSe_2 широко використовуються в різних фотовольтаїчних пристроях [1], але одержання таких плівок з використанням фізичних методів базується переважно на методі лазерного напорошення, при якому зберігається стехіометричний склад плівки такий самий, як і в масивній лазерній мішені. Цей спосіб синтезу плівок халькопїриту досить вартісний

внаслідок високої коштовності лазерної та вакуумної техніки і має технологічні обмеження при синтезі тонких плівок значної площі. Тому можуть виявитись перспективними менш вартісні фізичні методи синтезу тонких плівок халькопїриту, наприклад, при розпорощенні масивних електродів у сильному електричному полі перенапруженого наносекундного розряду в газах атмосферного тиску. Так, в [2, 3] приведені результати дослідження характеристик і параметрів плазми на основі сполук CuInSe_2 , в повітрі атмосферного тиску, де розпорощення електродів з халькопїритів здійснювалось в

© О.К. ШУАІБОВ, О.Й. МИНЯ, А.О. МАЛІНІНА,
Р.В. ГРИЦАК, О.М. МАЛІНІН, 2020

перенапруженому наносекундному розряді. Наявність кисню в такій плазмі може приводити до синтезу наноструктур оксидів міді чи індію [4], вплив яких на властивості плівок халькопіритів малодосліджений. Тому актуальним є дослідження розпорошення електродів з халькопіриту в безкисневих газових середовищах (N_2 , Ar), а також дослідження характеристик такої плазми у тісному взаємозв'язку з характеристиками синтезованих плівок халькопіриту.

Наносекундні і субнаносекундні розряди атмосферного тиску можуть бути досить однорідними, що робить придатними їх для осадження тонких плівок на тверді діелектричні підкладки. Проте характеристики таких розрядів найбільш повно досліджені лише для металевих електродів, які рознесені на відстані в діапазоні 0,01–0,15 м, при збудженні з використанням унікальних генераторів імпульсів високої напруги амплітудою 100–250 кВ та субнаносекундної тривалості [5, 6]. Менш дослідженими є розряди наносекундної тривалості між напівпровідниковими електродами в умовах сильного перенапруження розрядного проміжку, коли міжелектродна відстань знаходиться в діапазоні $(1-3) \cdot 10^{-3}$ м в системах електродів з помірно неоднорідністю розподілу напруженості електричного поля.

В даній статті приведено результати дослідження випромінювання плазми паро-газових сумішей $N_2(Ar)-CuInSe_2$ в перенапруженому наносекундному розряді атмосферного тиску з інжекцією пари електродів на основі халькопіриту в газове середовище за рахунок розпорошення електродів та спектри пропускання випромінювання в діапазоні довжин хвиль 200–800 нм синтезованими плівками халькопіриту. Наводяться також результати моделювання параметрів такої плазми на основі суміші азоту атмосферного тиску з парами міді.

2. Техніка та умови експерименту

Сильнострумовий наносекундний розряд між електродами з халькопіриту ($CuInSe_2$) запалювався в герметизованій розрядній камері, виготовленій з оргскла (див. рис. 1). Міжелектродна відстань становила 10^{-3} м. Камера з системою електродів відкачувалась форвакуумною помпою до залишкового тиску повітря 10 Па, а після в камеру напускали азот або аргон високої чистоти, таким чином, що тиск буферного газу знаходився в ме-

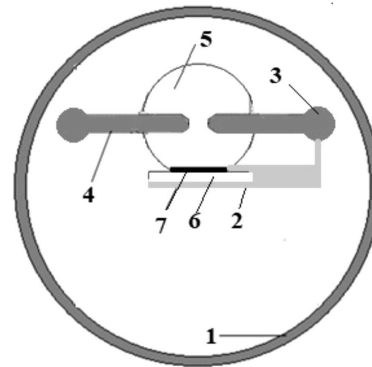


Рис. 1. Схема газорозрядного модуля: 1 – герметичний корпус розрядної камери, 2 – кріплення підкладки для наплення, 3 – система регулювання відстані між електродами, 4 – електроди з халькопіриту, 5 – газова ділянка, в якій відбувається розпорошення, 6 – скляна чи кварцова підкладка для наплення тонких плівок, 7 – шар напленої речовини на основі матеріалу електродів

жах 5–101 кПа. Діаметр циліндричних електродів – $5 \cdot 10^{-3}$ м. Радіус закруглення робочої торцевої поверхні напівпровідникових електродів був однаковим і дорівнював $3 \cdot 10^{-3}$ м.

Запалювання сильнострумового наносекундного розряду відбувалось за допомогою біполярного високовольтного модулятора імпульсів напруги з загальною тривалістю 50–150 нс і амплітудою додатних і від'ємних складових 40–60 кВ. Частота повторення імпульсів напруги могла варіюватись в межах 40–1000 Гц, проте основні дослідження проведені при частоті 100 Гц. Осцилограми імпульсів напруги на розрядному проміжку і осцилограми імпульсів струму реєструвались за допомогою широкосмугового емнісного дільника напруги, поясу Роговського та широкосмугового осцилографа 6ЛОР-04. Часове розділення цієї системи вимірювання характеристик електричних імпульсів становило 2–3 нс.

Для реєстрації спектрів випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду використовувався монохроматор МДР-2 та фотопомножувач (ФЭУ-106). Сигнал з фотопомножувача надходив на підсилювач і фіксувався з використанням амплітудно-цифрового перетворювача в автоматизованій системі вимірювання спектрів на дисплеї персонального комп'ютера. Випромінювання розряду досліджувалось в спектральній області 200–650 нм. Більш детально методика і техніка експерименту наведена в роботах [2, 4].

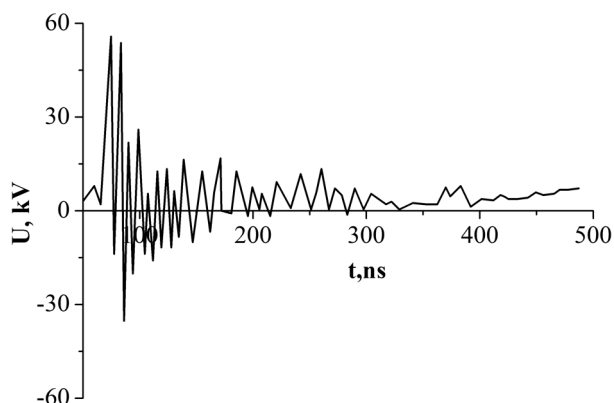


Рис. 2. Осцилограма імпульсу напруги між електродами на основі сполуки CuInSe_2 при тиску азоту в розрядній камері 5,3 кПа

