

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

**ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ І ПАРАМЕТРИ ПЛАЗМИ ПЕРЕНАПРУЖЕНОГО НАНОСЕКУНДНОГО РОЗРЯДУ МІЖ ЕЛЕКТРОДАМИ З АЛЮМІНІЮ ТА ХАЛЬКОПІРИТУ ( $CuInSe_2$ ) В АРГОНІ**

УДК 539

*Приведено оптичні характеристики і параметри перенапруженого наносекундного розряду в аргоні між електродами з алюмінію і халькопіриту ( $CuInSe_2$ ) при  $p(Ar) = 13,3$  і  $101$  кПа. Внаслідок мікробибухів природних неоднорідностей на робочих поверхнях електродів в сильному електричному полі в плазму вносяться як пари алюмінію, так і пари халькопіриту, що створює передумови для синтезу за межами розряду тонких плівок четверного халькопіриту –  $CuAlInSe_2$ . Досліджено імпульси напруги і струму на розрядному проміжку величиною  $d = 1 \cdot 10^{-3}$  м (розміри наведено в системі СИ), а також імпульсний енергетичний внесок у плазму. Ретельно досліджено спектри випромінювання плазми, що дозволило встановити основні продукти розпаду молекули халькопіриту та енергетичні стани атомів і однозарядних іонів алюмінію, міді і індію, в яких вони утворюються в розряді. Виявлено реперні спектральні лінії атомів і іонів алюмінію, міді і індію, які можуть бути використані для контролю за процесом напылення тонких плівок четверного халькопіриту. Методом числового моделювання параметрів плазми перенапруженого наносекундного розряду на основі парів алюмінію і халькопіриту, шляхом розв'язку кінетичного рівняння Больцмана для функції розподілу електронів за енергіями розраховано температуру і концентрацію електронів у розряді, питомі втрати потужності розряду на основні електронні процеси і константи швидкості електронних процесів в залежності від величини параметра  $E/N$  (де  $E$  – напруженість електричного поля,  $N$  – загальна концентрація суміші парів алюмінію та аргону).*

*Ключові слова:* перенапружений наносекундний розряд, алюміній, халькопірит, аргон.

**1. Вступ**

Плазма іскрових розрядів у газах в переважній більшості випадків містить матеріали електродів, які можливо використати для синтезу металевих і напівпровідникових наноструктур на діелектричній підкладці, що встановлена за межами розрядної області [1, 2]. Тому важливо для таких розрядів проводити ретельне дослідження характери-

стик і параметрів плазми для встановлення зв'язку між ними і характеристиками синтезованих наноструктурованих плівок.

Так, в [3] представлені результати дослідження змін у часі для спектрів випромінювання плазми іскрових розрядів в повітрі між електродами з алюмінію. На осцилограмах інтенсивності випромінювання спектральних ліній матеріалу електродів (атомів алюмінію (Al I), однозарядних іонів алюмінію (Al II), двозарядних іонів алюмінію (Al III))) спостерігались два максимуми. Основни-

© О.К. ШУАІБОВ, О.Й. МИНЯ, А.О. МАЛІНІНА,  
 Р.В. ГРИЦАК, О.М. МАЛІНІН, 2022

ми діагностичними спектральними лініями алюмінію були: 394,3 нм Al I, 281,6 нм, 283,13 нм Al II і 371,3 нм Al III.

Тривалість післясвітіння на переходах атома алюмінію досягала 600 нс, тому автори [3] запропонували рекомбінаційний механізм заселення збуджених енергетичних рівнів атомів і однозарядних іонів алюмінію.

Основні характеристики іскрового розряду тривалістю 25–70 нс наводяться в [4]. Розряд запалювався від двох різних генераторів високовольтних імпульсів напруги з тривалістю імпульсів 25 і 65–70 нс між двома циліндричними електродами, виготовленими з латуні або нержавіючої сталі при міжелектродній відстані  $d = (1-15) \cdot 10^{-3}$  м. В спектрі випромінювання плазми, що утворювалась між електродами з латуні ( $d = 5 \cdot 10^{-3}$  м), основне випромінювання було зосереджено в спектральному інтервалі 200–230 нм. Ідентифікація спектра і природа його випромінювачів в праці [4] не проводились. Як нами було встановлено пізніше, в [1, 5], більшість цих спектральних ліній належить атому і однозарядному іону міді.

Результати дослідження спектральних і часових характеристик імпульсно-періодичного наносекундного розряду в азоті з пучком електронів-втікачів в [6]. В цих експериментах використовували алюмінієві електроди типу “толк-площина” при міжелектродних відстанях  $d = 2$  і  $6 \times 10^{-3}$  м. Для розряду при  $d = 2 \cdot 10^{-3}$  м поблизу вершини катода спостерігались кольорові міні-струмені плазми на основі плазми парів алюмінію. В спектрах випромінювання плазми спостерігались найбільш інтенсивні спектральні лінії Al I і Al II: 396,4 нм; 396,12 нм; 622,62 нм; 623,17 нм; 704,21 нм; 705,66 нм; 706,36 нм, відповідно. Аналіз осцилограм світіння плазми на переходах Al I та Al II показав, що вони мають рекомбінаційну природу.

В [7] приведено результати дослідження УФ-випромінювання високовольтного імпульсного багатоелектродного поверхневого розряду у повітрі атмосферного тиску. Розряд запалювався в формі набору послідовних мікроплазмових утворень з питомим енергетичним внеском на рівні  $10^{-3}$  Дж/м<sup>3</sup>. У випромінюванні плазми домінувало випромінювання атомів і іонів матеріалу електродів. Найбільш ефективним було це джерело, коли міжелектродна відстань становила  $1,5 \cdot 10^{-3}$  м

в системі з шести однакових проміжків, тобто при максимальному перенапруженні розрядного проміжку. Сумарна енергія, що вносила в розряд, становила близько 0,2 Дж.

Крім плазми парів алюмінію, пари і інших матеріалів електродів успішно вносились в розрядний проміжок перенапруженого наносекундного розряду. Так, в [9, 10] наведено оптичні характеристики плазми парів міді і заліза. Струмені блакитного кольору генеруються в розряді на азоті, коли катод виготовлено з нержавіючої сталі. Для катода з міді, при тисках газів 4,4 і 6,7 кПа, генерувались струмені зеленого кольору. Для катода з алюмінію струмені були блакитного кольору. Поява цих плазмових струменів зумовлена вибухами мікронеоднорідностей на поверхні катода і електроерозією металу, в результаті чого утворюються пари металів, які і заповнювали розрядний проміжок.

Дослідження спектрів випромінювання наносекундного розряду в азоті при тисках 13,3–26,6 кПа показало, що плазма з центральної частини розрядного проміжку випромінює лише інтенсивні смуги молекули азоту. Для контрагованого розряду у повітрі при тиску 26,6 кПа в спектрі випромінювання рееструвався характерний широкосмуговий континуум в діапазоні довжин хвиль 200–800 нм, спектральні лінії іонів азоту (N II), лінії атома кисню і смуги радикалу NO [9]. З плазми в околі вістря катода переважало випромінювання атомів Al I, Fe I та іонів Fe II. При цьому, спостерігались інтенсивні спектральні лінії з довжинами хвиль 394,4 нм і 394,15 нм атомів алюмінію, для яких верхній енергетичний рівень мав енергію 3,14 еВ і був спільним, а нижні рівні були або основним або низькорозміщеним на енергетичній шкалі ( $E = 0,014$  еВ) [10].

В роботі [11] приведені результати дослідження тонкоплівкових сонячних елементів на основі  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ . Крапці сонячні елементи, синтезовані таким способом, мають коефіцієнт корисної дії близько 6,5%, при відношенні вмісту алюмінію до сумарного вмісту індію і алюмінію  $\text{Al}/(\text{In} + \text{Al})$  рівному 0,2. Порівняння цих значень з аналогічними даними для пристрою без алюмінію, показали значне збільшення їх ефективності. Ці дані підтвердили значне покращення ефективності пристрою внаслідок збільшення величини забороненої зони поглинача в таких четверних сплавах. Тому важливим є розробка нових фізичних газорозря-

дних методів синтезу четверних халькопїритів на основі Cu, In, Al і Se в формі тонких плівок, які можливо реалізувати з використанням перенапруженого наносекундного розряду між електродами з алюмінію і відповідного потрійного халькопїриту ( $\text{CuInSe}_2$ ).

В даній статті приведено результати дослідження характеристик плазми перенапруженого наносекундного розряду між двома електродами з алюмінію, двома електродами з халькопїриту і між електродом з алюмінію і електродом з халькопїриту в аргоні; наводяться параметри плазми досліджуваного розряду шляхом рішення кінетичного рівняння Больцмана для функції розподілу електронів за енергіями для випадку однорідної плазми, в якій одночасно присутні як пари алюмінію, так і пари халькопїриту.

## 2. Техніка експерименту та електричні характеристики

Перенапружений наносекундний розряд між електродом з алюмінію і електродом з халькопїриту ( $\text{CuInSe}_2$ ) запалювався в вакуумній розрядній камері, виготовленій з оргскла. Схема розрядного пристрою і пристрою для осадження плівок приведена в [8, 12, 13]. Відстань між електродами становила  $1 \cdot 10^{-3}$  м. Розрядна камера відпомповувалась форвакумною помпою до залишкового тиску повітря 10 Па, а після цього в камеру напускали аргон. Тиск аргону становив 13,3 і 101 кПа. Діаметр циліндричних електродів –  $5 \cdot 10^{-3}$  м. Радіус заокруглення робочої торцевої поверхні електродів був однаковим і дорівнював  $-1,5 \cdot 10^{-3}$  м.

