

Характеристики и параметры плазмы перенапряженного наносекундного разряда в воздухе между электродом из алюминия и электродом из халькопирита (CuInSe_2)

А. К. Шуаибов*, А. Й. Миня, А. А. Малинина, Р. В. Грицак,
А. Н. Малинин, Ю. Ю. Билак, М. И. Ватрала

ГВУЗ «Ужгородский национальный университет», г. Ужгород, 88000, Украина

*e-mail: alexander.shuaibov@uzhnu.edu.ua

Поступила в редакцию 26.11.2020

После доработки 15.03.2021

Принята к публикации 17.03.2021

Приведены характеристики и параметры перенапряженного, сильнооточного разряда длительностью 100–150 нс в воздухе, который зажигался между электродом из алюминия и электродом из халькопирита (CuInSe_2). Исследованы импульсы тока и напряжения на разрядном промежутке величиной $d = 1$ мм, а также импульсный энерговыход в разряд. Изучены спектры излучения плазмы, что позволило установить основные продукты распада молекулы халькопирита и энергетические состояния атомов и однозарядных ионов алюминия, меди и индия, которые образуются в разряде. Установлены реперные спектральные линии атомов и ионов алюминия, меди, индия, которые могут быть использованы для контроля за процессом напыления тонких пленок четверного халькопирита. Из продуктов деструкции молекул халькопирита и паров алюминия синтезированы тонкие пленки, которые могут иметь состав четверного халькопирита CuAlInSe_2 , исследованы спектры пропускания синтезированных пленок в области спектра 200–800 нм. Рассчитаны температура и плотность электронов, удельные потери мощности разряда на основные электронные процессы и их константы скорости в зависимости от величины параметра E/N для плазмы парогазовых смесей на основе воздуха, паров алюминия и тройного халькопирита.

Ключевые слова: перенапряженный наносекундный разряд, халькопирит, алюминий, воздух, параметры плазмы

УДК 537.52:621.327

<https://doi.org/10.52577/eom.2021.57.5.34>

ВВЕДЕНИЕ

Оптические характеристики плазмы перенапряженных разрядов в газах нано- и субнаносекундной длительности характеризуются в первую очередь спектральными линиями атомов и ионов материала электродов [1–4]. Так, в обзоре [1] обнаружено, что в спектрах излучения прикатодной плазмы наносекундного разряда в воздухе наблюдаются характерный для искровых разрядов континуум полосы второй положительной системы молекулы азота, спектральные линии N 1, N 11, H 1 и линии материала катода. Температура такой плазмы находилась в диапазоне 0,5–1,8 эВ, а концентрация электронов достигала $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Результаты более поздних исследований эмиссионных характеристик перенапряженного наносекундного разряда между электродами из металлов или халькопирита приведены в [2–4]. Полученные спектры излучения определялись линиями на переходах атомов и однозарядных ионов меди, цинка, алюминия и железа, а также линиями атомов, однозарядных атомарных ионов азота и полосами молекулы азота.

Из результатов исследования характеристик перенапряженного наносекундного разряда, инициируемого пучком убегающих электронов в

азоте [5], следует, что вблизи вершины катода формируются цветные мини-струи плазмы паров алюминия. Длительность люминесценции на переходах Al 1 и Al 11 превышала 2 мкс, что больше длительности импульсов тока. Поэтому авторы [5] предложили рекомбинационный механизм заселения верхних возбужденных уровней Al 1 и Al 11 в данном разряде. При $p(\text{N}_2) = 13,3$ кПа контрагирование разряда происходило при повторном приходе на разрядный промежуток импульсов напряжения, отраженных от плазмы, из-за рассогласования сопротивления нагрузки и выходного сопротивления высоковольтного модулятора наносекундных импульсов напряжения.

В [6] приведены оптические характеристики лазерной плазмы в воздухе, которая формировалась с помощью излучения Nd:YAG лазера с плотностью мощности излучения на поверхности мишени 6,4–38,4 Дж/см². Представляет интерес сравнение оптических характеристик лазерной плазмы с соответствующими результатами для перенапряженного наносекундного разряда в воздухе между электродами из алюминия и железа. В отличие от разрядной плазмы, близкой по условию инициирования лазерной плазме воздуха с мишенями из алюминия и железа, ионные спектральные линии не наблюдались.

Результаты исследования газодинамических процессов в перенапряженном наносекундном разряде в воздухе ($p = 101$ кПа) [7] были получены при визуализации с помощью лазерного монитора и теневых методик анализа изображений. Показано, что в таком разряде образуются пары металла, которые за время ≈ 1 мкс попадают в пространство между электродами, где происходят их возбуждение и ионизация. Часть этих паров вместе с продуктами плазмы за время $\approx 2,5$ мс выносятся в радиальном направлении под влиянием газодинамических процессов и осаждаются на стенках разрядной камеры в форме наноструктурированных пленок.

Метод теневого фотографирования также успешно использовался для исследования самой природы перенапряженного искрового разряда в газах. Так, в [8] были получены кадры свечения и тенеграммы плазмы начальных стадий искрового и диффузного наносекундных разрядов в промежутке иголка–плоскость. На фотографиях плазмы возможно выделить следующие стадии такого разряда: формирование диффузного канала и катодных пятен на поверхности плоского электрода в промежуток времени $\tau = (0-5)$ нс; образование тонких плазменных каналов, которые развивались от игольчатого электрода и замыкались на катодных пятнах при $\tau = (5-10)$ нс, а после этого уже формировался искровой канал.

Авторы [9] допускают, что предварительную ионизацию газа перед стримером для импульсов отрицательной полярности на игольчатом электроде проводят быстрые электроны с энергией $(0,1-10)$ кэВ, а для импульсов напряжения положительной полярности – кванты характеристического рентгеновского излучения.

Кроме плазмы алюминия пары и других материалов электродов успешно вводились в разрядный промежуток перенапряженных наносекундных разрядов. Так, в [10] приведены оптические характеристики плазмы меди и железа. Плазменные струи голубого цвета генерировались разрядом в азоте ($p(N_2) = 100-200$ Торр), когда катод был изготовлен из нержавеющей стали. Для катода из меди ($p(N_2) = 30-59$ Торр) генерировались плазменные струи зеленого цвета. Они исходили из ярких пятен на рабочей поверхности игольчатого катода. Для разрядов с катодом из алюминия плазменные струи были голубыми. Появление этих плазменных струй связано с микровзрывами естественных неоднородностей на поверхности катода и электроэрозией металла, в результате чего возникают эктоны и пары материала катода.

Спектральные характеристики перенапряженного импульсного разряда длительностью 2,5 нс приведены в [11]. В его спектрах излучения из области вблизи медного острия катода наблюдались наиболее интенсивные группы линий меди в спектральных интервалах 190–230; 300–350 нм и полосы радикала CN(B-X). В этом случае в спектрах континуум не наблюдался. С увеличением давления азота от 100 до 760 Торр интенсивность линий меди в интервалах длин волн 190–230; 300–350 нм увеличивалась. Длительность свечения спектральной линии 521,8 нм Cu I на осциллограмме излучения из зоны разряда вблизи острия иголки равнялась 1 мкс. Она значительно превышала длительность импульсов тока ($\tau = 2,5$ нс), что может быть связано с процессом передачи энергии от молекул азота в метастабильном состоянии ($N_2(A^3\Sigma_u^+)$) атомам меди (Cu $1(^2D_{5/2})$).

Поскольку условия зажигания диффузной стадии перенапряженного наносекундного разряда в неоднородном электрическом поле имеют большое значение для практических применений, то определение условия генерации пучка убегающих электронов и сопутствующего ему рентгеновского излучения в газах повышенного давления, особенно для импульсов напряжения субмикросекундной длительности, продолжает быть актуальным. Так, в [12] рассмотрены основные особенности генерации пучка убегающих электронов в воздухе при длительности переднего фронта импульса напряжения 500 нс. В [12] показано, что при амплитуде импульса напряжения ≥ 100 кВ и высокой средней напряженности электрического поля генерируется пучок убегающих электронов. При этом замыкание разрядного промежутка стримером создает около катода электрическое поле, достаточное для возникновения автоэмиссии, которая и вызывает трансформацию стримерного канала в искровой. Объемный заряд стримера сам создает поле, достаточное для автоэмиссии при типичных напряжениях пробоя [13].

Так как при синтезе наноструктур в высоковольтном наносекундном разряде важно установить связь между параметрами плазмы разряда и характеристиками синтезируемых наноструктур, то важную роль приобретают современные методики диагностики плазмы. Так, в [14] приведены параметры плазмы воздуха и азота (при $p = 101$ кПа), полученной с использованием электрического генератора мощностью 50 кВт при $f = 4$ МГц. Концентрация электронов такой плазмы составляла $\approx 5 \times 10^{13}$ см⁻³, а концентрация молекулярных ионов азота $\approx 7 \times 10^{10}$ см⁻³.

В [15] приведены результаты исследования деструкции металлических сплавов и тонких проволок в плазме высоковольтного наносекундного разряда. Представлены характеристики синтезированных наноструктур оксидов свинца, олова, висмута, вольфрама, молибдена и нановискеров из оксидов олова–свинца, висмута–свинца–олова и молибдена, которые имеют свойства терморезисторов и термоэлектриков.

Условия синтеза и характеристики синтезированных наночастиц кремния диаметром 3–5 нм в импульсно-периодическом разряде в аргоне представлены в [16]. Исследования проводились при межэлектродном расстоянии 2 мм, частоте следования импульсов (100–300) Гц, их длительности (0,2–5) мкс, амплитуде импульсов напряжения (3–14) кВ и амплитуде импульсов тока (12–350) А.

В [17] сообщалось об изготовлении тонкопленочного солнечного элемента $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ (CIASe) на основе процесса селенизации металлических прекурсоров. Лучшие солнечные элементы на основе CIASe имеют коэффициент полезного действия (КПД) – 6,5% при оптимальном содержании алюминия в четверном халькопирите $\text{Al}/(\text{In}+\text{Al})$, равном 0,2. Сравнение этих значений с аналогичными величинами для солнечной батареи, изготовленной без алюминия, показали значительное повышение эффективности прибора из-за увеличения ширины запрещенной зоны в четверном халькопирите $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$. «Уже существующие коммерческие элементы на другой основе имеют КПД до 20–22%. Поэтому в настоящее время для практических применений важным является поиск новых, более дешевых плазменных методов синтеза пленок для фотовольтаических приборов, в том числе и для солнечных батарей на основе пленок из сложных халькопиритов».