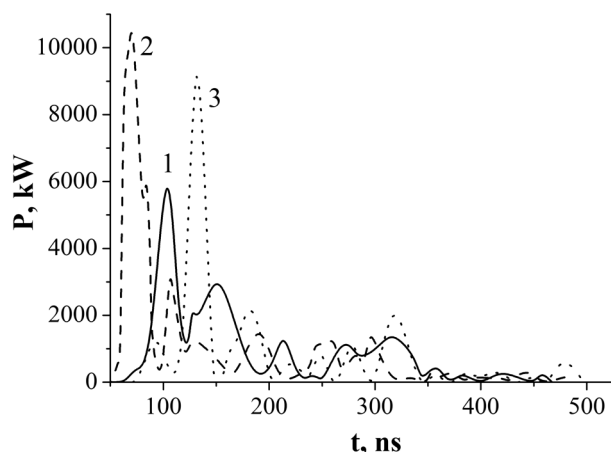


Рис. 3. Імпульсна потужність перенапруженого наносекундного розряду при: $p(\text{Ar}) = 101$ (1), $p(\text{Ar}) = 202$ (2) та $p(\text{N}_2) = 202$ (3) кПа

При встановленні кварцової чи скляної підкладки на відстані $3 \cdot 10^{-2}$ м від центра розрядного проміжку (рис. 1) і часі горіння розряду 2–3 години (при $f = 100$ Гц) на підкладці фіксувалось осадження плівки сірого кольору з продуктів розпорощення електродів на основі сполуки CuInSe_2 . Одержані зразки плівок досліджувались на пропускання світла в широкій області спектра за допомогою випромінювання дейтерієвої і теплової лампи (200–850 нм). Ці експерименти виконані з використанням спектрального комплексу на основі монохроматора МДР-23 при кімнатній температурі за методикою, яка наведена в [7].

В системі халькопіритових електродів типу “сфера–сфера” при тисках азоту чи аргону в межах 5–202 кПа і міжелектродній відстані $d = 10^{-3}$ м запалювався перенапружений наносекундний розряд у формі сфери, яка мала дифузний вигляд, хоча цей розряд ініціювався без застосування окремої системи передіонізації. Для такого типу розрядів роль системи передіонізації може виконувати пучок “втікаючих” електронів або рентгенівське випромінювання електронів [5]. При низьких тисках газів (1–10 кПа) в плазмі може досягатись поріг переходу більшої частини електронів плазми в режим неперервного прискорення [8], але при атмосферних тисках газів ефективність втечі електронів різко зменшується, тому найбільш імовірним механізмом передіонізації розрядного проміжку є рентгенівським випромінюванням.

Об’єм розряду залежав от частоти слідування імпульсів напруги. Режим роботи розрядного випромінювача в формі “точкової” лампи досягався лише при невеликих частотах повторення імпульсів напруги ($f = 40$ –150 Гц). При збільшенні частоти в діапазоні 40–1000 Гц об’єм плазми газорозрядного випромінювача зростав від 1 до 100 мм^3 .

Характерна осцилограма напруги на розрядному проміжку та електрична імпульсна потужність перенапруженого наносекундного розряду, наведені на рис. 2 і 3. На рис. 3 наведена імпульсна потужність розряду при високому тиску газових сумішей, який міг досягати 202 кПа, але оптичні характеристики плазми при тиску газів 202 кПа не досліджувались.

В експерименті були зареєстровані осциляції напруги на розрядному проміжку з напівперіодом, близьким до 10 нс, які були зумовлені неузгодженістю вихідного опору модулятора імпульсів високої напруги з навантаженням. При тиску азоту 5,3 кПа максимальна амплітуда пічків напруги знаходилась в межах 40–55 кВ, а при збільшенні тиску азоту до 101 кПа амплітуда імпульсів напруги додатної і від’ємної полярності зменшувалась до 40 кВ [9]. Імпульси струму розряду мали вигляд затухаючих в часі коливань амплітудою до 150 А.

Основна частина електричної імпульсної потужності вносилась в плазму перенапруженого наносекундного розряду в перші 100–150 нс. Максимальна імпульсна електрична потужність розряду в суміші “аргон–пари CuInSe_2 ” досягалась при

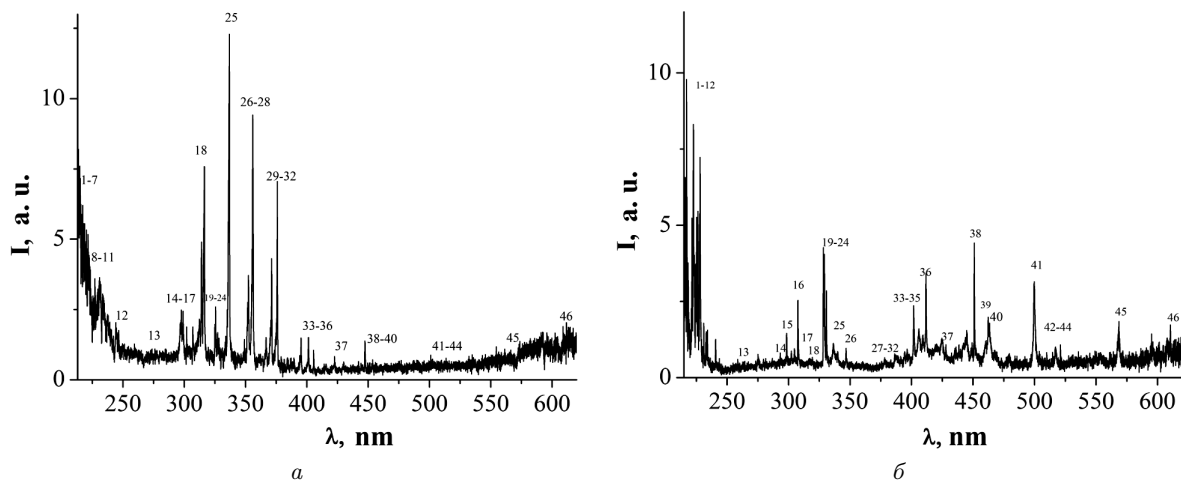


Рис. 4. Спектри випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду при тисках азоту 5,3 (а) і 101 (б) кПа

$p(\text{Ar}) = 202$ кПа і становила 10,5 МВт, а при атмосферному тиску аргону вона зменшувалась приблизно в два рази (рис. 3). Найбільша імпульсна потужність в сумішах на основі азоту досягалась при $p(\text{N}_2) = 202$ кПа і становила 9 МВт (рис. 3), а при $p(\text{N}_2) = 101$ кПа вона зменшувалась до 7 МВт.

Графічне інтегрування імпульсної потужності за часом дозволило визначити енергію одного розрядного імпульсу, яка вносились в плазму. Так, енергетичний внесок в плазму для розряду в паро-газових сумішах на основі азоту знаходився в діапазоні 350–375 мДж. Енергетичний внесок в плазму за імпульс в паро-газових сумішах на основі аргону при $p(\text{Ar}) = 101$ кПа був рівним 400 мДж, а при $p(\text{Ar}) = 202$ кПа збільшувався до 440 мДж.

3. Оптичні характеристики плазми

На рис. 4 наведені спектри випромінювання перенапруженого наносекундного розряду між електродами на основі сполуки CuInSe_2 при тисках азоту 5,3 і 101 кПа. В табл. 1 наведено результати ідентифікації найбільш інтенсивних спектральних ліній та молекулярних смуг в спектрах випромінювання плазми розряду, які зображені на рис. 4.