Осцилограми імпульсів напруги на розрядному проміжку і осцилограми імпульсів струму реєструвались за допомогою широкосмугового емнісного дільника напруги, поясу Роговського та широкосмугового осцилографа 6ЛОР-04 з часовим розділенням 1–2 нс.

Для реєстрації спектрів випромінювання плазми використовувався монохроматор МДР-2 і 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.

Контрольні експерименти в аргоні проводились з розрядом між двома електродами, виготовленими з халькопїриту і двома алюмінієвими електродами, що встановлювались на місце халькопїритових електродів.

Міжелектродна відстань в обох випадках становила  $1 \cdot 10^{-3}$  м, що дозволяло досягати значного перенапруження на розрядному проміжку. В обох випадках розряд був просторово-однорідним, що завдячує передіонізації газового середовища від супутнього рентгенівського випромінювання та від пучка електронів-втікачів з плазми [14]. Об'єм розряду залежав від частоти слідування імпульсів напруги. Режим “точкового розряду” досягався лише при частотах повторення імпульсів напруги в діапазоні  $f = 40 - 150$  Гц. При збільшенні частоти до 1000 Гц об'єм плазми газорозрядного випромінювача зростав від  $10^{-8}$  до  $10^{-7}$  м<sup>3</sup>.

Осцилограми імпульсів напруги і струму в розрядах між двома халькопїритовими і двома алюмінієвими електродами наведені в [13, 15] при тиску повітря 101 кПа. Осцилограми напруги і струму були у формі затухаючих в часі осциляцій тривалістю близько 7–10 нс, що зумовлено неузгодженістю вихідного опору високовольтного модулятора з опором навантаження. При збільшенні міжелектродної відстані з 1 до 5 мм узгодження опорів покращувалось і кількість осциляцій в імпульсах напруги і струму зменшувалась. Проте такий режим не був оптимальним для формування потоків плазми на основі матеріалу електродів, як і для високовольтного розряду субнаносекундної тривалості між електродами з алюмінію [6]. Максимальна амплітуда напруги досягала 40–60 кВ, а амплітуда струму 120–150 А (електроди з халькопїриту). Для перенапруженого наносекундного розряду між алюмінієвими електродами ( $d = 1 \cdot 10^{-3}$  м) при тиску аргону 101 кПа максимальна величина осциляцій напруги досягала 35–40 В, а струму до 250 А.

На рис. 1 і 2 наведена імпульсна потужність розряду в аргоні між двома електродами з халькопїриту, а також між двома алюмінієвими електродами ( $d = 1 \cdot 10^{-3}$  м;  $p(\text{Ar}) = 101$  кПа). Основна частина імпульсної електричної потужності вносилась в плазму на протязі перших 150–200 нс і досягала 5–6 МВт (халькопїритові електроди).

Графічне інтегрування імпульсної потужності за часом дозволило визначити енергію одного роз-

рядного імпульсу, яка вносила в плазму. Так, енергетичний внесок в перенапружений наносекундний розряд між халькопіритовими електродами досягав 0,400 Дж ( $p(\text{Ar}) = 101$  кПа), а для розряду між алюмінієвими електродами він становив 0,441 Дж (рис. 2).

При  $p(\text{Ar}) = 13,3$  кПа (рис. 3) спостерігалось найбільше неузгодження вихідного опору високовольтного модулятора з опором плазми наносекундного розряду між алюмінієвим і напівпровідниковим ( $\text{CuInSe}_2$ ) електродами. Тому загальна тривалість осциляцій напруги на проміжку та розрядного струму досягала 450–500 нс при тривалості окремих осциляцій 7–70 нс. Короткотривалі осциляції найкраще проявлялись на осцилограмах напруги. На осцилограмах струму вони були відсутніми внаслідок великої сталої часу поясу Роговського, що використовувався в даному експерименті. Максимальна величина спаду напруги на розрядному проміжку становила 10–12 кВ, враховуючи додатну і від'ємну амплітуду імпульсу напруги. Максимальна амплітуда струму досягала 200 А в початковій фазі горіння розряду. Максимальна величина імпульсної потужності розряду досягалась в перші 100 нс від часу запалювання і становила 450–500 кВт.

При збільшенні тиску аргону до 101 кПа зростав опір плазми і покращувалось узгодження з модулятором високовольтних біполярних імпульсів. При цьому, максимальний розмах амплітуди напруги збільшувався до 60 кВ, а тривалість основної частини осцилограми напруги скорочувалась до 100 нс. Максимальна амплітуда імпульсу струму досягала 180–200 А, а його повна тривалість становила 400–500 нс. Імовірно, що дифузний розряд зберігався лише в перші 100–120 нс, а після він переходив в контрагований стан. Максимальна величина імпульсної потужності розряду спостерігалась в перші 130 нс з моменту його запалювання і була рівна 4 МВт. Зростання тиску аргону від 13,3 до 101,3 кПа приводило до збільшення енергії окремого електричного імпульсу з 0,046 до 0,423 Дж (рис. 3, 4).

### 3. Оптичні характеристики

Контрольні дослідження спектрів випромінювання плазми проводились для перенапруженого наносекундного розряду в аргоні між двома електро-

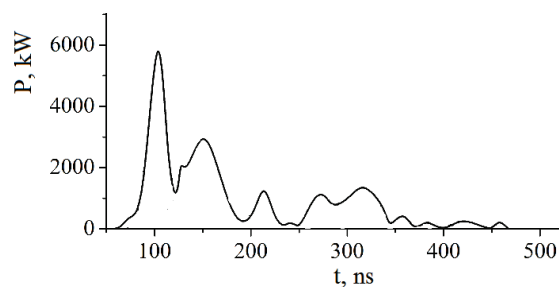


Рис. 1. Імпульсна потужність перенапруженого наносекундного розряду між двома електродами, виготовленими з халькопіриту при:  $p(\text{Ar}) = 101$  кПа

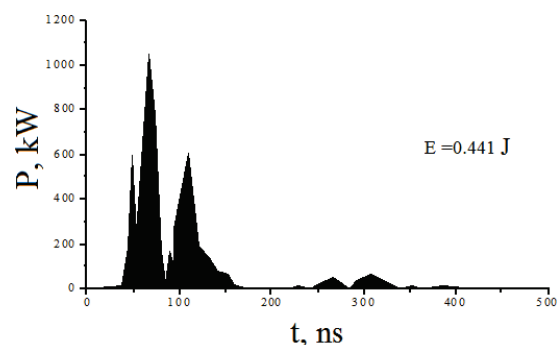


Рис. 2. Імпульсна потужність перенапруженого наносекундного розряду між алюмінієвими електродами ( $d = 1 \cdot 10^{-3}$  м) при:  $p(\text{Ar}) = 101$  кПа

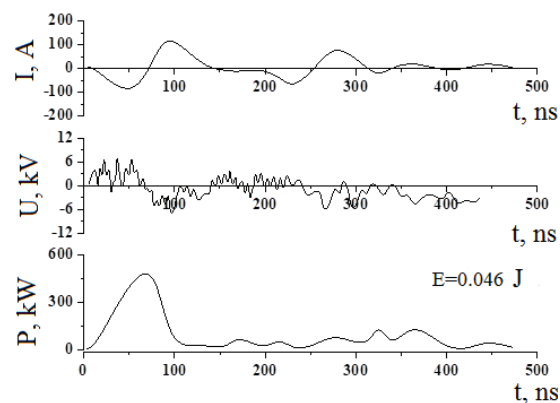


Рис. 3. Осцилограми струму, напруги та імпульсної потужності перенапруженого наносекундного розряду між електродами з алюмінію та з сполуки  $\text{CuInSe}_2$  при тиску аргону 13,3 кПа

дами з алюмінію (рис. 5), а також між двома електродами з сполуки  $\text{CuInSe}_2$  (рис. 6). При ідентифікації спектральних ліній в спектрах використовувались довідники [16–18]. При тиску аргону

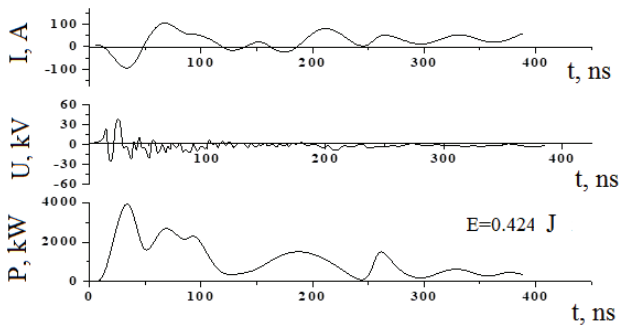


Рис. 4. Осцилограми струму, напруги та імпульсної потужності перенапруженого наносекундного розряду між електродами з алюмінію і халькопіриту  $\text{CuInSe}_2$  при тиску аргону 101 кПа