В статье приведены результаты исследования характеристик перенапряженного, наносекундного разряда между электродом из алюминия и электродом из тройного халькопирита (CuInSe_2) в воздухе; на основе продуктов распыления электродов синтезированы тонкие пленки из паров тройного халькопирита и продуктов его деструкции в плазме и паров алюминия, а также выполнено исследование их спектров пропускания; представлены результаты моделирования параметров плазмы путем решения кинетического уравнения Больцмана для функции распределения электронов по энергиям, что позволило определить температуру и скорость дрейфа электронов плазмы, удельные потери энергии на основные электронные процессы и константы скоростей основных электронных процессов в исследуемой плазме.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Наносекундный, сильноточный разряд между электродом из алюминия и электродом из трой-

ного халькопирита (CuInSe_2) зажигался в герметизированной диэлектрической камере. Схема разрядного модуля и приспособления для осаждения тонких пленок приведена в [2–4]. Расстояние между электродами – 1 мм, что обеспечивало перенапряжение разрядного промежутка при давлениях воздуха 13,3 и 101,3 кПа. Диаметр цилиндрических электродов составлял 5 мм, а радиус закругления их рабочей торцевой поверхности равнялся 3 мм. Зажигание разряда осуществлялось с помощью биполярного высоковольтного модулятора импульсов напряжения из полной длительности импульсов 50–100 нс при амплитуде положительных и отрицательных составляющих ± 20 –40 кВ. Частота следования импульсов – 100 Гц, так как при больших частотах наблюдалось сильное нагревание разрядного устройства. Осциллограммы импульсов напряжения на разрядном промежутке и осциллограммы импульсов тока регистрировались с помощью широкополосного емкостного делителя напряжения, пояса Роговского и широкополосного осциллографа БЛОР-04 с временным разрешением 2–3 нс.

Регистрация импульсов излучения плазмы на переходах отдельных спектральных линий проводилась с использованием электронного линейного умножителя (ЭЛУ-14-ФС) и скоростного шестиканального осциллографа БЛОР. Временное разрешение этого блока системы регистрации составляло 1–2 нс. Регистрация осциллограмм напряжения на электродах разрядного устройства проводилась с помощью малоиндуктивного делителя напряжения с временным разрешением 2–3 нс, импульсов тока – с использованием пояса Роговского, который имел временное разрешение 20–30 нс.

Результаты контрольных экспериментов по исследованию характеристик перенапряженного наносекундного разряда при разных давлениях воздуха в системах, когда использовались два одинаковых электрода из алюминия [4] или из тройного халькопирита, приведены в работах [2, 18]. Межэлектродное расстояние в обоих случаях составляло 1 мм. В обоих случаях разряд визуально был пространственно однородным, что связано с возможностью предыонизации газовой среды от пучка убегающих электронов и сопутствующего рентгеновского излучения [19]. Объем плазмы разряда зависел от частоты следования импульсов напряжения. Режим «точечного разряда» достигался только при частотах повторения импульсов напряжения в диапазоне $f = 40$ –150 Гц. При кратковременном увеличении частоты до 1000 Гц объем плазмы газоразрядного излучателя увеличивался до 100 мм³.

Характерные осциллограммы импульсов напряжения и тока в разрядах между двумя

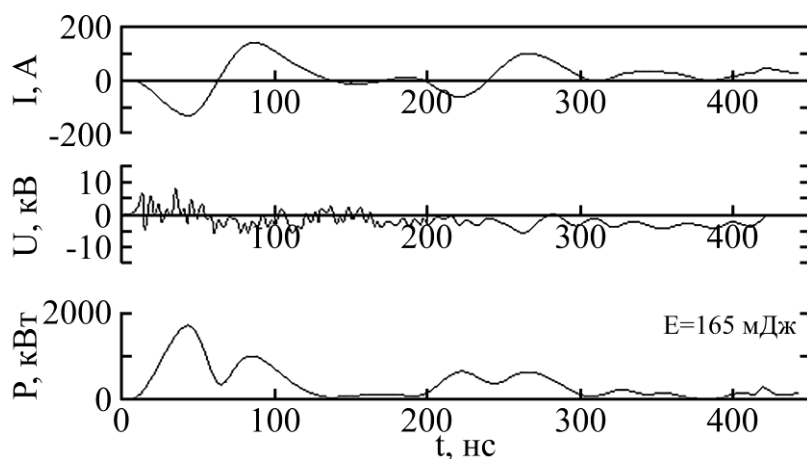


Рис. 1. Осциллограммы тока, напряжения и импульсной мощности перенапряженного биполярного наносекундного разряда между электродами из алюминия и халькопирита (CuInSe_2) при давлении воздуха 13,3 кПа.

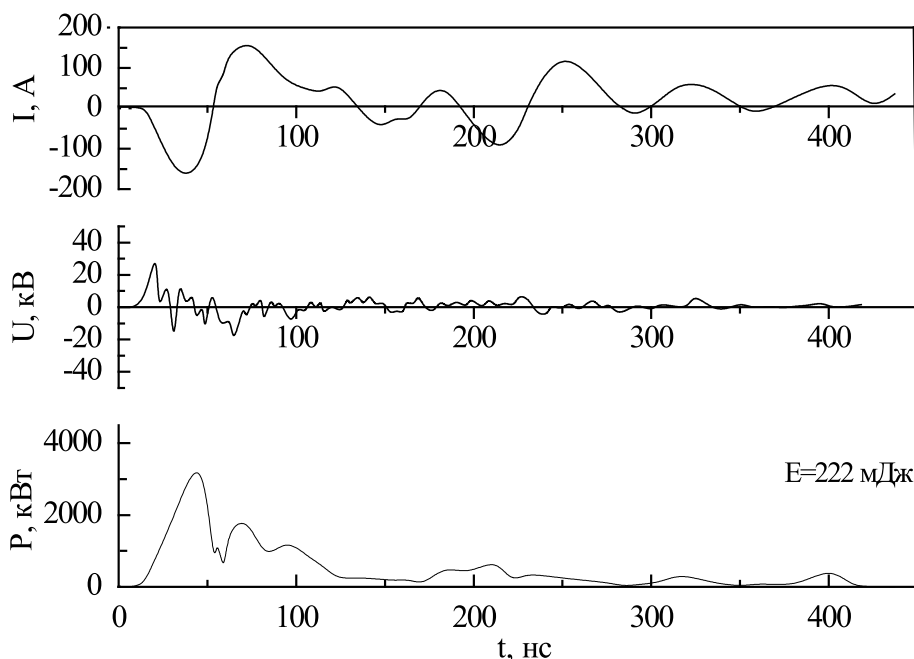


Рис. 2. Осциллограммы тока, напряжения и импульсной мощности перенапряженного биполярного наносекундного разряда между электродами из алюминия и халькопирита (CuInSe_2) при давлении воздуха 101,3 кПа.

алюминиевыми и халькопиритовыми электродами приведены в [4, 20, 21] при атмосферном давлении воздуха. Осциллограммы напряжения и тока были в форме затухающих во времени осцилляций длительностью ≈ 10 нс, что вызвано рассогласованием между выходным сопротивлением высоковольтного модулятора и сопротивлением нагрузки – плазмой. При увеличении расстояния между электродами от 1 до 5 мм согласование сопротивлений улучшается, и количество осцилляций в импульсах напряжения и тока уменьшается. Но такой режим не был оптимальным для формирования потоков плазмы на основе материала электродов, как и для высоковольтного разряда наносекундной длительности между электродами из алюминия [6].

На рис. 1 и 2 приведены осциллограммы напряжения, тока и импульсная мощность перенапряженного наносекундного разряда между электродом из алюминия и электродом из

халькопирита при давлениях воздуха 13,3 и 101,3 кПа.

При давлении воздуха 13,3 кПа (рис. 1) наблюдалось наибольшее рассогласование выходного сопротивления генератора высоковольтных импульсов напряжения с сопротивлением нагрузки – плазмой перенапряженного наносекундного разряда. Полная длительность осцилляций напряжения на разрядном промежутке и тока достигала 450 нс при длительности отдельных осцилляций напряжения 7–10 нс, а тока – около 70 нс. Кратковременные осцилляции лучше проявлялись на осциллограммах напряжения. На осциллограммах тока они были сглажены (проинтегрированные по времени) вследствие большой постоянной времени пояса Роговского, который использовался в настоящих экспериментах. Максимальная величина спада напряжения на разрядном промежутке составляла 8–10 кВ, учитывая положительную

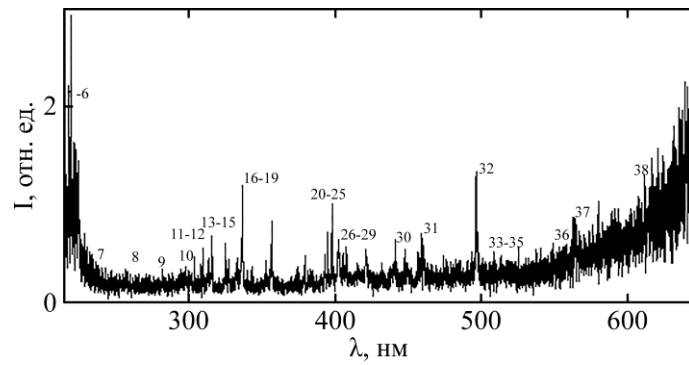


Рис. 3. Спектр излучения плазмы перенапряженного наносекундного разряда между алюминиевым и халькопиритовым электродами при давлении воздуха 13,3 кПа.

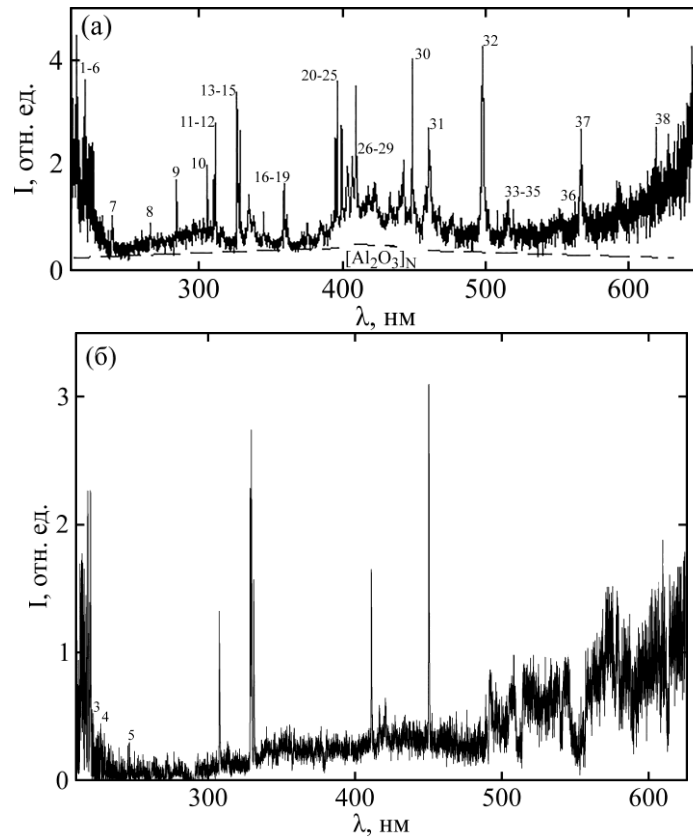


Рис. 4. Спектры излучения перенапряженного наносекундного разряда между алюминиевым и халькопиритовым электродами при давлении воздуха 101,3 кПа (а) и в аргоне при $p(\text{Ar}) = 101,3$ кПа (б).