Спектральні лінії атомів та іонів спостерігались на фоні неперервного випромінювання плазми, яке може бути зумовлено тепловим випромінюванням плазми або її рекомбінаційним випромінюванням. Як показано в [10], атоми міді і індію найменше зв'язані в молекулі халькопіриту, яка є складо-

вою масивних електродів. Тому лінійчаста частина спектра випромінювання плазми зумовлена, переважно, окремими спектральними лініями атомів і однозарядних іонів міді та індію, як і для лазерної плазми, яка формувалась на поверхні мішені з сполуки в умовах вакууму [11,12], так і для газорозрядної плазми на основі повітря атмосферного тиску [13]. Спектр випромінювання газової складової найбільше проявлявся при низьких тисках азоту і складався переважно з інтенсивних смуг другої додатної системи молекули азоту в спектральному інтервалі 280–390 нм.

При низькому тиску азоту ($p = 5,3$ кПа) спектр випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду в інтервалі довжин хвиль 200–230 нм складався з групи близько розташованих спектральних ліній атома та однозарядного іона міді і малоінтенсивних ліній однозарядного іона індію (спектральні лінії 1–13; табл. 1). Спектральні лінії міді були аналогічні тим, що були виявлені в спектрах випромінювання перенапруженого наносекундного розряду між мідними електродами в повітрі атмосферного тиску при відстані між мідними електродами $d = 2 \cdot 10^{-3}$ м [14,15]. При розпорощенні електродів на основі сполуки CuInSe_2 у повітрі атмосферного тиску при $d = (1-2) \cdot 10^{-3}$ м в цьому ж типі розряду, ця група спектральних ліній раніше не досліджувалась [16].

Інтенсивна група спектральних ліній та смуг розміщена також у спектральному діапазоні 290–410 нм (лінії і смуги 14–35; табл. 1). Для цієї ча-

Таблиця 1. Результати ідентифікації найбільш інтенсивних спектральних ліній і смуг продуктів розпаду молекули халькопіриту в перенапруженому наносекундному розряді при $p(N_2) = 5,3$ і 101 кПа

№	λ , нм	I , відн. од. (при $p(N_2) = 5,3$ кПа)	I , відн. од. (при $p(N_2) = 101$ кПа)	Об'єкт	$E_{\text{нижн}}$, еВ	$E_{\text{верх}}$, еВ	Терм нижн.	Терм верх.
1	216,50	4,42	9,8	CuI	0,00	5,72	$4s^2S$	$4p'^2D^0$
2	218,17	5,13	3,76	CuI	0,00	5,68	$4s^2S$	$4p'^2P^0$
3	220,97	4,12	2,25	CuII	8,78	14,39	$4p^3D^0$	$4d^3D$
4	221,45	5,16	5,14	CuI	1,39	6,98	$4s^2^2D$	$4p''^2P^0$
5	222,56	4,35	8,31	CuI	0,00	5,57	$4s^2S$	$4p'^4D^0$
6	224,26	2,94	3,72	CuII	3,26	8,78	$4s^1D$	$4p^3D^0$
7	224,70	2,10	5,26	CuII	2,72	8,23	$4s^3D$	$4p^3P^0$
8	226,37	2,52	5,45	CuII	8,92	14,39	$4p^1F^0$	$4d^3D$
9	227,62	2,64	5,37	CuII	2,98	8,42	$4s^3D$	$4p^3P^0$
10	231,32	3,63	1,78	InII	12,10	17,46	$5s5d^1D$	$5s9p^1P^0$
11	233,45	2,87	1,50	InII	12,68	17,99	$5s5d^3D$	$5s8f^3F^0$
12	240,66	1,77	1,25	CuI	1,64	6,79	$4s^2^2D$	$6p^2P^0$
13	274,97	0,90	0,65	InII	12,10	16,61	$5s5d^1D$	$5s5f^1F^0$
14	297,68	2,47	0,62	N ₂	Друга додатна система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+(2;0)$			
15	298,63	2,43	1,45	CuII	14,20	18,35	$4d^3S$	$5f^1D^0$
16	307,38	3,98	2,53	CuI	1,39	5,42	$4s^2^2D$	$4p'^2F^0$
17	314,27	4,9	0,52	InII	12,66	16,60	$5s5d^3D$	$5s9f^3F^0$
18	15,93	7,6	0,46	N ₂	Друга додатна система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+(1;0)$			
19	324,75	1,97	0,50	CuI	0	3,82	$4s^2S$	$4p^2P^0$
20	327,39	1,68	0,50	CuI	0	3,39	$4s^2S$	$4p^2P^0$
21	328,27	1,48	4,26	CuI	5,15	8,93	$4p'^4F^0$	$4d'^2G$
22	329,05	1,13	4,04	CuI	5,07	8,84	$4p'^4F^0$	$4d'^4F$
23	330,79	1,02	2,84	CuI	5,07	8,82	$4p'^4F^0$	$4d'^4G$
24	333,78	1,55	0,66	CuI	1,39	5,10	$4s^2^2D$	$4p'^4F^0$
25	337,13	12,3	0,85	N ₂	Друга додатна система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+(0;0)$			
26	348,37	1,29	0,41	CuI	5,51	9,06	$4p'^4D^0$	$4d'^4G$
27	350,05	2,63	0,45	N ₂	Друга додатна система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+(2;3)$			
28	357,69	9,41	0,36	N ₂	Друга додатна система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+(0;1)$			
29	367,19	1,50	0,33	N ₂	Друга додатна система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+(3;5)$			
30	371,05	4,30	0,40	N ₂	Друга додатна система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+(2;4)$			
31	375,54	7,0	0,53	N ₂	Друга додатна система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+(1;3)$			
32	394,30	1,45	0,82	N ₂	Друга додатна система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+(2;5)$			
33	402,26	1,50	2,36	CuI	3,79	6,87	$4p^2P^0$	$5d^2D$
34	405,94	1,04	1,6	N ₂	Друга додатна система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+(0;3)$			
35	409,48	0,45	1,4	N ₂	Друга додатна система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+(4;8)$			
36	410,17	0,36	3,42	InI	-	3,02	$5s^25p^2P^0$	$5s^26s^2S_{1/2}$
37	427,99	0,4	1,07	CuII	15,07	17,96	$5p^3D^0$	$7s^3D$
38	451,13	0,6	4,41	InI	0,27	3,02	$5s^25p^2P^0$	$5s^26s^2S_{1/2}$
39	459,97	0,54	1,13	N ₂ ⁺	$2^{\Sigma} \rightarrow 2^{\Sigma}(2;4)$			
40	462,07	0,4	1,97	InII	15,33	18,01	$5s4f^3F^0$	$5s_{1/2}f_{=4}8g$
41	500,52	0,52	3,08	NII	25,50	27,97	$3s^5P$	$3p^5P^0$
42	510,55	0,45	0,82	CuI	1,39	3,82	$4s^2^2D$	$4p^2P^0$
43	515,83	0,50	0,94	CuI	5,69	8,09	$4p'^2P^0$	$5s'^2D$
44	521,82	0,58	1,07	CuI	3,82	6,19	$4p^2P^0$	$4d^2D$
45	570,02	0,58	1,27	CuI	1,64	3,82	$4s^2^2D$	$4p^2P^0$
46	609,59	1,52	1,33	InII	13,44	15,47	$5s6p^3P^0$	$5s6d^3D$

стини спектра найбільш характерними були спектральні лінії атома міді (лінії 16, 19–24, 26, 33), а також інтенсивні смуги другої додатної системи молекули азоту (смуги 14, 18, 25, 27–32, 34, 35). Наявність інтенсивних смуг молекули азоту системи $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+$ і спектральної лінії 427,99 нм Cu II вказує на те, що крім “втікаючих” електронів, основна частина низькоенергетична частина функції розподілу електронів за енергіями містить і електрони, енергії яких знаходяться в діапазоні 9–18 eV і які є відповідальними за випромінювання молекули азоту в спектральному діапазоні 290–410 нм.