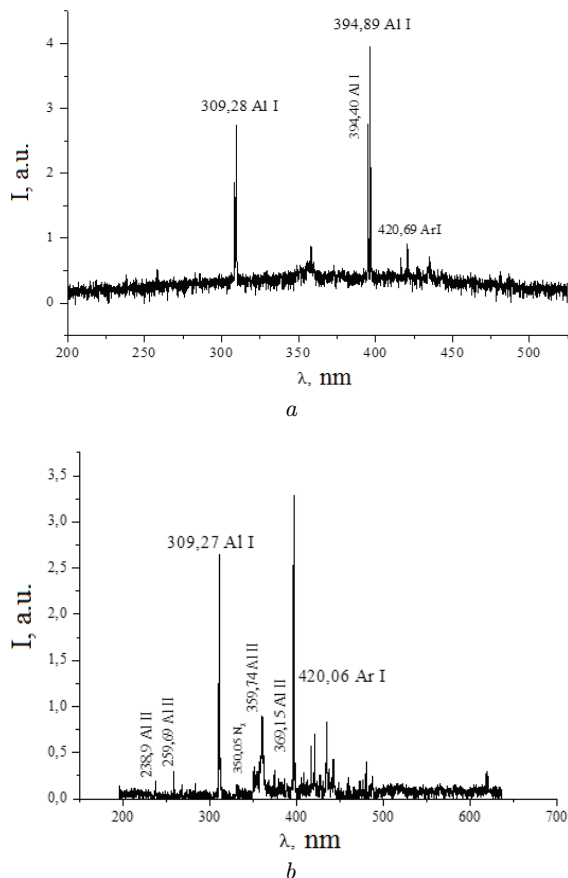


Рис. 5. Спектри випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду між алюмінієвими електродами при парціальному тиску аргону 13,3 (а) і 101 кПа (б)

13,3 кПа в спектрі випромінювання розряду переважали дві групи спектральних ліній атома алюмінію: 308,21 нм, 309,27 нм, 309,28 нм та 394,40 нм,

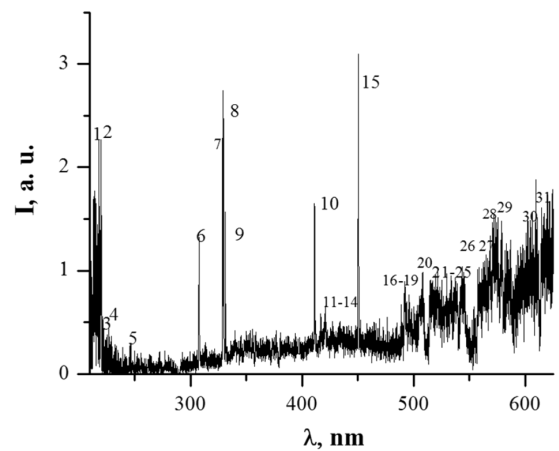


Рис. 6. Спектр випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду між двома електродами з халькопіриту при  $p(\text{Ar}) = 101$  кПа

394,89 нм, 396,15 нм. Менш інтенсивними були спектральні лінії: 415,85 нм, 419,83 нм, 420,06 нм Al I. Спектральні лінії 308,21 нм і 394,40 нм (резонансна) мають нижнім енергетичним рівнем основний стан атома алюмінію, а енергії їх верхніх станів становлять, відповідно, 4,02 еВ і 3,14 еВ. Спектральні ж лінії 309,27 нм, 309,28 нм Al I, закінчуються на низько розташованому енергетичному рівні з енергією 0,014 еВ. Верхні ж енергетичні рівні для ліній 415,85 нм, 419,83 нм, 420,06 нм Al I знаходяться в діапазоні 14,499–14,529 еВ, а нижні в інтервалі енергій 11,548–11,624 еВ.

На рис. 6 наведено спектр випромінювання перенапруженого наносекундного розряду між електродами з халькопіриту при тиску аргону, рівному 101,3 кПа. Результати ідентифікації основних спектральних ліній і смуг продуктів розпаду молекули халькопіриту, а також ретельний аналіз спектра наведено в [13]. Проте слід відмітити основну особливість спектра, який наведено на рис. 6. Найбільш інтенсивними в спектрі були спектральні лінії атомів та іонів міді і індію, які спостерігались на фоні неперервного випромінювання плазми. Природа неперервного випромінювання плазми може бути пов'язана з тепловим чи рекомбінаційним випромінюванням плазми. Атоми міді і індію найменше зв'язані в молекулі халькопіриту, яка є основною складовою масивних електродів [19]. Тому лінійчата частина спектра випромінювання плазми спричинена, переважно, окремими

спектральними лініями атомів і однозарядних іонів міді та індію, як і для лазерної плазми, яка формувалась на поверхні мішені з даної сполуки в умовах вакууму [20], так і для газорозрядної плазми на основі повітря, азоту чи аргону для перенапруженого наносекундного розряду атмосферного тиску між електродами з міді [21]. Спектр випромінювання газової складової – аргону в цій ділянці спектра не проявлявся.

Спектри випромінювання і результати ідентифікації найбільш інтенсивних спектральних ліній атома і однозарядного іона алюмінію, а також молекулярних смуг, продуктів розпаду молекули халькопіриту в перенапруженому наносекундному розряді між електродами алюмінію і халькопіриту при  $p(\text{Ar}) = 101$  і  $13,3$  кПа, наведені на рис. 7, 8 і в табл. 1 і 2.

При тиску аргону  $101$  кПа в спектрі випромінювання плазми на основі суміші парів алюмінію і халькопіриту найбільш короткохвильова і найбільш інтенсивна частина спектра (лінії 1–10) була представлена спектральними лініями атомів та однозарядних іонів міді і алюмінію. Спектральні лінії були тісно розміщені на фоні континууму і утворювали практично деяку смугу тривалістю за основою  $50$  нм (від  $200$  до  $250$  нм).

Друга група спектральних ліній, які теж спостерігались на фоні неперервного випромінювання в спектральному інтервалі  $308$ – $451$  нм, мали більш високу ступінь розділення, але їх інтенсивності були невеликими. Крім атомів та однозарядних іонів міді і алюмінію, спостерігались також окремі лінії атому аргону (Ar I) і іона аргону (Ar II) в фіолетовій і синій ділянці спектра. З ліній індію у випромінюванні проявлялись лише атомарні спектральні лінії  $410,17$  нм і  $451,13$  нм.

В спектральному інтервалі  $450$ – $650$  нм інтенсивність неперервного випромінювання сильно зростала при збільшенні довжини хвилі випромінювання. На фоні неперервного випромінювання спостерігались переважно спектральні лінії атома аргону і міді. Основною причиною появи в спектрі інтенсивного континууму є перехід дифузної форми перенапруженого наносекундного розряду в контрагований стан (іскру) при атмосферному тиску аргону.

Зменшення тиску аргону до  $13,3$  кПа сприяло запалюванню розряду в дифузній формі, а контрагування була значно менш вираженим. Це призведе-

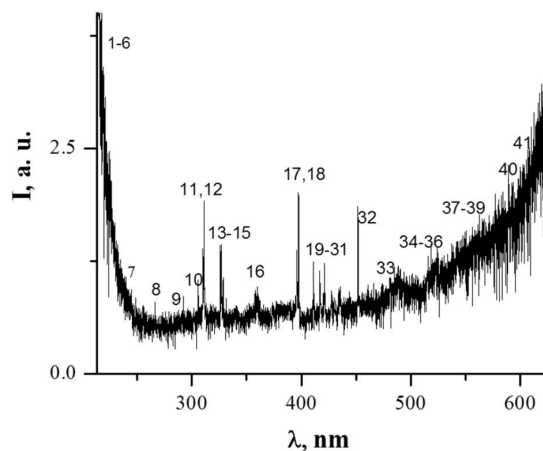


Рис. 7. Спектр випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду між алюмінієвим і халькопіритовим електродами при тиску аргону  $101$  кПа

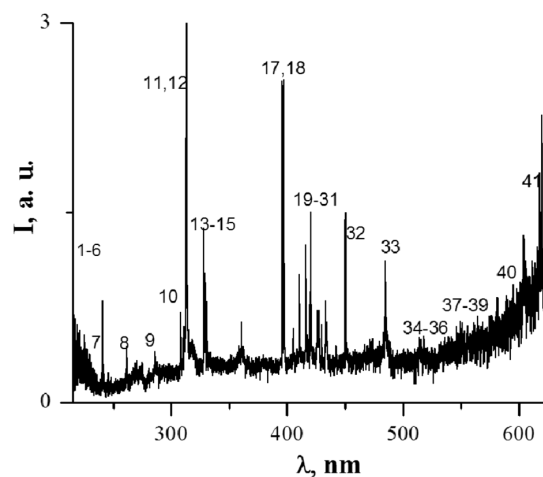


Рис. 8. Спектр випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду між алюмінієвим і халькопіритовим електродами при тиску аргону  $13,3$  кПа

ло до кращого прояву у випромінюванні окремих спектральних ліній атомів і однозарядних іонів міді алюмінію і аргону (рис. 8). Інтенсивність групи спектральних ліній міді і алюмінію в інтервалі довжин хвиль  $200$ – $225$  нм (лінії 1–6) зменшилась в чотири рази. При зниженому тиску аргону найбільш інтенсивними і добре розділеними були спектральні лінії (7–18) з інтервалу довжин хвиль  $230$ – $400$  нм. Інтенсивність неперервного випромінювання в цьому спектральному діапазоні була мінімальною. Тут найбільш інтенсивними були спектральні лінії (11, 12, 17, 18):  $308,21$  нм (резо-

Таблиця 1. Результати ідентифікації найбільш інтенсивних спектральних ліній атома та однозарядного іона алюмінію, а також молекулярних смуг продуктів розпаду молекули халькопіриту в перенапруженому наносекундному розряді при  $p(\text{Ar}) = 101 \text{ кПа}$