и отрицательную часть амплитуды напряжения. Максимальная амплитуда импульса тока достигала 250–300 А.

Диффузный разряд наиболее вероятно сохраняется только в первые 80–120 нс от момента пробоя, а после он переходит в контрагированное состояние, как и при зажигании перенапряженного наносекундного разряда в воздухе с помощью импульсов отрицательной полярности длительностью 10 нс [9–11]. Получить документальное подтверждение данному предположению возможно только при использовании скоростной фотосъемки разряда, когда регистрируется его вид в разные моменты времени с наносекундной точностью, но у нас была только возможность фотографирования разряда с экспозицией ≈ 1 с.

Увеличение давления воздуха до 101,3 кПа приводило к увеличению сопротивления плазмы

и улучшению его согласования с выходным сопротивлением высоковольтного модулятора. Вследствие этого длительность основного максимума импульса напряжения, который регистрировался в виде последовательности отдельных коротких пучков, сокращалась до 80 нс, а их амплитуда увеличивалась до 12 кВ. Длительность полуволны тока сокращалась при этом до 60–80 нс, а ее максимальная амплитуда достигала 300 А.

Наибольшая величина импульсной мощности разряда фиксировалась в первые 110–130 нс с момента его зажигания и составляла 1,8 МВт. Увеличение давления воздуха от 13,3 до 101 кПа приводило к росту максимальной импульсной мощности до 3,0 МВт, а энергия отдельного электрического импульса увеличивалась с 165 до 222 мДж (рис. 1, 2).

Таблица 1. Результаты идентификации наиболее интенсивных спектральных линий атома, однозарядного иона алюминия и молекулярных полос продуктов распада молекулы халькопирита в перенапряженном наносекундном разряде при давлении воздуха 13,3 кПа

| № | λ , нм | $I_{\text{экс.}}$ отн.ед. | Объект | $E_{\text{нижн.}}$, эВ | $E_{\text{верх.}}$, эВ | Терм _{нижн.} | Терм _{верх.} |
|----|----------------|------------------------------|----------------|--|-------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| 1 | 214,89 | 1,39 | Cu I | 1,39 | 7,18 | $4s^2\ ^2D$ | $5f\ ^2F^o$ |
| 2 | 218,17 | 1,98 | Cu I | 0,00 | 5,68 | $4s\ ^2S$ | $4p'\ ^2P^o$ |
| 3 | 219,56 | 1,87 | Cu II | 8,78 | 14,43 | $4p\ ^3D^o$ | $4d\ ^3F$ |
| 4 | 219,95 | 1,74 | Cu I | 1,39 | 7,02 | $4s^2\ ^2D$ | $4p''\ ^2D^o$ |
| 5 | 221,45 | 1,64 | Cu I | 1,39 | 6,98 | $4s^2\ ^2D$ | $4p''\ ^2P^o$ |
| 6 | 225,80 | 1,27 | Al I | 0,00 | 5,49 | $3p\ ^2P^o$ | $7s\ ^2S$ |
| 7 | 239,07 | 0,35 | Al II | 13,07 | 18,26 | $4p\ ^3P^o$ | $10d\ ^3D$ |
| 8 | 261,83 | 0,29 | Cu I | 1,39 | 6,12 | $4s^2\ ^2D$ | $5p\ ^2P^o$ |
| 9 | 284,02 | 0,25 | Al I | 4,02 | 8,39 | $3d\ ^2D$ | $3d\ ^2D^o$ |
| 10 | 306,34 | 0,35 | Cu I | 1,64 | 5,68 | $4s^2\ ^2D$ | $4p'\ ^2P^o$ |
| 11 | 308,21 | 0,47 | Al I | 0,00 | 4,02 | $3p\ ^2P^o$ | $3d\ ^2D$ |
| 12 | 309,27 | 0,55 | Al I | 0,01 | 4,02 | $3p\ ^2P^o$ | $3d\ ^2D$ |
| 13 | 324,75 | 0,61 | Cu I | 0 | 3,82 | $4s\ ^2S$ | $4p\ ^2P^o$ |
| 14 | 327,39 | 0,44 | Cu I | 0 | 3,39 | $4s\ ^2S$ | $4p\ ^2P^o$ |
| 15 | 329,05 | 0,45 | Cu I | 5,07 | 8,84 | $4p'\ ^4F^o$ | $4d'\ ^4F$ |
| 16 | 337,13 | 1,05 | N ₂ | Вторая положительная система $C^3\Pi_u^+-B^3\Pi_g^+$ (0;0) | | | |
| 17 | 344,60 | 0,31 | N ₂ | » | « | « | $C^3\Pi_u^+-B^3\Pi_g^+$ (4;5) |
| 18 | 357,69 | 0,82 | N ₂ | » | « | « | $C^3\Pi_u^+-B^3\Pi_g^+$ (0;1) |
| 19 | 375,54 | 0,31 | N ₂ | » | « | « | $C^3\Pi_u^+-B^3\Pi_g^+$ (1;3) |
| 20 | 394,40 | 0,72 | Al I | 0,00 | 3,14 | $3p\ ^2P^o$ | $4s\ ^2S$ |
| 21 | 396,15 | 1 | Al I | 0,01 | 3,14 | $3p\ ^2P^o$ | $4s\ ^2S$ |
| 22 | 402,26 | 0,61 | Cu I | 3,79 | 6,87 | $4p\ ^2P^o$ | $5d\ ^2D$ |
| 23 | 405,67 | 0,48 | Al II | 15,47 | 18,52 | $3s4d\ ^1D$ | $3s15p\ ^1P_0$ |
| 24 | 409,48 | 0,39 | N ₂ | » | « | « | $C^3\Pi_u^+-B^3\Pi_g^+$ (4;8) |
| 25 | 410,17 | 0,30 | In I | - | 3,02 | $5s^25p\ ^2P^o$ | $5s^26s\ ^2S_{1/2}$ |
| 26 | 420,05 | 0,50 | N ₂ | » | « | « | $C^3\Pi_u^+-B^3\Pi_g^+$ (2;6) |
| 27 | 423,65 | 0,33 | N ₂ | » | « | « | $C^3\Pi_u^+-B^3\Pi_g^+$ (1;2) |
| 28 | 434,36 | 0,38 | N ₂ | » | « | « | $C^3\Pi_u^+-B^3\Pi_g^+$ (0;4) |
| 29 | 441,67 | 0,57 | N ₂ | » | « | « | $C^3\Pi_u^+-B^3\Pi_g^+$ (3;8) |
| 30 | 451,13 | 0,54 | In I | 0,27 | 3,02 | $5s^25p\ ^2P^o$ | $5s^26s\ ^2S_{1/2}$ |
| 31 | 459,97 | 0,71 | N ₂ | » | « | « | $C^3\Pi_u^+-B^3\Pi_g^+$ (2;4) |
| 32 | 500,51 | 1,33 | N II | 25,50 | 27,97 | $3s\ ^5P$ | $3p\ ^5P^o$ |
| 33 | 510,55 | 0,42 | Cu I | 1,39 | 3,82 | $4s^2\ ^2D$ | $4p\ ^2P^o$ |
| 34 | 515,83 | 0,47 | Cu I | 5,69 | 8,09 | $4p\ ^2P^o$ | $5s'\ ^2D$ |
| 35 | 521,82 | 0,40 | Cu I | 3,82 | 6,19 | $4p\ ^2P^o$ | $4d\ ^2D$ |
| 36 | 556,69 | 0,55 | Se II | | | | |
| 37 | 566,66 | 0,82 | N II | 18,46 | 20,65 | $2s^22p\ 3s\ ^3P^o$ | $2s^22p\ 3p\ ^3D$ |
| 38 | 618,86 | 1,18 | Cu II | 14,99 | 16,99 | $4p''\ ^1D^o$ | $5d\ ^3F$ |

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Контрольные эксперименты по исследованию спектральных характеристик плазмы проводились для перенапряженного разряда в воздухе между двумя электродами из алюминия и между двумя электродами из тройного халькопирита [4, 20, 21]. При идентификации спектральных линий и полос излучения использовались справочники [22–24].

Спектры излучения плазмы и результаты их расшифровки для разряда между электродами из алюминия и халькопирита при давлениях воздуха 13,3 и 101,3 кПа, а также контрольный

спектр для излучения разряда в аргоне приведены на рис. 3 и 4 и в табл. 1 и 2.

В спектрах излучения разряда в смесях воздуха с примесью паров алюминия [4] и в спектрах плазмы на основе смесей азота с кислородом нами зарегистрированы широкие полосы излучения с максимумами в спектральных интервалах 410–420; 300–390 нм (рис. 5). Наибольшая интенсивность излучения этих полос получена при давлении кислородсодержащих газовых смесей 100–200 кПа. Для разряда в смесях на основе аргона эти полосы в спектрах излучения плазмы отсутствовали. В [25] приведены результаты

Таблица 2. Результаты идентификации наиболее интенсивных спектральных линий атома и однозарядного иона алюминия и молекулярных полос продуктов распада молекулы халькопирита в перенапряженном наносекундном разряде при давлении воздуха 101,3 кПа