Випромінювання ж атомів і однозарядних іонів індію у видимій ділянці спектра було представлено спектральними лініями 410,17; 451,13 нм In I та 462,07; 609 нм In II. В спектрі випромінювання плазми проявлялась також характеристична спектральна лінія з довжиною хвилі 500,5 нм N II, яка часто спостерігається в спектрах випромінювання наносекундних розрядів у повітрі атмосферного тиску [17, 18].

У жовто-червоній ділянці в спектрі випромінювання плазми (рис. 4) зареєстровано малоінтенсивний континуум, на фоні якого були розміщені окремі спектральні лінії малої інтенсивності та молекулярні смуги, що можуть бути зумовлені випромінюванням молекул селену.

При зростанні тиску азоту до 101 кПа і, відповідно, зменшенні величини параметра E/N близько в двадцять разів (приблизно з $1,5 \times 10^4$ В/см мм рт. ст.) характер спектра випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду змінюється (рис. 4, б). Це можливо при зменшенні ефективності електронного механізму розпорошення халькопіритових електродів у менш інтенсивному електричному полі і вмиканням механізму розпорошення електродів під дією ударів додатних іонів азоту (N^+ , N_2^+), які в збуджених станах проявляються у спектрі випромінювання розрядної плазми (рис. 4, б). При цьому, в розряді вже не досягається поріг втечі електронів [8], змінюється функція розподілу електронів за енергіями та стають більш імовірними процеси передачі енергії від молекул і атомів азоту, які знаходяться в метастабільних станах, молекулам халькопіриту чи продуктам їх розпаду в плазмі.

Основні особливості спектра випромінювання розрядної плазми на основі паро-газової суміші

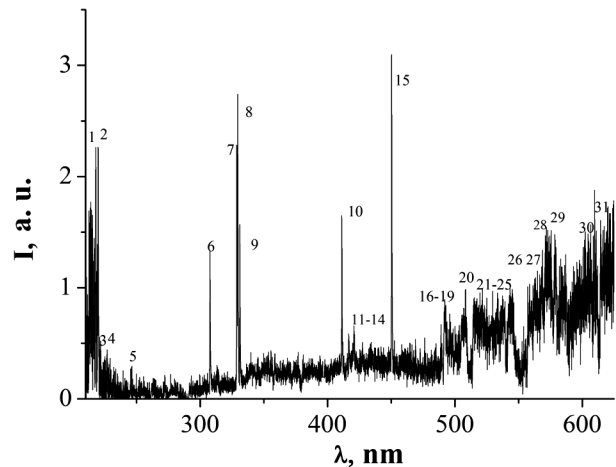


Рис. 5. Спектр випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду між електродами халькопіриту при $p(\text{Ar}) = 101$ кПа

“азот–CuInSe₂” при $p(\text{N}_2) = 101$ кПа зумовлені значним збільшенням величини інтенсивності групи спектральних ліній Cu I, Cu II, In II в інтервалі довжин хвиль 200–250 нм, а також зменшенням їх кількості. Інтенсивності смуг випромінювання молекули азоту, при цьому, різко зменшуються. Замість смуг молекули азоту в спектральному діапазоні 290–460 нм в спектрі випромінювання проявляються лише окремі інтенсивні спектральні лінії Cu I, In I, In II (лінії 15–39).

Випромінювання в спектральному діапазоні 550–630 нм мало вигляд молекулярних смуг, на фоні яких реєструвались і окремі малоінтенсивні спектральні лінії атомів чи іонів. Точна ідентифікація цієї ділянки спектра вимагає використання спектрофотометра з більш високим спектральним розділенням.

На рис. 5 наведено спектр випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду між електродами з халькопіриту при тиску аргона, рівному 101 кПа. В табл. 2 наведено результати розшифровки найбільш інтенсивних спектральних ліній та молекулярних смуг та їх відносні інтенсивності випромінювання в спектрі, наведеному на рис. 5, і для подібного йому спектра при $p(\text{Ar}) = 202$ кПа.

Спектр випромінювання плазми розряду на основі аргонової паро-газової суміші в спектральному інтервалі 200–250 включав такі самі спектральні лінії, переважно, атома і однозарядно-

Таблиця 2. Результати ідентифікації найбільш інтенсивних спектральних ліній і смуг продуктів розпаду молекули халькопіриту в перенапруженому наносекундному розряді при $p(\text{Ar}) = 101; 202$ кПа