№	$\lambda_{\text{tab.}}, \text{ нм}$	$I_{\text{exp.}}, \text{ в.о}$	Об'єкт	$E_{\text{low.}}, \text{ еВ}$	$E_{\text{up.}}, \text{ еВ}$	Lowerterm	Upperterm
1	214,89	3,90	Cu I	1,39	7,18	$4s^2^2D$	$5f^2F^0$
2	218,17	3,94	Cu I	0,00	5,68	$4s^2S$	$4p'^2P^0$
3	219,56	3,29	Cu II	8,78	14,43	$4p^3D^0$	$4d^3F$
4	219,95	2,88	Cu I	1,39	7,02	$4s^2^2D$	$4p''^2D^0$
5	221,45	2,40	Cu I	1,39	6,98	$4s^2^2D$	$4p''^2P^0$
6	224,20	2,45	Cu II	3,0	8,49	$4p$	$3D$
7	239,07	1,07	Al II	13,07	18,26	$4p^3P^0$	$10d^3D$
8	261,83	0,79	Cu I	1,39	6,12	$4s^2^2D$	$5p^2P^0$
9	284,02	0,68	Al I	4,02	8,39	$3d^2D$	$3d^2D^0$
10	306,34	0,92	Cu I	1,64	5,68	$4s^2^2D$	$4p'^2P^0$
11	308,21	1,34	Al I	0,00	4,02	$3p^2P^0$	$3d^2D$
12	309,27	1,88	Al I	0,01	4,02	$3p^2P^0$	$3d^2D$
13	324,75	1,42	Cu I	0	3,82	$4s^2S$	$4p^2P^0$
14	327,39	1,43	Cu I	0	3,39	$4s^2S$	$4p^2P^0$
15	329,05	1,05	Cu I	5,07	8,84	$4p'^4F^0$	$4d'^4F$
16	360,65	0,97	Ar I	11,62	15,06	$4s[1/2]^0$	$6p[1/2]$
17	394,40	1,27	Al I	0,00	3,14	$3p^2P^0$	$4s^2S$
18	396,15	1,76	Al I	0,01	3,14	$3p^2P^0$	$4s^2S$
19	402,26	0,64	Cu I	3,79	6,87	$4p^2P^0$	$5d^2D$
20	405,67	0,70	Al II	15,47	18,52	$3s4d^1D$	$3s15p^1P^0$
21	410,17	1,19	In I	–	3,02	$5s^25p^2P^0$	$5s^26s^2S_{1/2}$
22	415,85	1,18	Ar I	11,55	14,53	$4s[1/2]^0$	$5p[1/2]$
23	417,83	1,12	Ar II	16,64	19,61	$4s^4P$	$4p^4D^0$
24	419,07	0,74	Ar I	11,55	14,51	$4s[1/2]^0$	$5p[2/2]$
25	420,06	0,90	Ar I	11,55	14,50	$4s[1/2]^0$	$5p[2/2]$
26	422,26	1,22	Ar II	19,87	22,80	$4p^2P^0$	$5s^2P$
27	425,93	0,73	Ar I	11,83	14,74	$4s'[1/2]^0$	$5p'[1/2]$
28	426,62	0,70	Ar I	11,62	14,53	$4s[1/2]^0$	$5p[1/2]$
29	427,21	0,76	Ar I	11,62	14,52	$4s[1/2]^0$	$5p[11/2]$
30	430,01	0,76	Ar I	11,62	14,51	$4s'[1/2]^0$	$5p[2/2]$
31	433,35	0,89	Ar I	11,83	14,69	$4s'[1/2]^0$	$5p'[1/2]$
32	451,13	1,65	In I	0,27	3,02	$5s^25p^2P^0$	$5s^26s^2S_{1/2}$
33	484,22	1,18	Cu I	5,24	7,80	$4p'^4F^0$	$5s'^4D$
34	515,83	1,32	Cu I	5,69	8,09	$4p'^2P^0$	$5s'^2D$
35	516,22	1,13	Ar I	12,91	15,31	$4p[1/2]$	$6d[1/2]^0$
36	518,77	1,42	Ar I	12,91	15,30	$4p[1/2]$	$5d'[1/2]^0$
37	549,58	1,57	Ar I	13,08	15,33	$4p[2/2]$	$6d[3/2]^0$
38	555,87	1,46	Ar I	12,91	15,14	$4p[1/2]$	$5d[1/2]^0$
39	556,69	1,45	Se II				
40	594,92	2,00	Ar I	13,28	15,35	$4p'[1/2]$	$6d[1/2]$
41	603,21	2,25	Ar I	13,08	15,13	$4p[2/2]$	$5d[3/2]^0$

нансна спектральна лінія); 309,27 нм, 394,40 нм, 396,15 нм Al I. Інші спектральні лінії з цього спектрального інтервалу належали переважно атомам міді і алюмінію.

Наступна досить добре розділена група спектральних ліній (19–33) випромінювалась в інтервалі довжин хвиль 400–500 нм. Вона була представлена спектральними лініями атома і одноза-

Таблиця 2. Результати ідентифікації найбільш інтенсивних спектральних ліній атома та однозарядного іона алюмінію, а також молекулярних смуг продуктів розпаду молекули халькопіриту в перенапруженому наносекундному розряді при  $p(\text{Ar}) = 13,3$  кПа

№	$\lambda_{\text{tab.}}, \text{нм}$	$I_{\text{exp.}}, \text{в.о}$	Об'єкт	$E_{\text{low.}}, \text{еВ}$	$E_{\text{up.}}, \text{еВ}$	Lowerterm	Upperterm
1	214,89	1,09	Cu I	1,39	7,18	$4s^2\ ^2D$	$5f^2\ F^0$
2	218,17	0,47	Cu I	0,00	5,68	$4s^2\ S$	$4p'^2\ P^0$
3	219,56	0,53	Cu II	8,78	14,4	$4p^3\ D^0$	$4d^3\ F$
4	219,95	0,55	Cu I	1,39	7,02	$4s^2\ ^2D$	$4p''^2\ D^0$
5	221,45	0,57	Cu I	1,39	6,98	$4s^2\ ^2D$	$4p''^2\ P^0$
6	224,20	0,49	Cu II	3,0	8,49	$4p$	$3D$
7	239,07	0,82	Al II	13,07	8,78	$4p^3\ P^0$	$10d^3\ D$
8	261,83	0,44	Cu I	1,39	6,12	$4s^2\ ^2D$	$5p^2\ P^0$
9	284,02	0,27	Al I	4,02	8,39	$3d^2\ D$	$3d^2\ D^0$
10	306,34	0,71	Cu I	1,64	5,68	$4s^2\ ^2D$	$4p'^2\ P^0$
11	308,21	2,08	Al I	0,00	4,02	$3p^2\ P^0$	$3d^2\ D$
12	309,27	3,02	Al I	0,01	4,02	$3p^2\ P^0$	$3d^2\ D$
13	324,75	1,38	Cu I	0	3,82	$4s^2\ S$	$4p^2\ P^0$
14	327,39	1,04	Cu I	0	3,39	$4s^2\ S$	$4p^2\ P^0$
15	329,05	0,79	Cu I	5,07	8,84	$4p'^4\ F^0$	$4d'^4\ F$
16	360,65	0,64	Ar I	11,62	15,0	$4s[1/2]^0$	$6p[1/2]$
17	394,40	2,54	Al I	0,00	3,14	$3p^2\ P^0$	$4s^2\ S$
18	396,15	2,55	Al I	0,01	3,14	$3p^2\ P^0$	$4s^2\ S$
19	402,26	0,34	Cu I	3,79	6,87	$4p^2\ P^0$	$5d^2\ D$
20	405,67	0,58	Al II	15,47	18,52	$3s4d^1\ D$	$3s15p^1\ P^0$
21	410,17	1,01	In I	-	3,02	$5s^25p^2\ P^0$	$5s^26s^2S_{1/2}$
22	415,85	1,26	Ar I	11,55	14,53	$4s[1/2]^0$	$5p[1\ 1/2]$
23	417,83	0,5	Ar II	16,64	19,61	$4s^4\ P$	$4p^4\ D^0$
24	419,07	0,78	Ar I	11,55	14,51	$4s[1/2]^0$	$5p[2\ 1/2]$
25	420,06	1,51	Ar I	11,55	14,50	$4s[1/2]^0$	$5p[2\ 1/2]$
26	422,26	0,44	Ar II	19,87	22,80	$4p^2\ P^0$	$5s^2\ P$
27	425,93	0,73	Ar I	11,83	14,74	$4s'[1/2]^0$	$5p'[1/2]$
28	426,62	0,61	Ar I	11,62	14,53	$4s[1/2]^0$	$5p[1\ 1/2]$
29	427,21	0,72	Ar I	11,62	14,52	$4s[1/2]^0$	$5p[1\ 1/2]$
30	430,01	0,62	Ar I	11,62	14,51	$4s'[1/2]^0$	$5p[2\ 1/2]$
31	433,35	0,81	Ar I	11,83	14,69	$4s'[1/2]^0$	$5p'[1\ 1/2]$
32	451,13	1,51	In I	0,27	3,02	$5s^25p^2\ P^0$	$5s^26s^2S_{1/2}$
33	484,22	1,12	Cu I	5,24	7,80	$4p'^4\ F^0$	$5s'^4\ D$
34	515,83	0,49	Cu I	5,69	8,09	$4p'^2\ P^0$	$5s'^2\ D$
35	516,22	0,53	Ar I	12,91	15,31	$4p[1/2]$	$6d[1/2]^0$
36	518,77	0,50	Ar I	12,91	15,30	$4p[1/2]$	$5d'[1\ 1/2]^0$
37	549,58	0,65	Ar I	13,08	15,33	$4p[2\ 1/2]$	$6d[3\ 1/2]^0$
38	555,87	0,62	Ar I	12,91	15,14	$4p[1/2]$	$5d[1\ 1/2]^0$
39	556,69	0,60	Se II				
40	594,92	0,93	Ar I	13,28	15,35	$4p'[1\ 1/2]$	$6d[1\ 1/2]$
41	603,21	1,32	Ar I	13,08	15,13	$4p[2\ 1/2]$	$5d[3\ 1/2]^0$

рядного іона аргону та спектральними лініями 451,13 нм In I, 484,22, 515,83 Cu I.