| № | λ , нм | $I_{\text{экс.}}$ отн. ед. | Объект | $E_{\text{нижн.}}$, эВ | $E_{\text{верх.}}$, эВ | Терм _{нижн.} | Терм _{верх.} |
|----|----------------|-------------------------------|----------------|--|-------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| 1 | 214,89 | 4,60 | Cu I | 1,39 | 7,18 | $4s^2 2D$ | $5f^2 F^o$ |
| 2 | 218,17 | 3,00 | Cu I | 0,00 | 5,68 | $4s^2 S$ | $4p^2 P^o$ |
| 3 | 219,56 | 2,05 | Cu II | 8,78 | 14,43 | $4p^3 D^o$ | $4d^3 F$ |
| 4 | 219,95 | 3,60 | Cu I | 1,39 | 7,02 | $4s^2 2D$ | $4p''^2 D^o$ |
| 5 | 221,45 | 2,75 | Cu I | 1,39 | 6,98 | $4s^2 2D$ | $4p''^2 P^o$ |
| 6 | 225,80 | 2,30 | Al I | 0,00 | 5,49 | $3p^2 P^o$ | $7s^2 S$ |
| 7 | 239,07 | 1,00 | Al II | 13,07 | 18,26 | $4p^3 P^o$ | $10d^3 D$ |
| 8 | 261,83 | 0,88 | Cu I | 1,39 | 6,12 | $4s^2 2D$ | $5p^2 P^o$ |
| 9 | 284,02 | 1,75 | Al I | 4,02 | 8,39 | $3d^2 D$ | $3d^2 D^o$ |
| 10 | 306,34 | 2,00 | Cu I | 1,64 | 5,68 | $4s^2 2D$ | $4p^2 P^o$ |
| 11 | 308,21 | 1,84 | Al I | 0,00 | 4,02 | $3p^2 P^o$ | $3d^2 D$ |
| 12 | 309,27 | 2,79 | Al I | 0,01 | 4,02 | $3p^2 P^o$ | $3d^2 D$ |
| 13 | 324,75 | 3,37 | Cu I | 0 | 3,82 | $4s^2 S$ | $4p^2 P^o$ |
| 14 | 327,39 | 3,10 | Cu I | 0 | 3,39 | $4s^2 S$ | $4p^2 P^o$ |
| 15 | 329,05 | 2,67 | Cu I | 5,07 | 8,84 | $4p^4 F^o$ | $4d^4 F$ |
| 16 | 337,13 | 1,47 | N ₂ | Вторая положительная система $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+ (0;0)$ | | | |
| 17 | 344,60 | 1,10 | N ₂ | » | « | « | $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+ (4;5)$ |
| 18 | 357,69 | 1,68 | N ₂ | » | « | « | $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+ (0;1)$ |
| 19 | 375,54 | 0,88 | N ₂ | » | « | « | $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+ (1;3)$ |
| 20 | 394,40 | 2,49 | Al I | 0,00 | 3,14 | $3p^2 P^o$ | $4s^2 S$ |
| 21 | 396,15 | 3,63 | Al I | 0,01 | 3,14 | $3p^2 P^o$ | $4s^2 S$ |
| 22 | 402,26 | 2,77 | Cu I | 3,79 | 6,87 | $4p^2 P^o$ | $5d^2 D$ |
| 23 | 405,67 | 2,00 | Al II | 15,47 | 18,52 | $3s4d^1 D$ | $3s15p^1 P_0$ |
| 24 | 409,48 | 0,45 | N ₂ | » | « | « | $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+ (4;8)$ |
| 25 | 410,17 | 0,37 | In I | – | 3,02 | $5s^2 5p^2 P^o$ | $5s^2 6s^2 S_{1/2}$ |
| 26 | 420,05 | 1,63 | N ₂ | » | « | « | $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+ (2;6)$ |
| 27 | 423,65 | 1,69 | N ₂ | » | « | « | $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+ (1;2)$ |
| 28 | 434,36 | 1,52 | N ₂ | » | « | « | $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+ (0;4)$ |
| 29 | 441,67 | 2,10 | N ₂ | » | « | « | $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+ (3;8)$ |
| 30 | 451,13 | 4,06 | In I | 0,27 | 3,02 | $5s^2 5p^2 P^o$ | $5s^2 6s^2 S_{1/2}$ |
| 31 | 459,97 | 2,73 | N ₂ | » | « | « | $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+ (2;4)$ |
| 32 | 500,51 | 0,53 | N II | 25,50 | 27,97 | $3s^3 P$ | $3p^3 P^o$ |
| 33 | 510,55 | 0,46 | Cu I | 1,39 | 3,82 | $4s^2 2D$ | $4p^2 P^o$ |
| 34 | 515,83 | 0,51 | Cu I | 5,69 | 8,09 | $4p^1 2P^o$ | $5s^1 2D$ |
| 35 | 521,82 | 0,58 | Cu I | 3,82 | 6,19 | $4p^2 P^o$ | $4d^2 D$ |
| 36 | 556,69 | 0,93 | Se II | | | | |
| 37 | 566,66 | 2,65 | N II | 18,46 | 20,65 | $2s^2 2p 3s^3 P^o$ | $2s^2 2p 3p^3 D$ |
| 38 | 618,86 | 2,78 | Cu II | 14,99 | 16,99 | $4p''^1 D^o$ | $5d^3 F$ |

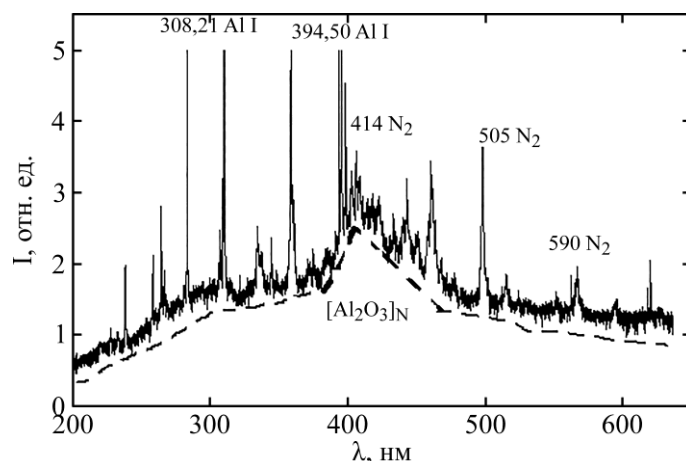


Рис. 5. Спектр излучения плазмы перенапряженного наносекундного разряда между двумя алюминиевыми электродами в смеси азота с кислородом (100-1; $p = 101,3$ кПа); штриховая линия – $[Al_2O_3]_N$ – обозначение наночастиц оксида алюминия.

исследования спектров катодолюминесценции наноструктурированной керамики оксида алюминия. Спектр этой катодолюминесценции был практически идентичным спектру, который был получен в наших экспериментах по исследованию излучения перенапряженного наносекундного разряда при давлении воздуха в диапазоне 101–202 кПа или на смесях азота с кислородом ($p = 101,3$ кПа; рис. 5). В этих спектрах основной была полоса излучения с максимумом при $\lambda\lambda = 410\text{--}420$ нм (энергия кванта 3,0 эВ), к которой примыкала более широкая коротковолновая полоса с максимумами энергии квантов при $E = 3,4; 3,8$ и $4,3$ эВ. Ультрафиолетовые полосы фото- и катодолюминесценции наноструктурированной керамики оксида алюминия связаны с излучением F^+ -центров, образованных кислородными вакансиями [26].

При давлениях воздуха 13,3; 103,3 кПа спектральные линии атомов и ионов продуктов материала электродов и распада молекул воздуха в плазме наблюдались на фоне широкополосного излучения наноструктур оксида алюминия и непрерывного излучения, которое может быть обусловлено тепловым и рекомбинационным излучениями плазмы. Как следует из [27], атомы меди и индия наименее связаны в молекуле халькопирита, поэтому линейчатая часть спектра излучения обусловлена преимущественно отдельными спектральными линиями атомов и однозарядных ионов меди и индия, как и для газоразрядной плазмы на основе воздуха атмосферного давления [20]. Спектр излучения газовой составляющей больше проявлялся при атмосферном давлении воздуха и состоял преимущественно из интенсивных полос второй положительной системы молекулы азота в спектральном диапазоне 280–390 нм, что характерно для диффузной стадии перенапряженного наносекундного разряда [9], а также из отдельных спектральных линий $N1$, $N11$, которые часто наблюдались в спектрах излучения искрового разряда в воздухе [28].

Поэтому в спектрах излучения плазмы парогазовых смесей на основе алюминия, продуктов диссоциации молекулы халькопирита, воздуха и продуктов диссоциации его молекул спектр излучения плазмы в интервале длин волн 200–240 нм состоял из группы близко расположенных спектральных линий атома, однозарядного иона меди, а также линий атома и однозарядного иона алюминия (спектральные линии 1–7; табл. 1 и 2). Спектральные линии меди были аналогичны тем, что наблюдались в спектрах излучения перенапряженного наносекундного разряда между медными или халькопиритовыми электродами в воздухе атмос-

ферного давления при расстоянии между медными электродами $d = 1; 2$ мм [20].

Другая группа интенсивных спектральных линий и полос размещена в спектральном диапазоне 250–390 нм (линии и полосы 8–20; табл. 1 и 2). Для этого участка спектра наиболее характерными были спектральные линии атомов меди и алюминия, а также яркие полосы второй положительной системы молекулы азота. Наличие интенсивных полос молекулы азота из системы $C^3P_u^+ - B^3P_g^+$ указывает на то, что кроме убегающих электронов основная часть низкоэнергетической части функции распределения электронов по энергиям содержит и электроны с энергией в диапазоне 9–18 эВ, которые ответственны за излучение молекулы азота в спектральном диапазоне 290–410 нм.

Излучение же атомов индия в видимой области спектра было представлено спектральными линиями 410,17 и 451,13 нм In I. В спектре излучения плазмы проявлялась интенсивная спектральная линия с длиной волны 500,5 нм N II, которая часто наблюдается в спектрах излучения наносекундных разрядов в воздухе [2]. Характеристические спектральные линии атома меди видимого диапазона спектра 510,55; 515,83; 521,04; 556,69 нм Cu I были малоинтенсивными, в отличие от плазмы перенапряженного наносекундного разряда между медными электродами в азоте или воздухе, когда может происходить передача энергии от молекул азота в метастабильных состояниях атомам меди [10, 11]. В нашем случае отбор излучения проводился из центра разрядного промежутка, и оно фактически усреднялось по всей апертуре разряда, а в работах [10, 11] отбор излучения проводился с области плазменной струи вблизи игольчатого катода.

В красной области спектра по интенсивности излучения выделялась спектральная линия 618,86 нм Cu II, интенсивность которой увеличивалась в 2,5 раза с увеличением давления воздуха.

У желто-красной части спектра (рис. 3, 4) зарегистрирован континуум, интенсивность которого увеличивалась при увеличении длины волны в диапазоне 550–665 нм и на фоне которого наблюдались отдельные спектральные линии малой интенсивности и молекулярные полосы, которые могут быть отнесены к излучению молекул селена и продуктов их диссоциации в разряде.

Для диагностики процесса напыления тонких пленок четверного халькопирита в режиме реального времени можно использовать следующие интенсивные спектральные линии атомов меди и индия в диапазоне длин волн

300–460 нм: 307,38; 329,05 нм Cu I, 410,17; 451,13 нм In I.

Увеличение давления воздуха по-разному повлияло на интенсивность разных групп спектральных линий, продуктов деструкции материала электродов. Из наиболее интенсивных коротковолновых линий атома меди максимальный рост интенсивности наблюдался для линии $\lambda = 214,89$ нм – в 3,3 раза. Для интенсивной же ионной линии меди 219,56 увеличение интенсивности было незначительным – в 1,1 раза, хотя ее интенсивность была наибольшей на этом участке спектра. В спектральной области 225–310 нм наибольшую интенсивность имели линии атома алюминия, наиболее интенсивная из которых 309,27 нм Al I увеличивалась по интенсивности. Для ионной линии алюминия из этого участка спектра с $\lambda = 239,07$ нм Al II увеличение интенсивности фиксировалось примерно в 3 раза. На более длинноволновом участке спектра 310–410 нм наиболее интенсивными были линии 324,75; 327,39; 329,05 нм Cu I, 394,40; 396,15 нм Al I, 405,67 нм Al II. Интенсивность всех этих линий при повышении давления воздуха увеличивалась в 3–5 раз. В видимом диапазоне спектра наиболее интенсивная линия 451,13 нм In I увеличивалась по интенсивности в 7,5 раза, а интенсивность ионной линии 405,67 нм Al II увеличивалась примерно в 5 раз.

Интенсивность излучения ионной спектральной линии с $\lambda = 500,51$ нм N II при атмосферном давлении воздуха уменьшалась в 2,5 раза, что может быть обусловлено спадом температуры электронов при давлении воздуха $p = 101,3$ кПа, если возбуждение иона азота происходит из основного состояния молекулы N_2 , атома N I или иона N II (не рекомбинационный механизм заселения верхнего энергетического уровня для линии с $\lambda = 500,51$ нм N II).