№	λ , нм	I , відн. од. (при $p(\text{Ar}) = 101$ кПа)	I , відн. од. (при $p(\text{Ar}) = 202$ кПа)	Об'єкт	$E_{\text{нижн}}$, еВ	$E_{\text{верх}}$, еВ	Терм нижн.	Терм верх.
1	218,17	2,26	0,33	CuI	0,00	5,68	$4s^2S$	$4p'^2P^0$
2	219,95	2,26	0,37	CuI	1,39	7,02	$4s^2^2D$	$4p''^2D^0$
3	225,57	0,34	1,66	InII	12,68	18,17	$5s5d^3D_3$	$5s4f^3F^0$
4	226,37	0,4	1,64	CuII	8,92	14,39	$4p'^1F^0$	$4d^3G$
5	246,02	0,3	0,41	InII	12,68	17,72	$5s5d^3D$	$5s7f^3F^0$
6	307,38	1,32	1,70	CuI	1,39	5,42	$4s^2^2D$	$4p'^2F^0$
7	328,27	2,13	2,35	CuI	5,15	8,93	$4p'^4F^0$	$4d'^2G$
8	329,05	2,74	3,27	CuI	5,07	8,84	$4p'^4F^0$	$4d'^4F$
9	330,79	1,56	1,76	CuI	5,07	8,82	$4p'^4F^0$	$4d'^4G$
10	410,17	1,65	1,75	InI	–	3,02	$5s^25p^2P^0$	$5s^26s^2S_{1/2}$
11	417,83	0,58	0,73	ArII	16,64	19,61	$4s^4P$	$4p^4D^0$
12	422,26	0,57	0,85	ArII	19,87	22,80	$4p^2P^0$	$5s^2P$
13	427,75	0,50	0,7	ArII	18,45	21,35	$4s'^2D$	$4p'^2P^0$
14	436,20	0,32	0,95	ArII	18,66	21,50	$3d^2D$	$4p'^2D^0$
15	451,13	3,1	3,27	InI	0,27	3,02	$5s^25p^2P^0$	$5s^26s^2S_{1/2}$
16	487,98	0,36	1,12	ArII	17,14	19,68	$4s^2P$	$4p^2D^0$
17	501,76	0,38	0,83	ArII	17,14	19,64	$4s^2P$	$4p^4D^0$
18	502,82	0,98	0,75	CuII	14,43	16,87	$4d^3D$	$4f^3F^0$
19	506,06	0,72	0,8	CuII	8,54	10,99	$4p^3P^0$	$4s^2^3P$
20	507,22	0,73	0,63	CuII	14,42	16,87	$4d^3F$	$4f^3F^0$
21	510,00	0,40	0,52	CuII	14,43	16,86	$4d^3D$	$4f^3D^0$
22	515,32	0,85	0,7	CuI	3,79	6,19	$4p^2P^0$	$4d^2D$
23	520,09	0,40	0,76	CuI	5,42	7,80	$4p'^2F^0$	$5s'^4D$
24	521,82	0,85	0,87	CuI	3,82	6,19	$4p^2P^0$	$4d^2D$
25	522,00	0,80	0,85	CuI	3,82	6,19	$4p^2P^0$	$4d^2D$
26	556,69	0,47	1,21	SeII				
27	557,69	0,7	0,90	InII	15,81	18,03	$5s7p^1P^0$	$5s10d^3D$
28	570,02	0,96	0,67	CuI	1,64	3,82	$4s^2^2D$	$4p^2P^0$
29	572,18	1,41	1,15	InII	15,29	17,46	$5s7s^1S$	$5s9p^1P^0$
30	594,92	1,02	1,10	ArI	13,28	15,35	$4p'[1\frac{1}{2}]$	$6d[1\frac{1}{2}]$
31	622,42	1,20	2,20	InII	15,77	17,76	$5s7p^3P^0$	$5s9d^3D$

го іона індію, що і для плазми на основі азоту (табл. 1). Збільшення тиску аргону з 101 до 202 кПа приводило до значного зменшення інтенсивності випромінювання спектральних ліній 218,17; 219,95 нм атома міді, що, може бути зумовлено зростанням поглинання УФ-випромінювання і збільшенням парціального тиску парів халькопіриту та продуктів його деструкції в розряді, оскільки при цих умовах зростає імпульсний енергетичний внесок у плазму розряду. Зокрема для спектральної лінії 218,17 нм Cu I нижній енергетичний рівень є основним для атома міді, тому

для неї характерним є проявлення самопоглинання. Інтенсивності ж іонних спектральних ліній індію при збільшенні парціального тиску аргону і енергетичного внеску в плазму переважно зростали (табл. 2), як і інтенсивності іонних ліній міді для розряду між мідними електродами у повітрі атмосферного тиску [14, 15].

Друга група спектральних ліній (лінії 6–15, табл. 2) спостерігалась на фоні неперервного випромінювання низької інтенсивності, яка слабо зростала з збільшенням довжини хвилі (рис. 5). Інтенсивності цих спектральних ліній атомів міді і

індію, а також однозарядних іонів аргону збільшувались з збільшенням тиску аргону, імпульсного енергетичного внеску в плазму, а значить і густини парів халькопіриту і продуктів його розпаду в розряді.

Випромінювання в спектральному діапазоні 460–630 нм мало вигляд молекулярних смуг, на фоні яких спостерігались окремі малоінтенсивні спектральні лінії атомів і іонів. Найбільш імовірно, що спектр випромінювання плазми розряду в цьому спектральному діапазоні зумовлений випромінюванням молекул селену, а також атомів і іонів аргону.

Для діагностики процесу напilenня тонких плівок халькопіриту на тверді підкладки з скла або кварцу в режимі реального часу можливо використати такі інтенсивні спектральні лінії атомів міді і індію в спектральному діапазоні 300–460 нм: 307,38 Cu I, 329,05 Cu I, 410,17 In I та 451,13 нм In I.

4. Числове моделювання параметрів плазми

Числові розрахунки параметрів плазми, що досліджувалась, проведено при допущенні можливості заміни молекули халькопіриту атомом міді, який визначає основні емісійні характеристики розряду і є найменш зв'язаним в молекулі халькопіриту. Це зумовлено відсутністю на даний час ефективних перерізів взаємодії електронів з молекулою CuInSe₂. Концентрація парів міді для моделювання вибиралась за даними роботи [19], в якій пари міді утворювались в розрядному проміжку шляхом випаровування електродів, в результаті чого на робочій поверхні електродів формувались сліди ерозії у вигляді окремих зон діаметром до 100–200 мкм, які були такими самими, як в умовах нашого експерименту при частоті слідування розрядних імпульсів 100 Гц. Максимальна величина параметра E/P в даних експериментах (при тиску азоту $p = 101$ кПа і $d = 10^{-3}$ м) становила близько 530 В/(см Торр), що не переважає критичної величини параметра E/P для азоту згідно з локальним критерієм переведення електронів в режим безперервного прискорення (“втєчі”) електронів – 590 В/(см Торр) [20]. Останні результати числового моделювання “втєчі” електронів в плазмі азоту атмосферного тиску показали, що цей поріг є значно вищим і досягає 4000 В/(см Торр) [21]. Виходячи з цього, для числового моделювання па-

раметрів плазми азоту атмосферного тиску з малими домішками парів халькопіриту була вибрана стандартна програма розв'язку стаціонарного кінетичного рівняння Больцмана в двочленному наближенні для функції розподілу електронів за енергіями (ФРЕЕ).

Параметри плазми розряду в суміші азоту з парами міді при співвідношенні їх парціальних тисків 101 кПа : 30 Па розраховувались чисельно як повні інтеграли від ФРЕЕ. ФРЕЕ знаходились шляхом розв'язку кінетичного рівняння Больцмана в двочленному наближенні. Розрахунки ФРЕЕ проводились з використанням програми [22], куди в базу даних ефективних перерізів входять також і ефективні перерізи взаємодії електронів з атомами міді та молекулами азоту. На основі розрахованих ФРЕЕ були визначені основні параметри плазми в залежності від величини приведенного електричного поля (тобто, відношення напруженості електричного поля (E) до повної концентрації молекул азоту і малої домішки парів міді (N)). Діапазон зміни параметра $E/N = 1-1000$ Тд ($1 \cdot 10^{-17} - 1 \cdot 10^{-14}$ В см²) включав і величини параметра E/N , що були реалізовані в експерименті. В інтегралі зіткнень електронів з молекулами і атомами були враховані такі процеси: пружне розсіяння електронів на атомах міді і молекулах азоту, збудження енергетичних рівнів атомів міді (енергії порога, відповідно: 1,500 еВ, 3,800 еВ, 5,100 еВ), іонізація атомів міді (енергетичний поріг – 7,724 еВ); збудження енергетичних рівнів молекули азоту: обертових рівнів – енергія порога 0,020 еВ, коливних (енергії порога: 0,290, 0,291, 0,590, 0,880 1,170, 1,470, 1,760, 2,060, 2,350 еВ; електронних рівнів: 6,170, 7,000, 7,350, 7,360, 7,800, 8,160, 8,400, 8,550, 8,890, 11,03, 11,87, 12,25, 13,00 еВ, іонізація (енергія порога – 15,60 еВ).