В спектральному інтервалі 500–630 нм переважало неперервне випромінювання (імовірно, те-

плове випромінювання плазми, на фоні якого виділялись спектральні лінії 594,92 нм, 603,21 нм Ar I.

При збільшенні тиску аргону з 13,3 кПа до 101,3 кПа інтенсивності спектральних ліній атомів



міді, індію і їх однозарядних іонів зростали. Так, максимальне зростання виявлено для інтенсивності спектральної лінії 218,17 нм Cu I (в 8,6 разів), нижнім для якої виступає основний енергетичний рівень атома міді, а для іонної лінії 219,56 нм Cu II зафіксовано збільшення інтенсивності в 6,3 рази. Для резонансної лінії атома міді 306,34 нм, імовірно, внаслідок самопоглинання випромінювання в плазмі, збільшення інтенсивності було малим (лише близько в 1,3 рази). Збільшення інтенсивності ліній атома індію 410,17; і 451, 22 нм теж було великим (близько 1,1–1,2 рази).

Для інтенсивності спектральних ліній атома алюмінію 308,21 нм, 309,27 нм, 394,40 нм (резонансна лінія), 396,15 нм з ростом тиску аргону спостерігалось зменшення інтенсивності (табл. 1, 2) від 1,4 до 2,3 разів. Для іонних же ліній алюмінію 239,07 нм і 405,67 нм Al II з ростом тиску аргону зафіксовано зростання інтенсивності (близько в 1,3 рази, табл. 1, 2). Для інтенсивності спектральних ліній атома аргону 549,58 нм і 594,92 нм з ростом його тиску одержано найбільший ріст інтенсивності (в 2,4 і 2,2 рази, відповідно, табл. 1, 2). Для іонних ліній аргону 417,83 нм і 422, 26 нм Ar II збільшення інтенсивності становило 2,3 і 2,8 рази, відповідно (табл. 1, 2).

Концентрація електронів у розрядах з вибуховим (ектонним) механізмом внесення парів матеріалу електродів при атмосферних тисках буферного газу може сягати  $10^7$ – $10^8$  м<sup>-3</sup> [22]. Виходячи з цього, механізм утворення збуджених іонів металів (міді і алюмінію, табл. 1, 2) в плазмі, яка досліджувалась, може визначатися процесами їх збудження електронами, а вже після цього починаються процеси електрон-іонної рекомбінації. На високу ефективність збудження однозарядних іонів перехідних металів (Zn, Cd та інших), які знаходяться в основному енергетичному стані, повільними електронами вказують результати систематичного дослідження ефективних перерізів таких процесів, виконані в Інституті електронної фізики НАН України (І.П. Запісочний, О.Б. Шпенник, Г.М. Гомонай та інші). Наприклад, для іонів цинку відповідні ефективні перерізи збудження електронами досягають  $\sim 10^{-12}$  м<sup>2</sup> [23].

Зростання інтенсивності спектральних ліній Al II з ростом тиску аргону може бути зумовлено збільшенням ефективності рекомбінації двозарядних іонів алюмінію з електронами. На важли-

вість процесів рекомбінації в плазмі іскрових розрядів мікросекундної тривалості між алюмінієвими електродами вказують результати [3, 24], де в спектрах випромінювання плазми спостерігали лінії двозарядних іонів, зокрема, лінію з довжиною хвилі 371,3 нм Al III [3]. Алюміній по відношенню до аргону і молекул халькопїриту є легкозбуджуваним і легкоіонізованим елементом досліджуваної плазми. Тому з великою імовірністю однозарядні і двозарядні іони в першу чергу алюмінію можуть утворюватися безпосередньо в процесі мікровибухів природних неоднорідностей на поверхні алюмінієвого електрода [25].

#### 4. Числове моделювання параметрів плазми

Окрім електричних і оптичних характеристик плазми перенапруженого наносекундного розряду важливо визначити параметри плазми, такі як транспортні характеристики електронів, потужності втрат розряду на пружні і непружні процеси зіткнень електронів з атомами аргону, алюмінію і халькопїриту, а також константи швидкості збудження енергетичних рівнів для значень приведеної напруженості електричного поля ( $E/N$ , де  $E$  – напруженість електричного поля,  $N$  – загальна концентрація складових парогазової суміші), які були в експериментальних дослідженнях. Числові розрахунки параметрів плазми проведено при допущенні можливості заміни молекули халькопїриту атомом міді, який визначає основні емісійні характеристики розряду і є найменш зв'язаним в молекулі халькопїриту. Це зумовлено відсутністю на даний час ефективних перерізів взаємодії електронів з молекулою CuInSe<sub>2</sub>. Концентрація парів міді для моделювання вибиралась за даними роботи [28].

Для отримання параметрів плазми на сумішах аргону з парами алюмінію та міді нами використана стандартна програма розв'язку кінетичного рівняння Больцмана для функції розподілу електронів за енергіями (ФРЕЕ). Використання цієї програми передбачає наявність постійного електричного поля в часі і просторі [27].

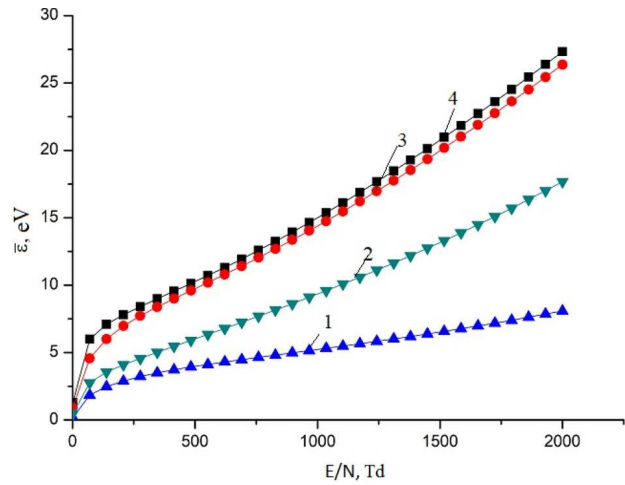
Відомо, що час встановлення квазістаціонарного розподілу електронів приблизно дорівнює часу релаксації середньої енергії електронів [28, 29]:

$$\tau = m\nu_e \epsilon / e^2 E^2,$$

де  $m$  – маса електрона,  $\varepsilon$  – середня енергія електронів,  $e$  – заряд електрона,  $E$  – напруженість електричного поля,  $\nu_e$  – частота пружних зіткнень з атомами суміші (аргону, алюмінію та міді). Оцінка величини  $\tau$  для нашого експерименту дає значення  $\sim 1 \cdot 10^{-13}$  с, що значно менше тривалості ( $\sim 10$  нс) осциляцій напруги перенапруженого наносекундного розряду між електродами з алюмінію і халькопіриту при тисках аргону 13,3 кПа і 101 кПа, які були одержані експериментально (рис. 3, рис. 4). Тому ми вважаємо, що для нашого експерименту можна використовувати стандартну програму розв'язку кінетичного рівняння Больцмана для функції розподілу електронів за енергіями Bolsig+.

Параметри плазми розряду в сумішах аргону з парами алюмінію і міді розраховувались чисельно як повні інтеграли від ФРЕЕ. ФРЕЕ знаходились шляхом розв'язку кінетичного рівняння Больцмана в двочленному наближенні. Розрахунки ФРЕЕ проводились з використанням програми [27], куди в базу даних ефективних перерізів входять також і ефективні перерізи взаємодії електронів з атомами аргону і міді. Ефективні перерізи взаємодії електронів з атомами алюмінію були використані з праці [30]. 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 аргону і домішок парів алюмінію та міді ( $N$ )). Діапазон зміни параметра  $E/N = 1-2000$  Тд ( $1 \cdot 10^{-21}-2 \cdot 10^{-18}$  В·м<sup>2</sup>) 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 аргону, алюмінію і міді, збудження енергетичного рівня атома аргону (енергія порога 11,50 еВ), іонізація атома аргону (енергія порога 15,80 еВ); збудження енергетичних рівнів атома алюмінію (енергії порога 3,1707 еВ, 2,9032 еВ, 4,1463 еВ, 4,2339 еВ, 4,1296 еВ, 5,1220 еВ), іонізація атома алюмінію (енергія порога 6,0000 еВ); збудження енергетичних рівнів атома міді (енергії порога, відповідно: 1,500 еВ, 3,800 еВ, 5,100 еВ), іонізація атома міді (енергетичний поріг – 7,724 еВ).