Плотность электронов в плазме перенапряженных разрядов наносекундной длительности и с эктонным механизмом распыления материала электродов [30] может достигать 10^{16} – 10^{17} см⁻³ [31]. Поэтому механизм образования возбужденных ионов металлов в плазме может определяться их ступенчатым возбуждением электронами. Затем в послесвечении разряда начинают проявляться процессы электрон-ионной рекомбинации. Так, для ионов цинка соответствующее эффективное сечение возбуждения электронами с основного состояния иона цинка достигает 10^{-16} см² [32].

Исходя из пиковой структуры импульсов тока, важными представляются процессы ступенчатого возбуждения и ступенчатой ионизации через соответствующие метастабильные состояния, которые характерны для сильно-

точных разрядов повышенного давления [33]. Поэтому вероятным механизмом образования двухзарядных ионов меди и алюминия в основном энергетическом состоянии может быть ступенчатая ионизация метастабильных атомов и ионов меди и алюминия электронами.

Увеличение давления воздуха может приводить к росту интенсивности спектральных линий атомов меди, индия и их однозарядных ионов вследствие увеличения эффективности рекомбинационного механизма при высоких давлениях буферного газа [34], а также в процессах ступенчатого возбуждения и ионизации соответствующих атомов в связи с ростом энерговыделений в плазму при атмосферном давлении воздуха. Основной особенностью внесения паров меди и индия в плазму, которая исследовалась, выступает не реакция диссоциации молекул халькопирита электронным ударом, а реакции образования возбужденных атомов и однозарядных ионов алюминия, аргона – в процессах прямого и ступенчатого электронного возбуждения и ионизации.

Рост интенсивности спектральной линии с $\lambda = 405,67$ нм Al II при увеличении давления воздуха может быть связан с повышением эффективности рекомбинации двухзарядных ионов алюминия с электронами. На наличие такого эффекта в плазме искровых разрядов микросекундной длительности между алюминиевыми электродами могут указывать результаты [35], где в спектрах излучения плазмы наблюдались линии двухзарядных ионов алюминия ($\lambda = 371,3$ нм Al III). Алюминий по отношению к молекулам воздуха и халькопирита является легковозбуждаемой и легкоионизирующейся добавкой в данной парогазовой смеси. Поэтому со значительной вероятностью однозарядные и двухзарядные ионы алюминия могут прямо образовываться в процессе микровзрывов естественных неоднородностей на поверхности алюминиевого электрода [30].

На рис. 6 приведены осциллограммы излучения плазмы перенапряженного наносекундного разряда в воздухе атмосферного давления на переходах второй положительной системы полос молекулы азота. Полная длительность свечения на этих переходах молекулы азота, как и в [5, 10, 11], где исследовались характеристики перенапряженного наносекундного монополярного разряда в системе электродов иглока–плоскость, составляла 80–120 нс на полувысоте амплитуды интенсивности. Свечение на этих полосах молекулы азота происходит на диффузной стадии разряда до прихода отраженных волн, формирующихся из-за рассогласования сопротивления плазмы и выходного сопротивления высоковольтного модулятора. Данной стадии разряда на осциллограммах свечения отвечает первый

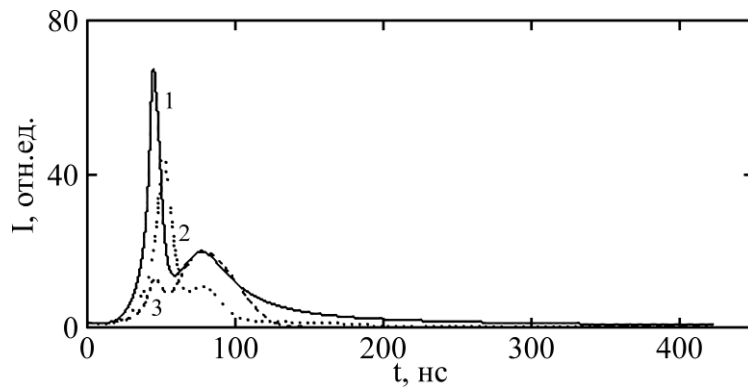


Рис. 6. Осциллограммы излучения плазмы на полосах второй положительной системы молекулы азота: 337,13 нм N_2 (1), 357,69 нм N_2 (2), 375,54 нм N_2 (3) для перенапряженного наносекундного разряда в воздухе ($p = 101,3$ кПа).

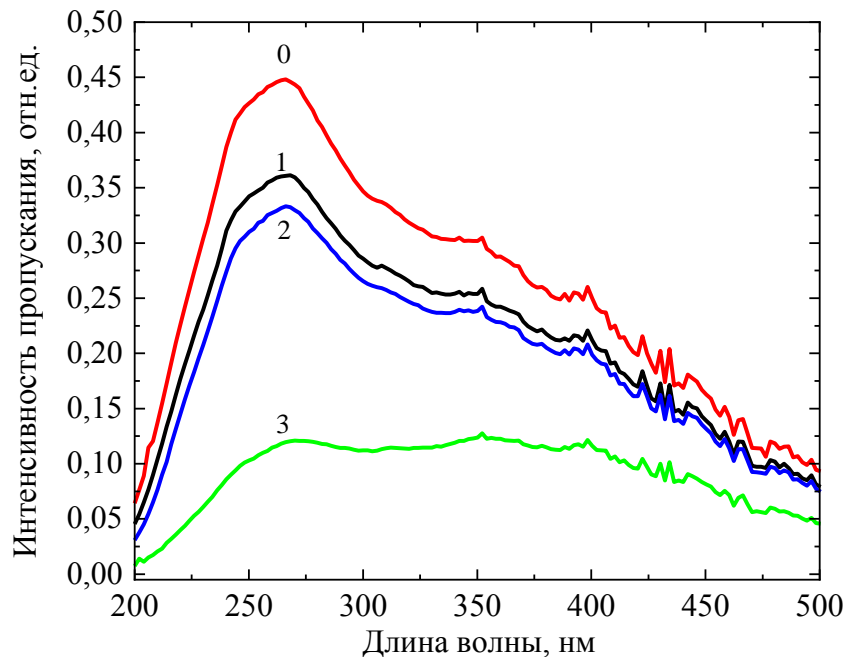


Рис. 7. Спектры пропускания излучения пленками, синтезированными из плазмы на основе паров алюминия и тройного халькопирита при разных давлениях воздуха в разрядной камере, при зондировании их УФ-излучением дейтериевой лампы: 0 – без образца; 1 – чистая подложка из кварца; 2 – электроды: один из $CuInSe_2$, другой из алюминия при давлении воздуха 13,3 кПа; 3 – электроды: один из $CuInSe_2$, другой из алюминия при давлении воздуха 101,3 кПа.

максимум длительностью 15–20 нс на полувысоте интенсивности (рис. 6).

СПЕКТРЫ ПРОПУСКАНИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗИРОВАННЫМИ ПЛЕНКАМИ

В диапазоне длин волн $\lambda = 200\text{--}400$ нм коэффициент поглощения тонких пленок тройного халькопирита $CuInSe_2$ значительный и находится в пределах $(4\text{--}6)\times 10^5$ $см^{-1}$ [36]. При увеличении длины волны излучения до 1000 нм он уменьшался до 10^4 $см^{-1}$, а при $\lambda = 1200$ нм он уже составлял примерно 10 $см^{-1}$. То есть коэффициент поглощения света пленками этого соединения большой, но сильно зависит от длины волны падающего излучения, что отражается на его применениях в фотовольтаических приборах. Из этого также следуют важность расширения запрещенной зоны $CuInSe_2$ и увеличение коэффициента поглощения в ближней инфракрасной области спектра, что

может быть реализовано путем трансформации соединения $CuInSe_2$ в форме массивного электрода в тонкие пленки четверного халькопирита $CuAlInSe_2$ [17].

Характерные спектры пропускания ультрафиолетового (УФ) излучения синтезированными нами тонкими пленками (вероятно, на основе соединения $CuAlInSe_2$) в спектральной области $\lambda = 200\text{--}500$ нм приведены на рис. 7. Спектры пропускания синтезированных пленок были получены при пропускании через них УФ-излучения дейтериевой лампы [37].

Пропускание тонких синтезированных нами пленок в сравнении с пропусканием подложки уменьшалось примерно в 4 раза и для пленки, которая была синтезирована из плазмы при атмосферном давлении воздуха в разрядной камере, было минимальным. Формы спектров пропускания для тонких пленок, синтезированных при давлениях воздуха 13,3 и 101,3 кПа, были близкими. Уменьшение пропус-

кания тонкой пленки, которая была синтезирована при атмосферном давлении воздуха, по сравнению с пропусканием пленки, синтезированной при $p = 13,3$ кПа, обусловлено ростом энерговыклада в разряд атмосферного давления и соответственно увеличением количества диспергированного вещества электродов.

При замене газоразрядной дейтериевой лампы на тепловую спектры пропускания этих же пленок на основе паров алюминия и тройного халькопирита были исследованы в спектральном диапазоне $\lambda\lambda = 400\text{--}800$ нм. В этом случае также основные особенности спектров пропускания синтезированных нами тонких пленок при разных давлениях воздуха коррелировались с приведенными на [рис. 7](#) результатами для УФ-диапазона спектра.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ

Для численного моделирования параметров плазмы воздуха при давлениях 13,3 и 101,3 кПа и с примесями паров алюминия и меди при давлениях 100 и 10000 Па была выбрана стандартная программа решения стационарного кинетического уравнения Больцмана в двучленном приближении для функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). Параметры плазмы разряда в смесях воздуха, аргона с парами алюминия и меди рассчитывались численно как полные интегралы от ФРЭЭ. ФРЭЭ находились путем решения кинетического уравнения Больцмана в двучленном приближении. Расчеты ФРЭЭ проводились с использованием программы [38], куда в базу данных эффективных сечений входят также и эффективные сечения взаимодействия электронов с атомами меди и составляющими воздуха. Эффективные сечения взаимодействия электронов с атомами алюминия были взяты из статьи [39]. Для воздуха были выбраны четыре компонента: аргон, азот, углекислый газ и кислород, эффективные сечения процессов для данных компонентов были взяты из базы данных программы [38]. На основе рассчитанных ФРЭЭ были определены основные параметры плазмы в зависимости от величины приведенного электрического поля E/N (то есть отношение напряженности электрического поля (E) к полной концентрации воздуха и примесей паров алюминия и меди (N)). Диапазон изменения параметра для смеси воздуха с примесями паров алюминия и меди находился в диапазоне $E/N = 1\text{--}2500$ Тд ($1 \times 10^{-17} - 2,5 \times 10^{-14}$ В·см²), включал и величины параметра E/N , которые были реализованы в эксперименте. В интеграле столкновений электронов с молекулами и атомами были учтены такие процессы: упругое