Середня енергія електронів розряду для парової суміші азот–мідь = 101 кПа : 30 Па після 50 нс від початку імпульсу напруги до моменту часу $t = 280$ нс ($E = 1,5 \cdot 10^7$ В/м, $E/N = 615$ Тд) досягала значення 2,306 еВ. В період часу з $t = 280$ нс і до кінця імпульсу напруги ($t = 500$ нс) ($E = 0,75 \cdot 10^7$ В/м, $E/N = 307$ Тд) середня енергія електронів розряду становила 0,887 еВ.

Результати числових розрахунків основних параметрів плазми розряду приведені в табл. 3 і 4.

Числове моделювання транспортних характеристик електронів у розряді на суміші азоту

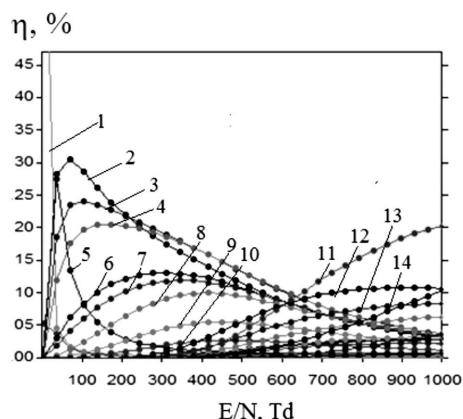


Рис. 6. Залежність питомих втрат потужності розряду при зіткненні електронів з молекулами азоту від параметра E/N в плазмі для $\text{Cu} : \text{N}_2 = 30,3 \text{ Па} : 101 \text{ кПа}$ при загальному тиску $P = 101,030 \text{ кПа}$: 1 – збудження обертового рівня N_2 , 2 – збудження коливального рівня N_2 ($V = 1$ рез.), 3 – збудження коливального рівня N_2 ($V = 2$), 4 – збудження коливального рівня N_2 ($V = 3$), 5 – збудження коливального рівня N_2 ($V = 1$), 6 – збудження коливального рівня N_2 ($V = 4$), 7 – збудження коливального рівня N_2 ($V = 5$), 8 – збудження коливального рівня N_2 ($V = 6$), 9 – збудження коливального рівня N_2 ($V = 7$), 10 – збудження коливального рівня N_2 ($V = 8$), 11 – збудження електронного стану N_2 (C3), 12 – збудження електронного стану N_2 (W3), 13 – збудження електронного стану N_2 (W3), 14 – сума синглетних станів N_2

Таблиця 3. Транспортні характеристики електронів в розряді у суміші азоту з парами міді при співвідношенні складових $101 \text{ кПа} : 30 \text{ Па}$

E/N , Тд	ϵ , eV	T^0 , К	V , м/с	N , см^{-3}
615	2,306	26749,6	$9,6 \cdot 10^5$	$4,95 \cdot 10^{19}$
307	0,887	10289,2	$7,0 \cdot 10^5$	$5,89 \cdot 10^{19}$

з парами міді при співвідношенні їх складових $101 \text{ кПа} : 30 \text{ Па}$ (табл. 1) показало, що в плазмі при збільшенні величини приведеної напруженості електричного поля (E/N), при яких проводились експерименти, спостерігалось їх збільшення (середня енергія (ϵ) і температура електронів (T^0 К), а також швидкості дрейфу електронів (V) в електричному полі. Концентрація електронів (N) при більших величинах приведеної напруженості електричного поля зменшувалась. Константи швидкості збудження і іонізації електронами атома міді та молекули азоту (табл. 2) також збільшувались зі збільшенням параметра E/N . Максимальні зна-

чення спостерігались для константи збудження резонансного рівня атома міді.

Питомі втрати потужності розряду в газопаровій суміші “ $\text{N}_2\text{-Cu}$ ” при співвідношенні компонент $101 \text{ кПа}\text{-}30 \text{ Па}$ на непружні процеси зіткнень електронів з складовими суміші компонентами були максимальними для молекул азоту (рис. 6). Вони досягали близько 30% для коливного збудження молекули азоту (N_2) (V_{ires}) для молекули азоту досягали максимуму при приведеній напруженості електричного поля 104 Тд , а для атомів міді вони не переважали 0,8% (для збудження резонансного стану атома міді $^2P_{3/2,1/2}$) при $E/N = 724 \text{ Тд}$. Для приведенної напруженості електричного поля 615 Тд питомі втрати потужності розряду були на рівні – 0,7%. При збільшенні параметра E/N до 1000 Тд питомі втрати потужності розряду в даній газопаровій суміші досягали максимуму 20,3% для процесу збудження електронного стану N_2 (C3) електронами. Швидкість зростання і спаду втрат потужності розряду на процеси збудження електронних станів і іонізацію та їх значення пов’язані з характером залежності ефективних перерізів непружних процесів зіткнень електронів з складовими робочого середовища від енергії електронів, їх абсолютних величин, а також з залежністю функції розподілу електронів від величини приведеної напруженості електричного поля та порогової енергії процесу. Питомі втрати потужності розряду на збудження і іонізацію атома міді є невеликими, внаслідок малого вмісту парів міді в суміші.

Таким чином, з одержаного розподілу втрат потужності розряду на електронні процеси, можливо чекати значної ролі для процесів енергії від метастабільних молекул азоту атому міді в плазмі, що досліджувалась. Це допущення одержало експериментальне підтвердження в результатах дослідження динаміки випромінювання плазми субнаносекундного розряду між мідними електродами в азоті з ектонним механізмом внесення парів міді в плазму [23]. В цих експериментах виявлено тривале (на рівні порядку 2 мс) післясвічення атома міді, яке переважало тривалість імпульсу струму на три порядки.

5. Спектри пропускання випромінювання плівками халькопіриту

В спектральному інтервалі $200\text{-}300 \text{ нм}$ коефіцієнт поглинання випромінювання тонкими плівками на

Таблиця 4. Константи швидкості збудження (k) і іонізації (k_i) електронами резонансних (k_r) та метастабільних (k_m) рівнів атома міді і молекули азоту в плазмі на основі суміші азоту (101 кПа) з парами міді (30 Па)

E/N , Тд	$k_r \cdot 10^{+13}$, м ³ /с	$k_m \cdot 10^{+14}$, м ³ /с	$k_i \cdot 10^{+14}$, м ³ /с	$k_r \cdot 10^{+16}$, м ³ /с	$k_m \cdot 10^{+17}$, м ³ /с	$k_i \cdot 10^{+17}$, м ³ /с
		Cu			N ₂	
615	0,63	0,49	0,11	0,29	0,78	0,28
307	0,02	0,025	0,002	0,0052	0,02	0,000093

основі сполуки CuInSe₂ зменшується від $6 \cdot 10^5$ до $4 \cdot 10^5$ см⁻¹, а в інтервалі довжин хвиль 300–400 нм він є майже постійним і становить за величиною $4 \cdot 10^5$ см⁻¹ [1]. При збільшенні довжини хвилі випромінювання від 400 до 1000 нм коефіцієнт поглинання зменшується до 10^4 см⁻¹, а у спектральному діапазоні 1000–1200 нм він експоненційно зменшується до 10 см⁻¹. Як випливає з цих результатів, коефіцієнт поглинання світла плівками халькопіриту великий і сильно залежить від довжини хвилі падаючого випромінювання.