На рис. 9 наведені залежності середньої енергії електронів у плазмі розряду в сумішах аргону для тиску 101 кПа і 13,3 кПа з домішками парів алюмінію і міді при тисках 100 Па і 10 кПа від приведенної напруженості електричного поля. Середня енергія електронів розряду для всіх сумішей лінійно збіль-

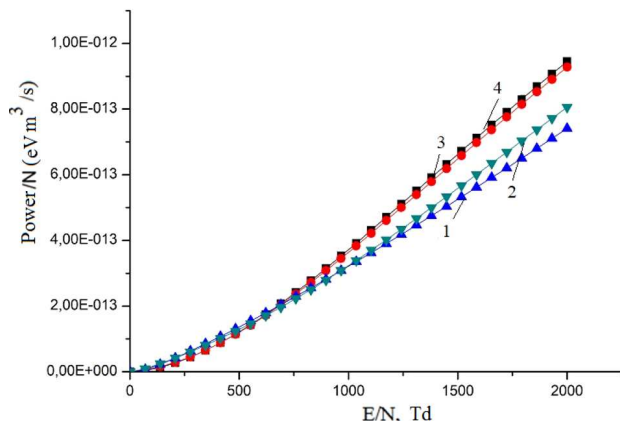


**Рис. 9.** Залежність середньої енергії електронів у плазмі газопарових сумішей від приведенної напруженості електричного поля: 1 – Ar–Al–Cu = 13,3 кПа : 10,0 кПа : 10,0 кПа при загальному тиску 33,3 кПа, 2 – Ar–Al–Cu = 101 кПа : 10,0 кПа : 10,0 кПа при загальному тиску 121 кПа, 3 – Ar–Al–Cu = 13,3 кПа : 0,1 кПа : 0,1 кПа при загальному тиску 13,5 кПа, 4 – Ar–Al–Cu = 101 кПа : 0,1 кПа : 0,1 кПа при загальному тиску 101,2 кПа

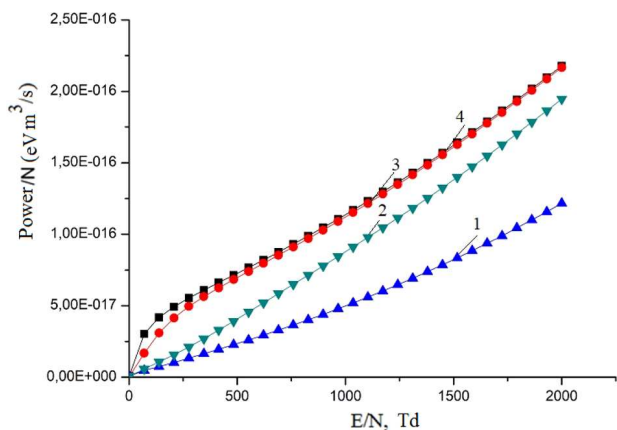
**Таблиця 3. Транспортні характеристики електронів в розряді у суміші аргону з парами алюмінію і міді при співвідношенні складових 101 кПа : 100 Па : 100 Па, 101 кПа : 10000 Па : 10000 Па, 13,3 кПа : 10000 Па : 10000, 13,3 кПа : 100 Па : 100 Па для часу: 50 нс, 150 нс і 30 нс від початку запалювання розряду**

$\tau$ , нс	$E/N$ , Тд	$\varepsilon$ , eV	$T^\circ$ , К	$V_{др.}$ , м/с	$N_e$ , м <sup>-3</sup>
Суміш: Ar–Al–Cu = 101 кПа : 0,1 кПа : 0,1 кПа					
30	1227	17,8	206480	$7,1 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^{19}$
150	123	7,1	82360	$9,6 \cdot 10^4$	$6,5 \cdot 10^{19}$
Суміш: Ar–Al–Cu = 101 кПа : 10 кПа : 10 кПа					
30	1026	9,6	111360	$4,2 \cdot 10^5$	$7,6 \cdot 10^{19}$
150	103	2,8	32480	$1,9 \cdot 10^5$	$3,2 \cdot 10^{19}$
Суміш: Ar–Al–Cu = 13,3 кПа : 0,1 кПа : 0,1 кПа					
50	1875	24,5	284200	$9,4 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^{19}$
150	938	14,1	163560	$5,2 \cdot 10^5$	$9,8 \cdot 10^{18}$
Суміш: Ar–Al–Cu = 13,3 кПа : 10 кПа : 10 кПа					
50	746	4,7	54520	$3,2 \cdot 10^5$	$7,4 \cdot 10^{19}$
150	373	3,6	41760	$2,6 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^{19}$

ню і міді при тисках 100 Па і 10 кПа від приведенної напруженості електричного поля. Середня енергія електронів розряду для всіх сумішей лінійно збіль-



**Рис. 10.** Залежність питомої потужності втрат розряду на непружні процеси зіткнень електронів з атомами аргону, алюмінію і міді від приведеної напруженості електричного поля в плазмі газо-парових сумішей: 1 – Ar–Al–Cu = 13300 Па : 10000 Па : 10000 Па при загальному тиску 33300 Па, 2 – Ar–Al–Cu = 101000 Па : 10000 Па : 10000 Па при загальному тиску 121000 Па, 3 – Ar–Al–Cu = 13300 Па : 100 Па : 100 Па при загальному тиску 13500 Па, 4 – Ar–Al–Cu = 101000 : 100 : 100 при загальному тиску 101200 Па



**Рис. 11.** Залежність питомої потужності втрат розряду на пружні процеси зіткнень електронів з атомами аргону, алюмінію і міді від приведеної напруженості електричного поля в плазмі газо-парових сумішей: 1 – Ar–Al–Cu = 13300 Па : 10000 Па : 10000 Па при загальному тиску 33300 Па, 2 – Ar–Al–Cu = 101000 Па : 10000 Па : 10000 Па при загальному тиску 121000 Па, 3 – Ar–Al–Cu = 13300 Па : 100 Па : 100 Па при загальному тиску 13500 Па, 4 – Ar–Al–Cu = 101000 Па : 100 Па : 100 Па при загальному тиску 101200 Па

щується від: 0,18 еВ до 8,1 еВ (рис. 9 (1)), 0,47 еВ до 17,68 еВ (рис. 9 (2)), 0,92 еВ до 26,36 еВ (рис. 9 (3)) і 1,30 еВ до 27,32 еВ (рис. 9 (4)) при зростанні приведеної напруженості електричного поля від

1 Тд до 2000 Тд. При цьому, спостерігалось збільшення швидкості її зміни в діапазоні приведеної напруженості електричного поля 1–100 Тд порівняно з діапазоном 100–2000 Тд.

Для величини приведеної напруженості поля, яка була в моменти часу 30, 50, 150 нс від початку запалювання розряду в табл. 3 приведені результати розрахунку транспортних характеристик електронів: середніх енергій ( $\varepsilon$ ), температури ( $T^\circ$  К), швидкості дрейфу ( $V_{др.}$ ) і концентрації електронів для чотирьох сумішей аргону і парів алюмінію та міді. Середня енергія електронів розряду для газо-парової суміші аргон–алюміній–мідь = 101 кПа : 100 Па : 100 Па в момент часу 30 нс від початку імпульсу ( $E = 3 \cdot 10^7$  В/м,  $E/N = 1227$  Тд) досягала значення 17,8 еВ, а в момент часу 150 нс від початку імпульсу ( $E = 3 \cdot 10^6$  В/м,  $E/N = 123$  Тд) середня енергія електронів розряду становила 7,1 еВ. Зі збільшенням парціального тиску парів металів середня енергія зменшувалась до 9,6 еВ і 2,8 еВ, відповідно. Така сама закономірність спостерігалась і для температури електронів, вона зменшувалась зі збільшенням парціальних тисків парів алюмінію і міді. Зі

**Таблиця 4.** Питомі потужності втрат розряду на пружні і непружні процеси для розряду в сумішах: Ar–Al–Cu = 101000 Па : 100 Па : 100 Па, 101000 Па : 10000 Па : 10000 Па, 13300 Па : 100 Па : 100 Па, 13300 Па : 10000 Па : 10000 Па для напруженості електричного поля, яка була в моменти часу: 50 нс, 150 нс і 30 нс від початку запалювання розряду

$E/N$ , Тд	Потужність/ $N$ (eV м <sup>3</sup> /с)	
	Пружні	Непружні
Суміш: Ar–Al–Cu = 101000 Па : 100 Па : 100 Па		
1227	0,1363E-15	0,5109E-12
123	0,4186E-16	0,1345E-13
Суміш: Ar–Al–Cu = 101000 Па : 1000 Па : 1000 Па		
1026	0,9111E-16	0,3390E-12
103	0,1068E-16	0,2454E-13
Суміш: Ar–Al–Cu = 133000 Па : 100 Па : 100 Па		
1875	0,2007E-15	0,8906E-12
938	0,1090E-15	0,3452E-12
Суміш: Ar–Al–Cu = 133000 Па : 1000 Па : 1000 Па		
746	0,3654E-16	0,2297E-12
373	0,1641E-16	0,8498E-13

Таблиця 5. Константи швидкості збудження спектральних ліній атомів алюмінію і міді для значень приведеної напруженості електричного поля в плазмі на газо-парових сумішах аргону з алюмінієм в моменти часу 50 нс, 150 нс і 30 нс від початку запалювання розряду.  $E_{пор.}$  – енергія порога збудження спектральних ліній атому міді