рассеяние электронов на атомах аргона, азота, углекислого газа, кислорода, алюминия и меди, возбуждение энергетических уровней атомов аргона (энергия порога 11,50 эВ), ионизация атомов аргона (энергия порога 15,80 эВ), возбуждения вращательного уровня молекул азота (энергия порога 0,020 эВ), колебательных (энергии порога: 0,290 эВ, 0,291 эВ, 0,590 эВ, 0,880 эВ, 1,170 эВ, 1,470 эВ, 1,760 эВ, 2,060 эВ, 2,350 эВ); электронных (энергии порога: 6,170 эВ, 7,000 эВ, 7,350 эВ, 7,360 эВ, 7,800 эВ, 8,160 эВ, 8,400 эВ, 8,550 эВ, 8,890 эВ, 11,03 эВ, 11,87 эВ, 12,25 эВ, 13,00 эВ), ионизация (энергия порога 15,60 эВ), возбуждения энергетических уровней молекул кислорода: колебательных (энергии порога: 0,190 эВ, 0,380 эВ, 0,570 эВ, 0,750 эВ), электронных (энергии порога: 0,977 эВ, 1,627 эВ, 4,500 эВ, 6,000 эВ, 8,400 эВ, 9,970 эВ), диссоциативное прилипание электрона (энергия порога 4,40 эВ), ионизация (энергия порога 12,06 эВ), возбуждения энергетических уровней молекул углекислого газа: колебательных (энергии порога: 0,083 эВ, 0,167 эВ, 0,252 эВ, 0,291 эВ, 0,339 эВ, 0,422 эВ, 0,505 эВ, 2,5 эВ), электронных (энергии порога: 7,0 эВ, 10,5 эВ), диссоциативное прилипание электрона (энергия порога 3,85 эВ), ионизация (энергия порога 13,30 эВ), возбуждения энергетических уровней атомов алюминия (энергии порога: 3,1707 эВ, 2,9032 эВ, 4,1463 эВ, 4,2339 эВ, 4,1296 эВ, 5,1220 эВ), ионизация атомов алюминия (энергия порога 6,0000 эВ), возбуждение энергетических уровней атомов меди (энергии порога: 1,500 эВ, 3,800 эВ, 5,100 эВ), ионизация атомов меди (энергия порога 7,724 эВ).

На [рис. 8](#) представлены зависимости средней энергии электронов в плазме разряда в смесях воздуха для давлений 101 и 13,3 кПа с примесями паров алюминия и меди при давлениях 100 Па и 10 кПа от приведенной напряженности электрического поля. Средняя энергия электронов разряда для всех смесей линейно увеличивается от: 0,15 до 16,47 эВ ([рис. 8 \(1\)](#)) для воздуха–Al–Cu = 101300-100-100 Па, от 0,14 до 35,98 эВ ([рис. 8 \(2\)](#)) для воздуха–Al–Cu = 13300-100-100 Па, от 0,11 к 9,39 эВ ([рис. 8 \(3\)](#)) для воздуха–Al–Cu = 101300:10000:10000 Па, от 0,08 до 5,24 эВ ([рис. 8 \(4\)](#)) для воздуха–Al–Cu = 13300-10000-10000 Па при росте приведенной напряженности электрического поля от 1 до 1000 Тд и от 1 до 2500 Тд для смеси воздуха–Al–Cu = 13300-100-100 Па. При этом наблюдалась закономерность увеличения скорости ее изменения в диапазоне приведенной напряженности электрического поля 1–150 Тд для всех смесей. В [табл. 3](#) приведены результаты

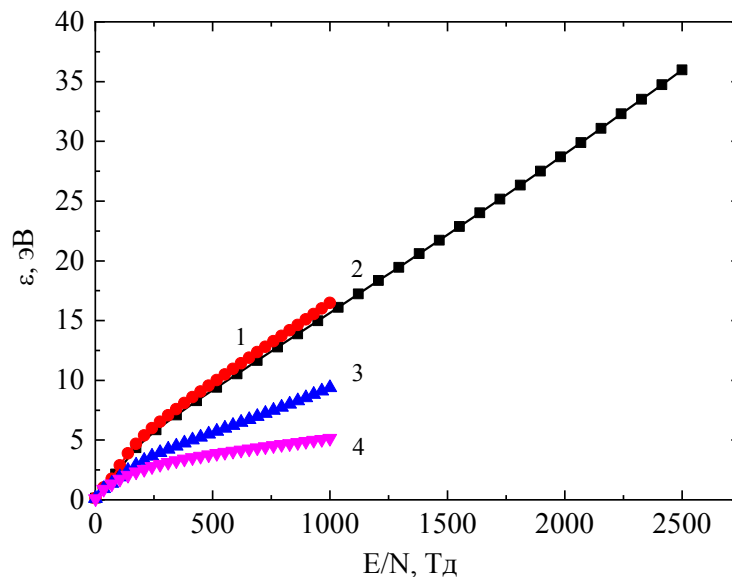


Рис. 8. Зависимость средней энергии электронов в плазме парогазовых смесей от приведенной напряженности электрического поля: 1 – воздух–Al–Cu = 101300:100:100 при общем давлении 101500 Па; 2 – воздух–Al–Cu = 13300:100:100 Па при общем давлении 13500 Па; 3 – воздух–Al–Cu = 101300:10000:10000 при общем давлении 121300 Па; 4 – воздух–Al–Cu = 13300-10000-10000 при общем давлении 33300 Па.

Таблица 3. Транспортные характеристики электронов в разряде в смеси воздуха с парами алюминия и меди при соотношении составляющих 101,3 кПа:100 Па:100 Па; 101,3 кПа:10000 Па: 10000 Па; 13,3 кПа:10000 Па: 10000 Па; 13,3 кПа: 100 Па: 100 Па для времени 30 нс, 220 нс от начала зажигания разряда

| τ, нс | E/N, Тд | Смесь: Al–Cu–воздух = 100:100: 101300 Па | | | |
|-------|---------|---|--------------------|------------------------|----------------------------------|
| | | ε, эВ | T ⁰ , К | V _{др.} , м/с | N _e , м ⁻³ |
| 30 | 612 | 11,42 | 132 472 | 4,6×10 ⁵ | 1,0×10 ²⁰ |
| 220 | 204 | 5,38 | 62 408 | 2,1×10 ⁵ | 7,7×10 ²⁰ |

| τ, нс | E/N, Тд | Смесь: Al–Cu–воздух = 10000:10000: 101300 Па | | | |
|-------|---------|---|--------------------|------------------------|----------------------------------|
| | | ε, эВ | T ⁰ , К | V _{др.} , м/с | N _e , м ⁻³ |
| 30 | 512 | 5,739 | 66 572 | 3,1×10 ⁵ | 1,6×10 ²⁰ |
| 220 | 171 | 2,908 | 33 733 | 1,6×10 ⁵ | 1,0×10 ²⁰ |

| τ, нс | E/N, Тд | Смесь: Al–Cu–воздух = 100:100: 13300 Па | | | |
|-------|---------|--|--------------------|------------------------|----------------------------------|
| | | ε, эВ | T ⁰ , К | V _{др.} , м/с | N _e , м ⁻³ |
| 30 | 2500 | 35,98 | 417 368 | 1,1×10 ⁶ | 3,75×10 ¹⁹ |
| 220 | 938 | 14,99 | 173 884 | 5,9×10 ⁵ | 3,81×10 ¹⁹ |

| τ, нс | E/N, Тд | Смесь: Al–Cu–воздух = 10000:10000: 13300 Па | | | |
|-------|---------|--|--------------------|------------------------|----------------------------------|
| | | ε, эВ | T ⁰ , К | V _{др.} , м/с | N _e , м ⁻³ |
| 30 | 1000 | 5,24 | 60 784 | 3,4×10 ⁵ | 1,21×10 ⁺²⁰ |
| 220 | 375 | 3,28 | 38 048 | 2,5×10 ⁵ | 9,00×10 ⁺¹⁹ |

расчета транспортных характеристик электронов: средних энергий (ε), температуры (T⁰К), скорости дрейфа (V_{др.}) и концентрации электронов для четырех смесей воздуха и паров алюминия и меди. Средняя энергия электронов разряда для парогазовой смеси воздух–алюминий–медь = 101,3 кПа:100 Па в момент времени 30 нс от начала импульса (E = 15×10⁶ В/м, E/N = 612 Тд) достигала значения 11,42 эВ, а в момент времени 220 нс от начала импульса (E = 5×10⁶ В/м, E/N = 204 Тд)

средняя энергия электронов разряда составляла 5,38 эВ. С увеличением парциальных давлений металлов средняя энергия уменьшается до значений 5,739 и 2,908 эВ соответственно. Такая же закономерность наблюдается и для температуры электронов, она уменьшается с увеличением парциальных давлений паров алюминия и меди. С уменьшением парциального давления воздуха до величины 13,3 кПа средние энергии электронов для смеси с парциальными давлениями паров металлов

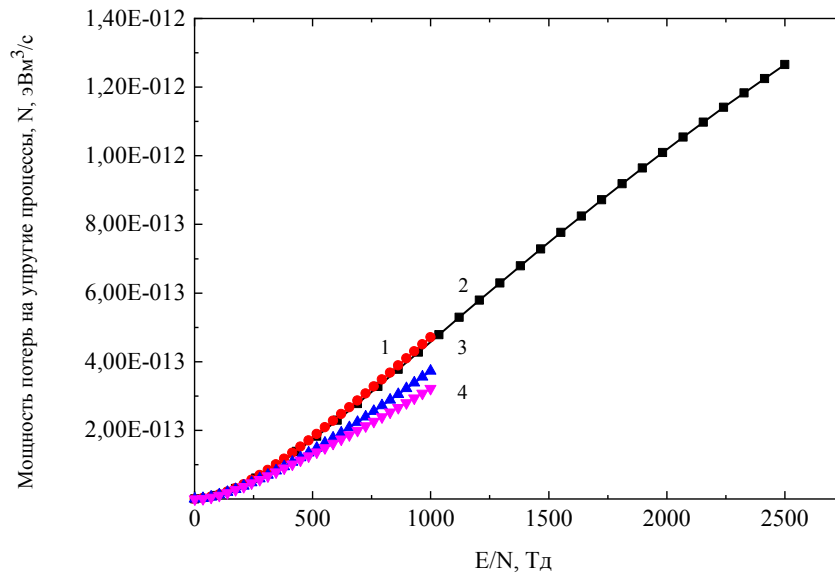


Рис. 9. Зависимость удельной мощности потерь разряда на неупругие процессы столкновений электронов с атомами аргона, алюминия и меди от приведенной напряженности электрического поля в плазме паро-газовых смесей: 1 – воздух–Al–Cu = 101300:100:100 Па при общем давлении 101500 Па; 2 – воздух–Al–Cu = 13300:100:100 Па при общем давлении 13500 Па; 3 – воздуха–Al–Cu = 101300:10000:10000 при общем давлении 121300 Па; 4 – воздух–Al–Cu = 13300-10000-10000 при общем давлении 33300 Па.