Розглянемо спектри відносного пропускання випромінювання ультрафіолетового і видимого діапазону тонкими плівками халькопіриту, які були синтезовані за допомогою перенапруженого наносекундного розряду в азоті, аргоні та повітрі. Характерні спектри пропускання випромінювання тонкими плівками на основі сполуки CuInSe₂ в спектральній області 200–800 нм при різних тисках безкисневого газового середовища (на прикладі азоту) і атмосферному тиску повітря наведені на рис. 7. Спектри пропускання плівок, які були синтезовані в аргоні, були подібними до наведених на рис. 7.

Пропускання тонких плівок халькопіриту, в порівнянні з пропусканням підкладки, зменшувалось близько в 2–2,5 рази і для плівки, яка була синтезована із використанням розряду в азоті, було мінімальним при $p(\text{N}_2) = 101$ кПа. Форми спектрів пропускання для плівок халькопіриту при тисках азоту 13,3 і 101 кПа були близькими. Зменшення пропускання плівки, яка була синтезованою при $p(\text{N}_2) = 101$ кПа в порівнянні з пропусканням плівки, синтезованої при $p(\text{N}_2) = 5,5$ кПа, може бути зумовлено меншою товщиною плівки, що була синтезована при низькому тиску азоту.

Найменше пропускання світла плівками халькопіриту, яке було на порядок меншим за пропускан-

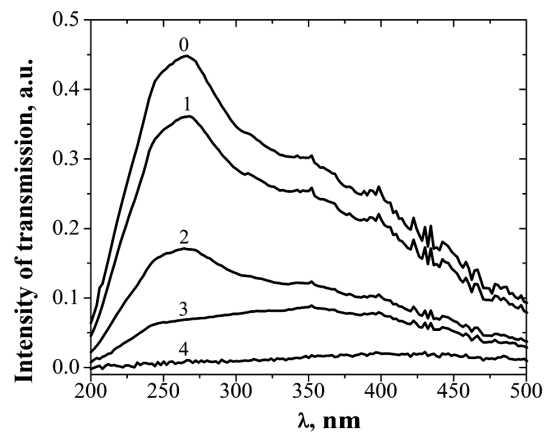


Рис. 7. Спектри пропускання світла плівками халькопіриту, які були осаджені на кварцових підкладках, в залежності від тиску і типу газового середовища в розряді, при зондуванні їх випромінюванням дейтерієвої лампи: 0 – без зразка; 1 – чисте кварцове скло; 2 – електроди з сполуки CuInSe₂ при $p(\text{N}_2) = 13,3$ кПа; 3 – CuInSe₂ при $p(\text{N}_2) = 101$ кПа; 4 – електроди з сполуки CuInSe₂ при атмосферному тиску повітря

ня чистої підкладки, одержано для зразків, синтезованих у повітрі атмосферного тиску. Проте наявність кисню в такій плазмі, може приводити до впровадження його в плівку, що може впливати на її характеристики. Сильне поглинання випромінювання дейтерієвої лампи плівками халькопіриту в спектральній області (200–500) нм пов'язано з тим, що при напорошенні тонких плівок халькопіриту газорозрядним методом і використанням електродів на основі сполуки CuInSe₂, вони повторюють стехіометрію матеріалу електродів. Це має важливе значення при використанні синтезованих плівок у фотовольтаїчних пристроях.

При заміні газорозрядної дейтерієвої лампи на теплову, спектри пропускання цих самих плівок халькопіриту були досліджені в спектральному ді-

апазоні 400–800 нм. Проте, і цьому випадку, основні особливості спектрів пропускання плівок халькопіриту при різних тисках азоту і аргону, а також при атмосферному тиску повітря корелювались з результатами, які були наведені на рис. 7. Порівняння одержаних нами спектрів пропускання при врахуванні спектрів зондуючого випромінювання і спектрів пропускання підкладки з ходом залежності коефіцієнта поглинання від довжини хвилі зондуючого випромінювання якісно корелюються між собою, що вказує на близькість складу плівок до стехіометричного складу матеріалу електродів.

6. Висновки

Таким чином, встановлено, що при тисках азоту і аргону 5,3; 101 і 202 кПа між електродами на основі сполуки CuInSe_2 і міжелектродній відстані 10^{-3} м запалюється однорідний наносекундний розряд з імпульсною електричною потужністю 5,5–10,5 МВт та енергетичним внеском в плазму за один імпульс 0,35–0,44 Дж.

Дослідження спектральних характеристик плазми на основі паро-газових сумішей “ $\text{N}_2(\text{Ar})\text{-CuInSe}_2$ ” показало, що найбільш інтенсивними є спектральні лінії атома міді в інтервалі 200–250 нм і спектральні лінії атома індію та іонів міді і індію в більш довгохвильовій області спектра. Характер спектрів випромінювання плазми дозволяє допускати наявність селективних механізмів утворення збуджених атомів і іонів міді, індію в плазмі, які визначаються передачею енергії від метастабільних атомів і молекул аргону та азоту. На основі виміряних відносних інтенсивностей спектральних ліній атомів і іонів міді, індію можливо проведення оцінок температури і густини електронів у плазмі, яка досліджувалась. Для діагностики напилення плівок халькопіриту в режимі реального часу можуть використовуватись такі окремо розміщені і найбільш інтенсивні в спектральному інтервалі 300–460 нм лінії: 307,38 Cu I, 329,05 Cu I, 410,17 In I, 451,13 нм In I.

Дослідження спектрів відносного пропускання зондуючого випромінювання в діапазоні довжин хвиль 200–800 нм плівками халькопіриту, які були синтезовані імпульсним газорозрядним методом у середовищі азоту, аргону і повітря, показало, що найменшим є пропускання для плівок, які були

синтезовані при атмосферних тисках газів, що перспективно для їх використання в фотовольтаїчних пристроях.