$E/N$ , Тд	Суміш: Ar–Al–Cu = 101000 Па : 100 Па : 100 Па					
1227	Al	$\lambda$ , нм	308,21	309,27	394,40	396,15
		$k$ , м <sup>3</sup> /с	1,619E-15	1,955E-15	2,357E-15	4,244E-15
123	Cu	$E_{пор.}$ , еВ	1,5	1,5	3,8	5,1
		$k$ , м <sup>3</sup> /с	0,2835E-13	0,2248E-13	0,8894E-12	0,2374E-15
123	Al	$\lambda$ , нм	308,21	309,27	394,40	396,15
		$k$ , м <sup>3</sup> /с	1,278E-15	1,814E-15	1,688E-15	3,317E-15
123	Cu	$E_{пор.}$ , еВ	1,5 еВ	1,5 еВ	3,8 еВ	5,1 еВ
		$k$ , м <sup>3</sup> /с	0,2571E-13	0,1946E-13	0,4325E-12	0,1152E-15
$E/N$ , Тд	Суміш: Ar–Al–Cu = 101000 Па : 10000 Па : 10000 Па					
1026	Al	$\lambda$ , нм	308,21	309,27	394,40	396,15
		$k$ , м <sup>3</sup> /с	2,224E-15	1,929E-15	2,025E-15	3,785E-15
103	Cu	$E_{пор.}$ , еВ	1,5	1,5	3,8	5,1
		$k$ , м <sup>3</sup> /с	0,2857E-13	0,2221E-13	0,6451E-13	0,1758E-15
103	Al	$\lambda$ , нм	308,21	309,27	394,40	396,15
		$k$ , м <sup>3</sup> /с	6,078E-16	5,555E-16	9,438E-16	2,051E-15
103	Cu	$E_{пор.}$ , еВ	1,5	1,5	3,8	5,1
		$k$ , м <sup>3</sup> /с	0,3763E-14	0,5107E-14	0,6451E-13	0,1758E-16
$E/N$ , Тд	Суміш: Ar–Al–Cu = 13300 Па : 100 Па : 100 Па					
1875	Al	$\lambda$ , нм	308,21	309,27	394,40	396,15
		$k$ , м <sup>3</sup> /с	0,2564E-13	1,957E-15	0,2452E-14	0,4441E-14
938	Cu	$E_{пор.}$ , еВ	1,5	1,5	3,8	5,1
		$k$ , м <sup>3</sup> /с	0,2855E-13	0,2039E-13	0,9551E-12	0,2653E-15
938	Al	$\lambda$ , нм	308,21	309,27	394,40	396,15
		$k$ , м <sup>3</sup> /с	0,2283E-14	0,1970E-14	0,2218E-14	0,4049E-14
938	Cu	$E_{пор.}$ , еВ	1,5	1,5	3,8	5,1
		$k$ , м <sup>3</sup> /с	0,2950E-13	0,2322E-13	0,8064E-12	0,2121E-15
$E/N$ , Тд	Суміш: Ar–Al–Cu = 13300 Па : 10000 Па : 10000 Па					
746	Al	$\lambda$ , нм	308,21	309,27	394,40	396,15
		$k$ , м <sup>3</sup> /с	0,1245E-14	0,1114E-14	0,1306E-14	0,2722E-14
373	Cu	$E_{пор.}$ , еВ	1,5	1,5	3,8	5,1
		$k$ , м <sup>3</sup> /с	0,1357E-13	0,9960E-14	0,1642E-12	0,4622E-16
373	Al	$\lambda$ , нм	308,21	309,27	394,40	396,15
		$k$ , м <sup>3</sup> /с	0,5959E-15	0,5431E-15	0,9452E-15	0,2054E-14
373	Cu	$E_{пор.}$ , еВ	1,5	1,5	3,8	5,1
		$k$ , м <sup>3</sup> /с	0,7009E-14	0,4981E-14	0,6170E-13	0,1680E-16

зменшенням парціального тиску аргону до величини 13,3 кПа середні енергії електронів для суміші з парціальними тисками парів металів 100 Па мали вищі значення, ніж для розряду в суміші з

парціальним тиском аргону 101 кПа, вони досягали 24,5 еВ і 14,1 еВ, відповідно. При підвищенні парціальних тисків алюмінію і міді до 10 кПа при парціальному тиску аргону 13,3 кПа, сере-

дні енергії електронів зменшувались і становили 4,7 еВ та 3,6 еВ, відповідно. Температури електронів для меншого значення парціального тиску аргону теж зменшувались при збільшенні парціальних тисків алюмінію і міді. Швидкості дрейфу електронів мали подібну закономірність, як і середні енергії електронів, при зміні парціальних тисків компонент газо-парової суміші. Максимальне значення швидкості дрейфу електронів ( $V_{др.}$ ), складало величину  $7,1 \cdot 10^5$  м/с для розряду на суміші  $Ar-Al-Cu = 101$  кПа : 100 Па : 100 Па. Концентрація електронів була максимальною для розряду в суміші  $Ar-Al-Cu = 101$  кПа : 10 кПа : 10 кПа. Величина її становила  $7,6 \cdot 10^{19}$  м<sup>-3</sup>.

На рис. 10 та 11 наведена залежність питомої потужності втрат розряду на непружні і пружні процеси зіткнень електронів з компонентами суміші в газорозрядній плазмі від приведеної напруженості електричного поля. Спостерігалось збільшення потужності зі зростанням приведеної напруженості електричного поля, як для непружних процесів, так і пружних. Для непружних процесів втрати розряду в межах 1–750 Тд приблизно рівні, а в діапазоні 750–2000 Тд, вони змінювались в межах одного порядку. Для пружних процесів втрати розряду різняться починаючи з  $E/N = 1$  Тд і зі збільшенням приведеної напруженості електричного поля різниця їх значень збільшувалась. Окрім того, проявлялась наступна закономірність втрат потужності, як для непружних, так пружних процесів зіткнень електронів з компонентами суміші, а саме вони були однаковими для розряду в сумішах з більш низькими парціальними тисками парів алюмінію і міді. Подібна закономірність може бути пов'язана з більшими енергіями електронів в розряді на таких сумішах (табл. 3) і близькими по значенню констант непружних і пружних процесів в розряді сумішах з меншими парціальними тисками парів алюмінію і міді (табл. 5).

У табл. 5 наведено значення констант швидкості збудження окремих спектральних ліній атомів алюмінію і міді електронами розряду в досліджуваних газо-парових сумішах для значень приведеної напруженості електричного поля, які були в момент часу: 50, 150 і 300 нс від початку запалювання розряду (рис. 3 і рис. 4). Вони змінюються в діапазоні  $0,1758 \cdot 10^{-16}$ – $0,9551 \cdot 10^{-12}$  м<sup>3</sup>/с для характерних значень приведеної напружено-

сті електричного поля. При цьому, їх значення для атомів міді були вищими значень для атомів алюмінію у всіх сумішах, що досліджувались. Характерно також підвищені величини констант швидкостей збудження спектральних ліній, як атомів алюмінію, так і атомів міді в момент часу від початку запалювання розряду (30–50 нс) в порівнянні з моментом часу 150 нс. Така закономірність пояснюється різними значеннями приведеної напруженості електричного поля для моментів часу 30–50 нс і 150 нс (рис. 3 і рис. 4) і, відповідно, різними величинами середньої енергії електронів (табл. 3), що зумовлено різними величинами абсолютних ефективних перерізів непружних зіткнень електронів з атомами міді і алюмінію. Ефективні перерізи непружних зіткнень електронів для атомів міді більші, ніж для атомів алюмінію [30], тому константи швидкості збудження спектральних ліній для атомів міді є також більшими за величиною (табл. 5).

## 5. Висновки

Таким чином, дослідження характеристик перенапруженого наносекундного розряду показало, що між алюмінієвим і халькопїритовим електродами при тисках аргону 13,3 кПа і 101,3 кПа в початкові моменти часу запалюється дифузний розряд, який надалі контрагується, про що свідчить наявність характерного іскрового континууму випромінювання в спектральній області 200–650 нм. Іскровий континуум випромінювання плазми був найбільш сильно виражений при тиску аргону 101,3 кПа, що вказує на контрагування розряду вже після першої півхвилі імпульсу відбитої напруги в результаті узгодження опору плазми з опором системи живлення розряду. Тому для більш ефективного використання дифузної стадії розряду необхідно його запалювати при тисках в діапазоні тисків аргону 10–30 кПа.

Максимальна імпульсна електрична потужність розряду досягала 4 МВт, а енергетичний внесок в плазму за один імпульс – 423 мДж. Дослідження спектральних характеристик плазми на основі газо-парових сумішей “ $Ar-Al-CuInSe_2$ ” показало, що найбільш інтенсивними є спектральні лінії атома міді в інтервалі 200–250 нм, а спектральні лінії атомів та іонів індію і алюмінію спостерігаються в більш довгохвильовій області спектра.

Характер спектрів випромінювання плазми не дозволяє допускати наявності якихось селективних механізмів утворення збуджених атомів і іонів металів в результаті передачі енергії від метастабільних атомів чи молекул аргону атомам алюмінію, міді або індію. Для діагностики напилення плівок четверного халькопіриту типу  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$  в режимі реального часу можуть використовуватись наступні 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, а також 308,21; 309,27; 394,40; 396,15 нм Al I. Наявність в спектрах випромінювання плазми основних спектральних ліній алюмінію, міді і індію дозволяє допустити можливість осадження тонкої плівки з складом четверного халькопіриту  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$  за межами плазмового середовища, як це було реалізовано для потрійного халькопіриту  $\text{CuInSe}_2$ .

Дослідження транспортних характеристик електронів, потужності втрат розряду на пружні і непружні процеси зіткнень електронів з складовими газопаровими сумішми аргону з атомами міді і алюмінію встановили збільшення середньої енергії і температури електронів у сумішах з меншими значеннями парціальних тисків аргону, парів алюмінію і міді, а також збільшені їх значення для приведеної напруженості електричного поля, які були в момент часу: 30 нс, і 50 нс від початку запалювання розряду порівняно з моментом часу  $t = 150$  нс. Максимальні значення середньої енергії і температури електронів становили 24,5 eV і 284–200 K, відповідно, для розряду в газопаровій суміші Ag–Al–Cu = 13300 Па : 100 Па : 100 Па. Потужності втрати розряду на пружні і непружні процеси зіткнень електронів з складовими газопаровими сумішми мали подібну закономірність. Вони більші за величину для приведеної напруженості електричного поля, яка була на початку запалювання розряду і мали більші значення для непружних процесів зіткнень електронів з складовими газопаровими сумішми. Максимальне значення ( $0,906 \cdot 10^{-12}$  eV  $\text{m}^3/\text{c}$ ) спостерігалось теж для розряду в суміші Ag–Al–Cu = 13300 Па : 100 Па : 100 Па. Характерними були також підвищені значення констант швидкостей збудження спектральних ліній як атомів алюмінію, так і атомів міді в початкові моменти часу запалювання розряду ( $\Delta t = 30\text{--}50$  нс) в порівнянні з моментом часу  $\tau = 150$  нс для розрядів у всіх

газопарових сумішах. Їх величина знаходилась в діапазоні  $0,1758 \cdot 10^{-16}\text{--}0,9551 \cdot 10^{-12}$   $\text{m}^3/\text{c}$ .