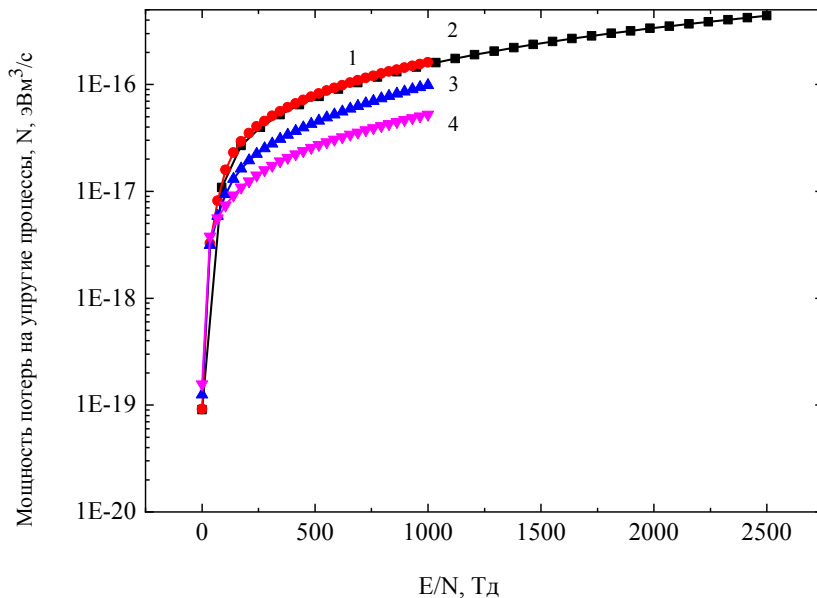


Рис. 10. Зависимость удельной мощности потерь разряда на упругие процессы столкновений электронов с атомами аргона, алюминия и меди от приведенной напряженности электрического поля в плазме паро-газовых смесей: 1 – воздух–Al–Cu = 101300:100:100 Па при общем давлении 101500 Па; 2 – воздух–Al–Cu = 13300:100:100 Па при общем давлении 13500 Па; 3 – воздух–Al–Cu = 101300:10000:10000 при общем давлении 121300 Па; 4 – воздух–Al–Cu = 13300:10000:10000 при общем давлении 33300 Па.

100 Па имеют выше значения, чем для смеси с парциальным давлением воздуха 101,3 кПа, они достигают значения 35,98 и 14,99 эВ соответственно. При повышении парциальных давлений алюминия и меди до значения 10 кПа при парциальном давлении воздуха 13,3 кПа средние энергии электронов уменьшаются и составляют величины 5,24 и 3,28 эВ соответственно. Температуры электронов для меньшего значения парциального давления воздуха тоже уменьшаются при увеличении парциальных давлений алюминия и меди. Скорости дрейфа электронов имеют подобную закономерность, как и средние

энергии электронов при изменении парциальных давлений компонент парогазовой смеси. Максимальное значение скорости дрейфа электронов составляет величину $1,1 \times 10^6$ м/с для смеси воздуха – Al–Cu = 13300:100:100 Па для приведенного электрического поля 2500 Тд. Концентрация электронов максимальная для смеси воздуха–Al–Cu = 101,300:100:100 Па. Значение ее составляет величину $7,7 \times 10^{20} \text{ м}^{-3}$.

На рис. 9 и 10 приведена зависимость удельной мощности потерь разряда на неупругие и упругие процессы столкновений электронов с компонентами смеси в газоразрядной плазме

Таблица 4. Удельные мощности потери разряда на упругие и неупругие процессы для смесей: 1 – воздух–Al–Cu = 101300:100:100 при общем давлении 101500 Па; 2 – воздух–Al–Cu = 13300:100:100 Па при общем давлении 13500 Па; 3 – воздух–Al–Cu = 101300:10000:10000 при общем давлении 121300 Па; 4 – воздух–Al–Cu = 13300-10000-10000 при общем давлении 33300 Па

| Смесь: Al–Cu–воздух = 100:100:101300 Па | | |
|---|---|--|
| E/N , Тд | Упругие, мощность/ N (эВ м ³ /с) | Неупругие, мощность/ N (эВ м ³ /с) |
| 612 | 0,9841E-16 | 0,2473E-12 |
| 204 | 0,3501E-16 | 0,4278E-13 |
| Смесь: Al–Cu–воздух = 100:100:13300 Па | | |
| E/N , Тд | Упругие, мощность/ N (эВ м ³ /с) | Неупругие, мощность / N (эВ м ³ /с) |
| 2500 | 0,4404E-15 | 0,1266E-11 |
| 938 | 0,1458E-15 | 0,4279E-12 |
| Смесь: Al–Cu–воздух = 10000:10000:101300 Па | | |
| E/N , Тд | Упругие, мощность/ N (эВ м ³ /с) | Неупругие, мощность/ N (эВ м ³ /с) |
| 512 | 0,4570E-16 | 0,1482E-12 |
| 171 | 0,1631E-16 | 0,2822E-13 |
| Смесь: Al–Cu–воздух = 10000:10000:13300 Па | | |
| E/N , Тд | Упругие, мощность/ N (эВ м ³ /с) | Неупругие, мощность/ N (эВ м ³ /с) |
| 1000 | 0,5253E-16 | 0,3217E-12 |
| 375 | 0,2076E-16 | 0,8997E-13 |

Таблица 5. Константы скорости возбуждения спектральных линий атомов алюминия и меди для значений приведенной напряженности электрического поля в плазме на парогазовых смесях аргона с алюминием в момент времени 30 и 220 нс от начала зажигания разряда. $E_{пор.}$ – энергия порога возбуждения спектральных линий атомов алюминия и меди

| E/N , Тд | Смесь: воздух–Al–Cu = 1330:100:100 Па | | | | | |
|------------|---------------------------------------|-------------------------|------------|------------|------------|------------|
| 2500 | Al | $E_{пор.}$, эВ | 4,13 | 4,23 | 2,90 | 3,17 |
| | | k , м ³ /с | 0,1593E-14 | 0,1823E-14 | 0,2629E-14 | 0,4626E-14 |
| | Cu | $E_{пор.}$, эВ | 1,5 | 1,5 | 3,8 | 5,1 |
| | | k , м ³ /с | 0,2136E-13 | 0,1696E-13 | 0,9967E-12 | 0,2967E-15 |
| 938 | Al | $E_{пор.}$, эВ | 4,13 | 4,23 | 2,90 | 3,17 |
| | | k , м ³ /с | 0,1569E-14 | 0,1925E-14 | 0,2248E-14 | 0,4082E-14 |
| | Cu | $E_{пор.}$, эВ | 1,5 | 1,5 | 3,8 | 5,1 |
| | | k , м ³ /с | 0,2850E-13 | 0,2253E-13 | 0,8285E-12 | 0,2185E-15 |

| E/N , Тд | Смесь: воздух–Al–Cu = 101300:100:100 Па | | | | | |
|------------|---|-------------------------|------------|------------|------------|------------|
| 612 | Al | $E_{пор.}$, эВ | 4,13 | 4,23 | 2,90 | 3,17 |
| | | k , м ³ /с | 0,1476E-14 | 0,1881E-14 | 0,2031E-14 | 0,3766E-14 |
| | Cu | $E_{пор.}$, эВ | 1,5 | 1,5 | 3,8 | 5,1 |
| | | k , м ³ /с | 0,2835E-13 | 0,2215E-13 | 0,6958E-1 | 0,1821E-15 |
| 204 | Al | $E_{пор.}$, эВ | 4,13 | 4,23 | 2,90 | 3,17 |
| | | k , м ³ /с | 0,8646E-15 | 0,1280E-14 | 0,1272E-14 | 0,2548E-14 |
| | Cu | $E_{пор.}$, эВ | 1,5 эВ | 1,5 эВ | 3,8 эВ | 5,1 эВ |
| | | k , м ³ /с | 0,1756E-13 | 0,1319E-13 | 0,2767E-12 | 0,7435E-16 |

| E/N , Тд | Смесь: воздух–Al–Cu = 101300:10000:10000 Па | | | | | |
|------------|---|-------------------------|------------|------------|------------|------------|
| 512 | Al | $E_{пор.}$, эВ | 4,13 | 4,23 | 2,90 | 3,17 |
| | | k , м ³ /с | 0,9356E-15 | 0,1423E-14 | 0,1438E-14 | 0,2896E-14 |
| | Cu | $E_{пор.}$, эВ | 1,5 | 1,5 | 3,8 | 5,1 |
| | | k , м ³ /с | 0,1895E-13 | 0,1420E-13 | 0,2892E-12 | 0,7836E-16 |

| | | | | | | |
|-----|----|------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| 171 | Al | $E_{\text{пор.}}, \text{эВ}$ | 4,13 | 4,23 | 2,90 | 3,17 |
| | | $k, \text{м}^3/\text{с}$ | 0,2233E-15 | 0,4172E-15 | 0,6621E-15 | 0,1434E-14 |
| | Cu | $E_{\text{пор.}}, \text{эВ}$ | 1,5 | 1,5 | 3,8 | 5,1 |
| | | $k, \text{м}^3/\text{с}$ | 0,5410E-14 | 0,3857E-14 | 0,5080E-13 | 0,1397E-16 |

от приведенной напряженности электрического поля. Наблюдается закономерность увеличения мощности с ростом приведенной напряженности электрического поля как для неупругих процессов, так и упругих. Для неупругих процессов потери разряда в пределах 1–400 Тд примерно равны, в диапазоне 400–1000 Тд изменяются в пределах $(2-5) \times 10^{-13}$ эВ м³/с. Для упругих процессов потери разряда различаются, начиная с 1 Тд, и с увеличением приведенной напряженности электрического поля разность их значений увеличивается. Кроме того, наблюдается закономерность потерь мощности как для неупругих, так упругих процессов столкновений электронов с компонентами смеси, а именно они одинаковы для смесей с более низкими парциальными давлениями паров алюминия и меди. Подобная закономерность может быть связана с большими энергиями электронов в таких смесях (табл. 3) и близкими по значению константами неупругих и упругих процессов в смесях с меньшими парциальными давлениями паров алюминия и меди (табл. 4).

В табл. 5 приведены значения констант скоростей возбуждения отдельных спектральных линий атомов алюминия и меди электронами разряда в исследуемых парогазовых смесях для значений приведенной напряженности электрического поля, которые были в момент времени 30 и 220 нс от начала зажигания разряда, имеющие энергии порога возбуждения спектральных линий ($E_{\text{пор.}}$) 4,13 эВ, 4,23 эВ, 2,90 эВ, 3,17 эВ для атомов алюминия и 1,5 эВ, 1,5 эВ, 3,8 эВ, 5,1 эВ для атомов меди. Они меняются в диапазоне 0,1397E-16–0,9967E-12 м³/с для характерных значений приведенной напряженности электрического поля. При этом их значение для атомов меди выше значений для атомов алюминия во всех исследуемых смесях. Характерны также повышенные значения констант скоростей возбуждения спектральных линий как атомов алюминия, так и атомов меди в момент времени от начала зажигания разряда (30 нс) по сравнению с моментом времени 220 нс. Такая закономерность объясняется различными значениями приведенной напряженности электрического поля для момента времени 30 и 220 нс (рис. 1 и 2) и соответственно разными значениями средней энергии электронов (табл. 3), что приводит к различным значениям абсолютной величины эффективных

сечений неупругих столкновений электронов с атомами меди и алюминия. Эффективные сечения неупругих столкновений электронов для атомов меди являются большими, чем для атомов алюминия [38, 30], и поэтому константы скорости возбуждения спектральных линий для атомов меди также большие по значению.