1. Г.Ф. Новиков, М.В. Гапанович. Солнечные преобразователи третьего поколения на основе Cu-In-Ga-(S-Se). *Успехи физических наук* **187**, 173 (2017).
2. A.K. Shuaibov, A.Y. Minya, M.P. Chuchman, A.A. Malinina, A.N. Malinin, T.Z. Gomoki, Ya.Ch. Kolozvari. Optical characteristics of overstressed nanosecond discharge in atmospheric pressure air between chalcopyrite electrodes. *Plasma Res. Expr.* **1**, 015003 (2018).
3. G.A. Mesyats. Electron avalanche from metal. *Usp. Fiz. Nauk* **165**, 601 (1995) (in Russian).
4. О.К. Шуайбов, А.О. Малініна, О.М. Малінін. *Нові газорозрядні методи одержання селективного ультрафіолетового і видимого випромінювання та синтезу наноструктур оксидів перехідних металів. Монографія* (Видавництво УжНУ “Говерла”, Ужгород, 2019) [ISBN: 978-617-7333-80-6].
5. С.В. Автаева, О.С. Жданов, А.А. Пикунев, Э.А. Социн, В.Ф. Тарасенко. *Новые направления в научных исследованиях и применениях эксиламп. Монография* (СТТ, Томск, 2013) [ISBN: 978-5-93629-499-0].
6. E.Kh. Baksht, V.F. Tarasenko, Yu.V. Shut'ko, V.V. Eri-feev. Point-like pulse-periodic UV radiation source with a short duration. *Quant. Electron.* **42**, 153 (2012).
7. V.M. Holovey, K.P. Popovych, M.V. Prymak, M.M. Biron, V.M. Krasilinets, V.I. Sidey. X-ray induced optical absorption in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ single crystals and glasses. *Physica B* **450**, 34 (2014).
8. В.Ю. Кожевников, А.В. Козырев, Н.М. Дмитриева. Теоретическое 0-D моделирование субнаносекундного газового разряда высокого давления. *Известия Высших Учебных Заведений. Физика* **57**, 130 (2014).
9. R.V. Hrytsak, A.O. Malinina, O.J. Minya, O.K. Shuaibov, S.Y. Neymet. Characteristics of overstressed nanosecond discharge between electrodes from chalcopyrite in argon at atmospheric pressure. In *Abstracts of the 19th International Young Scientists Conference on Applied Physics, Taras Shevchenko National University, Kyiv, Ukraine, May 21–25 (2019)*, p. 37.
10. И.Э. Качер, А. К. Шуайбов, М.Ю. Риган, А.И. Дащенко. Оптическая диагностика лазерного испарения поликристаллического соединения CuInS_2 . *Теплофизика высоких температур* **40**, 880 (2002).
11. О.К. Шуайбов, М.П. Чучман, Л.Л. Шимон, І.Є. Качер. Дослідження оптичних характеристик та параметрів лазерної плазми полікристалічної шихти CuInS_2 та її складових. *Укр. фіз. журн.* **48**, 223 (2003).
12. А.К. Шуайбов, М.П. Чучман, А.И. Дащенко. Исследование динамики излучения эрозионной лазерной плазмы поликристалла CuInS_2 . *Письма в ЖТФ* **29**, 23 (2003).

13. L. Geza, A. Shuaibov, Sz. Sandor, L. Elemer. Spectroscopic diagnostics of spark discharge plasma at atmospheric-pressure. *J. Chem. Eng.* **8**, 302 (2014).
14. A.K. Shuaibov, A.Y. Minya, A.A. Malinina, A.N. Malinin, V.V. Danilo, M.Yu. Sichka, I.V. Shevera. Synthesis of copper oxides nanostructures by an overstressed nanosecond discharge in atmospheric pressure air between copper electrodes. *Am. J. Mech. Mater. Eng.* **2**, 8 (2018).
15. A.K. Shuaibov, A.I. Minya, Z.T. Gomoki, V.V. Danilo, P.V. Pinzenik. Characteristics of a high-current pulse discharge in air with ectonic mechanism of copper vapor injection into a discharge gap. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* **55**, 65 (2019).
16. A.K. Shuaibov, G.E. Laslov, A.I. Minya, Z.T. Gomoki. Characteristics and parameters of nanosecond air discharge plasma between chalcopyrite electrodes. *Techn. Phys. Lett.* **40**, 963 (2014).
17. R.M. Van der Horst, T. Verreycken, E.M. van Veldhuizen, P.J. Bruggerman. Time-resolved optical emission spectroscopy of nanosecond pulsed discharges in atmospheric-pressure N₂ and N₂/H₂O mixtures. *J. Phys. D* **45**, 345201 (2012).
18. D.Z. Pai, D.A. Lacoste, Ch.O. Laux. Nanosecond repetitively pulsed discharges in air at atmospheric pressure – the spark regime. *Plasma Sourc. Sci. Technol.* **19**, 065015 (2010).
19. A.S. Pashchina, A.V. Efimov, V.F. Chinnov. Optical research of multicomponent capillary discharge plasma. Supersonic outflow mode. *Терлофиз. Выс. Temp.* **55**, 669 (2017) (in Russian).
20. В.Ф. Тарасенко, С.И. Яковленко. Механизм убегания электронов в плотных газах и формирование мощных субнаносекундных электронных пучков. *Успехи физических наук* **174**, 953 (2004).
21. <http://www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr>.
22. M.I. Lomaev, D.V. Beloplotov, D.A. Sorokin, V.F. Tarasenko. Spectral and amplitude–time characteristics of radiation of plasma of a repetitively pulsed discharge initiated by runaway electrons. *Opt. Spectrosc.* **120**, 171 (2016).
23. A.O. Malinina, R.V. Gritsak, O.K. Shuaibov, O.Y. Minya, O.M. Malinin. Pulse-periodic source of synchronized fluxes of bactericidal UV radiation and chalcopyrite

(CuInSe₂) clusters and nanoparticles. In *Proceedings of the 8th International Conference “Medical Physics: Current State, Problems, Paths of Development. Novel Technologies”*, Kyiv, Ukraine, September 26–27 (2019), p. 216 (in Ukrainian).

Одержано 13.08.19

A.K. Shuaibov, A.I. Minya,
A.A. Malinina, R.V. Gritsak, A.N. Malinin

CHARACTERISTICS OF THE NANOSECOND
OVERVOLTAGE DISCHARGE BETWEEN CuInSe₂
CHALCOPYRITE ELECTRODES
IN OXYGEN-FREE GAS MEDIA

S u m m a r y

The characteristics of the nanosecond overvoltage discharge ignited between semiconductor electrodes based on the CuInSe₂ chalcopyrite compound in the argon and nitrogen atmospheres at gas pressures of 5.3–101 kPa are reported. Due to the electrode sputtering, chalcopyrite vapor enters the discharge plasma, so that some CuInSe₂ molecules become destroyed, whereas the others become partially deposited in the form of thin films on solid dielectric substrates located near the plasma electrode system. The main products of the chalcopyrite molecule decomposition in the nanosecond overvoltage discharge are determined; these are atoms and singly charged ions of copper and indium in the excited and ionized states. Spectral lines emitted by copper and indium atoms and ions are proposed, which can be used to control the deposition of thin chalcopyrite films in the real-time mode. By numerically solving the Boltzmann kinetic equation for the electron energy distribution function, the electron temperature and density in the discharge, the specific losses of a discharge power for the main electronic processes, and the rate constants of electronic processes, as well as their dependences on the parameter E/N , are calculated for the plasma of vapor-gas mixtures on the basis of nitrogen and chalcopyrite. Thin chalcopyrite films that effectively absorb light in a wide spectral interval (200–800 nm) are synthesized on quartz substrates, by using the gas-discharge method, which opens new prospects for their application in photovoltaic devices.