У зв'язку з тим, що для розряду в суміші Ag–Al–Cu = 13300 Па : 100 Па : 100 Па величини констант швидкості збудження енергетичних рівнів атомів алюмінію міді були значними за величиною, що забезпечувало більшу інтенсивність випромінювання відповідних спектральних ліній з плазми розряду, то їх можливо рекомендувати для використання при діагностиці і напиленні тонких плівок на основі четверного халькопіриту в режимі реального часу.

1. A.K. Shuaibov, G.E. Laslov, Ya.Ya. Kozak. Emission characteristics of the cathode region of nanosecond discharge in atmospheric-pressure air. *Optics and Spectroscopy* **116**, 552 (2014).
2. A.K. Shuaibov, A.Y. Minya, M.P. Chuchman, A.A. Malinina, A.N. Malinin, T.Z. Gomoki Y.Ch. Kolozvari. Optical characteristics of overstressed nanosecond discharge in atmospheric pressure air between chalcopyrite electrodes. *Plasma Research Express* **1**, 10 (2018).
3. L.F. Strelkov, A.A. Yankovskii. Variation of spectral-line intensity during spark discharge. *J. Appl. Spectr.* **19**, 605 (1973).
4. В.В. Ахмадеев, Л.М. Василяк, С.В. Костюченко, Н.Н. Кудрявцев, Г.А. Куркин. Искровой пробой воздуха наносекундными импульсами напряжения. *ЖТФ* **66**, 58 (1996).
5. 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. *American J. Mechan. Mater. Engin.* **2**, 8 (2018).
6. Д.В. Белоplotov, В.Ф. Тарасенко, М.И. Ломаев. Люминисценция атомов и ионов алюминия при импульсно-периодическом наносекундном разряде, инициируемом убегающими электронами в азоте. *Оптика атмосферы и океана* **29**, 96 (2016).
7. А.М. Ампилов, Э.М. Бархударов, Ю.Н. Козлов, И.А. Косский, М.А. Мисякан и др. УФ-излучение высоковольтного многоэлектродного поверхностного разряда в газовой среде. *Физика плазмы* **45**, 268 (2019).
8. O.K. Shuaibov, O.Y. Minya, M.P. Chuchman, A.O. Malinina, O.M. Malinin, V.V. Danilo, Z.T. Gomoki. Parameters of nanosecond overvoltage discharge plasma in a narrow air gap between the electrodes containing electrode material vapor. *Ukr. J. Phys.* **63**, 790 (2018).
9. D.V. Beloplotov, V.I. Lomaev, D.A. Sorokin, V.F. Tarasenko. Blue and green jets in laboratory discharges initiated by runaway electrons. *J. Phys.: Conference Series* **652**, 012012 (2015).

10. Д.В. Белоплотов, М.И. Ломаев, В.Ф. Тарасенко. О природе излучения голубых и зеленых струй в лабораторных разрядах, инициируемых пучком убегающих электронов. *Оптика атмосферы и океана* **28**, 349 (2015).
11. J. Lopez-Garcia, M. Placidi, X. Fontane, V. Izquierdo-Roca, M. Espindola *et al.* CuIn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> thin film solar cells with depth gradient compositions prepared by selenization of evaporated metallic precursors. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **132**, 245 (2015).
12. О.К. Шуайбов, А.О. Малинина, О.М. Малинин. *Нові газорозрядні методи одержання селективного ультрафіолетового і видимого випромінювання та синтезу наноструктур оксидів перехідних металів. Монографія* (Видавництво УжНУ "Говерла", 2019).
13. A.K. Shuaibov, A.I. Minya, A.A. Malinina, R.V. Grytsak, A.N. Malinin. Characteristics of the nanosecond overvoltage discharge between CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite electrodes in oxygen – free gas media. *Ukr. J. Phys.* **65**, 400 (2020).
14. V.F. Tarasenko. *Runaway Electrons Preionized Diffuse Discharge* (Nova Science Publishers Inc., 2014).
15. A. Shuaibov, A. Minya, A. Malinina, A. Malinin, Z. Gomoki. Synthesis of aluminum oxide nanoparticles in overstressed nanosecond discharge plasma with the ectonic sputtering mechanism of aluminum electrodes. *Highlights in BioScience* **3**, (2020).
16. А.Р. Стриганов. *Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизированных атомов* (Атомиздат, 1966).
17. NIST Atomic Spectra Database Lines Form. [https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html).
18. Р. Пирс, А. Гейдон. *Оттождествление молекулярных спектров* (Из-во ИЛ, 1949).
19. И.Э. Качер, А. К. Шуайбов, М.Ю. Риган, А.И. Дащенко. Оптическая диагностика лазерного испарения поликристаллического соединения CuInS<sub>2</sub>. *Теплофизика высоких температур* **40**, 880 (2002).
20. О.К. Шуайбов, М.П. Чучман, Л.Л. Шимон, І.Є. Качер. Дослідження оптичних характеристик та параметрів лазерної плазми полікристалічної шихти. *УФЖ* **48**, 223 (2003).
21. A.K. Shuaibov, A.Y. Minya, Z.T. Gomoki, R.V. Hrytsak, A.A. Malinina, A.N. Malinin, V.M. Krasilnits, V.M. Solomon. Characteristics and parameters of overstressed nanosecond discharge plasma between electrodes from chalcopyrite (CuInSe<sub>2</sub>) in argon at atmospheric pressure. *Surface Engin. Appl. Electroch.* **56**, 474 (2020).
22. D. Levko, L.L. Raja. Early stage time evolution of a dense nanosecond microdischarge use in fast switching applications. *Phys. Plasmas* **22**, 123518 (2016).
23. A.N. Gomoni. Radiative decay np<sup>2</sup> autoionization states under dielectronic recombination of the Zn<sup>+</sup> and Cd<sup>+</sup> ions. *J. Appl. Spectr.* **82**, 17 (2015).
24. J.P. Walters, H.V. Malmstadt. Emission characteristics and sensitivity in a high-voltage spark discharge. *Analytical Chemistry* **37**, 1484 (1965).
25. G.A. Mesyats. Ecton or electron avalanche from metal. *Usp. Fizich. Nauk* **38**, 567 (1995).
26. A.S. Pashchina, A.V. Efimov, V.F. Chinnov. Optical research of multicomponent capillary discharge plasma. Supersonic outflow mode. *Teplofiz. Vys. Temp.* **55**, 669 (2017) (in Russian).
27. BOLSIG+ software. <https://nl.lxcat.net/solvers/BOLSIG+/>.
28. Ю.П. Райзер. *Физика газового разряда* (Наука, 1987).
29. М.М. Mkrtchyan. Kinetics of a gas-discharge XeF excimer laser. *Soviet J. Quantum Electronics* **9**, 967 (1979).
30. Л.Л. Шимон. Вплив автоіонізаційних станів на заселення енергетичних рівнів атомів підгрупи алюмінію. *Науковий Вісник Ужгородського ун-ту. Серія Фізика* **20**, 55 (2007).

Одержано 20.11.20

*O.K. Shuaibov, O.Y. Minya,  
A.O. Malinina, R.V. Grytsak, O.M. Malinin*

OPTICAL CHARACTERISTICS  
AND PARAMETERS OF OVERSTRESSED  
NANOSECOND DISCHARGE PLASMA IN ARGON  
BETWEEN ALUMINUM AND CHALCOPYRITE

The optical characteristics and parameters of overstressed nanosecond discharges in argon between aluminum and chalcopyrite (CuInSe<sub>2</sub>) electrodes at the argon pressures  $p(\text{Ar}) = 13.3$  and  $101$  kPa have been determined. Due to microexplosions of natural inhomogeneities located on the working electrode surfaces in a strong electric field, both aluminum and chalcopyrite vapors are introduced into plasma, which creates preconditions for the synthesis of quaternary chalcopyrite (CuAlInSe<sub>2</sub>) thin films beyond the discharge. Voltage pulses across the discharge interval  $d = 1 \times 10^{-3}$  m, current pulses, and pulse energy contribution to plasma are analyzed. The spectra of plasma radiation emission have been studied in detail, which made it possible to identify the main decay products of chalcopyrite molecules and the energy states of the atoms and single-charged ions of aluminum, copper, and indium that had been formed at the discharge. The reference spectral lines of aluminum, copper, and indium atoms and ions have been detected, which can be used to control the sputtering process of thin quaternary chalcopyrite films. Using the numerical simulation of the parameters of overstressed nanosecond-discharge plasma created on the basis of aluminum and chalcopyrite vapors and by solving the Boltzmann kinetic equation for the electron energy distribution function, the electron temperature and concentration in the discharge and specific discharge power losses, as well as their dependences on the ratio  $E/N$  the electric field strength  $E$  and the total concentration  $N$  of components in the aluminum and argon vapor mixture, are calculated.

*Keywords:* overstressed nanosecond discharge, aluminum, chalcopyrite, argon.