ВЫВОДЫ

Таким образом, показано, что при давлении воздуха 13,3; 101,3 кПа между электродом из алюминия и электродом из соединения CuInSe₂ при расстоянии между электродами 1 мм зажигается перенапряженный наносекундный разряд с импульсной электрической мощностью до 3,0 МВт и энерговыделением в плазму за один разрядный импульс до 0,22 Дж.

Исследование спектральных характеристик плазмы на основе парогазовых смесей воздух–Al–CuInSe₂ показало, что наиболее интенсивными являются спектральные линии атома и однозарядного иона меди в интервале $\lambda\lambda = 200-225$ нм и спектральные линии атомов и однозарядных ионов алюминия в интервале длин волн $\lambda\lambda = 225-310$ нм, а также линии атома алюминия, индия и меди на участке спектра $\lambda\lambda = 310-525$ нм. Из ионных линий в спектре выделялась линия 618,86 нм CuII. Все спектральные линии атомов и ионов металлов, которые входили в состав материала электродов, наблюдались на фоне широкой полосы излучения наноструктур оксида алюминия. Увеличение давления воздуха с 13,3 до 101,3 кПа приводило преимущественно к росту интенсивности спектральных линий металлов и полос молекулы азота.

Для диагностики напыления пленок четверного халькопирита (CuIn_{1-x}Al_xSe₂) в режиме реального времени могут использоваться следующие отдельно размещенные интенсивные спектральные линии: 307,38; 329,05 нм CuI, 410,17; 451,13 нм In I, 308,21; 309,27; 394,40; 396,15 нм Al I. Наличие в спектрах излучения плазмы основных спектральных линий алюминия, меди и индия позволяет допустить возможность осаждения пленки четверного халькопирита за пределами плазменной среды, как это было реализовано для пленок тройного халькопирита.

Исследование спектров пропускания зондирующего излучения в диапазоне длин волн $\lambda\lambda = 200\text{--}800$ нм пленками на основе паров алюминия и тройного халькопирита, которые были синтезированы импульсным газоразрядным методом в воздухе, показало, что минимальным является пропускание для пленок, синтезированных при атмосферном давлении воздуха; вероятно, что синтезированные пленки из плазмы на основе паров алюминия и продуктов распада молекулы тройного халькопирита CuInSe_2 принадлежат четвертому халькопириту CuAlInSe_2 .

Исследование транспортных характеристик электронов, мощности потери разряда на упругие и неупругие процессы столкновений электронов с составляющими парогазовых смесей воздуха с атомами меди и алюминия установило, что средние энергии и температуры электронов в разряде на смесях с меньшими значениями парциальных давлений воздуха, паров алюминия и меди имеют большие значения, чем в разряде на смесях с большими значениями парциальных давлений их компонент. Кроме того, наблюдаются увеличенные средние энергии и температуры электронов, которые были в момент времени 30 нс от начала зажигания разряда по сравнению с моментом времени 220 нс для всех исследованных смесей. Максимальные значения средней энергии и температуры электронов составляли величины 35,98 эВ и 417 368 °К соответственно для разряда в смеси воздуха–Al–Cu = 13300:100:100 Па. Мощности потери разряда на упругие и неупругие процессы столкновений электронов с составляющими парогазовых смесей имеют подобную закономерность. Они большие по значениям для приведенных напряженностей электрического поля, которые были в начале зажигания разряда, и имеют большие значения для неупругих процессов столкновений электронов с составляющими парогазовых смесей. Максимальное значение ($0,1266 \times 10^{-11}$ эВ м³/с) наблюдается тоже для смеси воздуха–Al–Cu = 13300:100:100 Па. Характерны также повышенные значения констант скоростей возбуждения спектральных линий как атомов алюминия, так и атомов меди в момент времени от начала зажигания разряда (30 нс) по сравнению с моментом времени 220 нс для всех парогазовых смесей. Значения их находятся в пределах $0,1397\text{E-}16\text{--}0,9967\text{E-}12$ м³/с. В связи с тем что в смеси воздух–Al–Cu = 13300:100:100 Па наблюдаются большие значения констант скоростей возбуждения спектральных линий как атомов алюминия, так и атомов меди, что обеспечивает большую их

интенсивность в разряде, рекомендуется такую смесь использовать для диагностики и напыления соответствующих пленок.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабич, Л.П., Лойко, Т.В., Цукерман, В.А., Высоковольтный наносекундный разряд в плотных газах при больших перенапряжениях, развивающийся в режиме убегания электронов, *Успехи физических наук*, 1990, т. 160, № 7, с. 49. doi: 10.3367/UFNr.0160.199007b.0049.
2. Shuaibov, A.K., Minya, A.Y., Gomoki, Z.T., Hrytsak, R.V., et al., Spectroscopic Study of the Decomposition of a Chalcopirite Molecule in a Overstressed Nanosecond Discharge on a Mixture of Nitrogen with CuInSe_2 Vapor Compound, *J. Phys. Chem. Res.*, 2019, vol. 1, no. 2, p. 1.
3. Shuaibov, A.K., Minya, A.Y., Gomoki, Z.T., Malinina, A.A., et al., Plazma Reactor generating synchronous Flows of bactericidal UV Radiation and Nanostructures of Zinc, Coper, Iron Oxides and Chalcopyrite, *HSOA J. of Biotech Research & Biochemistry*, 2020, vol. 3, no. 1, p. 1.
4. Shuaibov, A.K., Minya, A., Malinina, Malinin, A., et al., Synthesis of aluminum oxide nanoparticles in overstressed nanosecond discharge plasma with the ectonic sputtering mechanism of aluminum electrodes, *Highlights in BioScience*, 2020, vol. 3, p. 20211. doi: 10.36462/H.BioSci.20211.
5. Белоплов, Д.В., Тарасенко, В.Ф., Ломаев, М.И., Люминисценция атомов и ионов алюминия при импульсно-периодическом наносекундном разряде, инициируемом убегающими электронами в азоте, *Оптика атмосферы и океана*, 2016, т. 29, № 2, с. 96. doi: 10.15372/AOO20160202
6. Dadras, S., Tovkamany, M.J., and Subbaghzen, J., Characterization and comparison of iron and aluminium laser ablation with of induced plasma, *J. Phys. D Apple Phys.*, 2008, vol. 41, p. 225202.
7. Белоплов, Д.В., Тригуб, М.В., Тарасенко, В.Ф., Евтушенко, Г.С., др., Визуализация газодинамических процессов при импульсно-периодическом разряде, инициируемом убегающими электронами в воздухе атмосферного давления с помощью лазерного монитора, *Оптика атмосферы и океана*, 2016, т. 29, № 2, с. 157. doi: 10.15372/AOO20160213
8. Тренькин, А.А., Алмазов, К.И., Белоногов, А.Н., Боровков, В.В., и др., Динамика начальной фазы искрового и диффузного разрядов в воздухе в промежутке острие-плоскость при различных параметрах острейного электрода, *Журнал технической физики*, 2019, т. 89, № 4, с. 512. doi: 10.21883/JTF.2019.04.47305.309-18
9. Белоплов, Д.В., Ломаев, М.И., Сорокин, Д.А., Тарасенко, В.Ф., Стимеры при субнаносекундном

- пробое аргона и азота в неоднородном электрическом поле при обеих полярностях, *Журнал технической физики*, 2018, т. 88, № 6, с. 819. doi: 10.21883/JTF.2018.06.46032.2465
10. Beloplotov, D.V., Lomaev, V.I., Sorokin, D.A., Tarasenko, V.F., Blue and green jets in laboratory discharges initiated by runaway electrons, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2015, vol. 652, p. 012012. doi: 10.1088/1742-6596/652/1/012012
 11. Lomaev, M., Beloplotov, D., Sorokin, D., Tarasenko, V., *The radiative properties of plasma of pulse-periodic discharge initiated with runaway electrons*, 32nd ICPI, Jasi, Romania, July 26–31, 2015, 4 p.
 12. Костыря, И.Д., Тарасенко, В.Ф., Рыбка, Д.В., Особенности регистрации убегающих электронов при пробое воздуха атмосферного давления импульсами напряжения с фронтом 0,5 мкс, *Известия высших учебных заведений. Физика*, 2014, т. 57, № 12/2, с. 220.
 13. Костыря, Д.Г., Марциновский, А.М., Орлов, К.Е., Автоэмиссия катода как возможный фактор перехода стримерного канала в искровой, *Письма в ЖТФ*, 2009, т. 35, № 20, с. 34.
 14. Laux, C.O., Spence, T.G., Kruger, C.H., and Zave, R.N., Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2003, vol. 12, p. 125. doi: 10.1088/0963-0252/12/2/301
 15. Кудрявый, В.Г., Получение нанодисперсных оксидов и функциональных материалов в плазме импульсного высоковольтного разряда, *Вестник дальневосточного отделения РАН*, 2009, № 2, с. 53.
 16. Vincent, A., Vons, Lous, C.P. M., de Smet, David, Munao et al., Silicon nanoparticles produced by spark discharge, *J. Nanopart. Res.*, 2011, vol. 13, p. 4867. doi: 10.1007/s11051-011-0466-0
 17. Lopez-Garcia, J., Placidi, M., Fontane, X., Izquierdo-Roca, V., et al., CuIn_{1-x}Al_xSe₂ thin film solar cells with depth gradient compositions prepared by selenization of evaporated metallic evaporated precursors, *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, 2015, vol. 132, p. 245.
 18. Shuaibov, A.K., Minya, A.I., Malinina, A.A., Gritsak, R.V., et al., Characteristics of the nanosecond overvoltage discharge between CuInSe₂ chalcopyrite electrodes in oxygen – free gas media, *Ukr. J. Phys.*, 2020, vol. 65, no. 5, p. 400. doi: https://doi.org/10.15407/ujpe65.5.400
 19. Tarasenko, V.F., *Runaway electrons preionized diffuse discharge*, New York: Nova Science Publishers Inc., 2014. 578 p.
 20. Шуайбов, О.К., Малініна, А.О., Малінін, О.М., *Нові газорозрядні методи одержання селективного ультрафіолетового і видимого випромінювання та синтезу наноструктур оксидів перехідних металів. Монографія*. Ужгород: Видавництво УжНУ «Говерла», 2019.
 21. Shuaibov, Alexander K., Minya, Alexander Y., Hrytsak, Roksolana V., Malinina, Antonina A., et al., Characteristics of an Overstressed Discharge of Nanosecond Duration between Electrodes of Chalcopyrite in High Pressure Nitrogen, *Advances in Nanoscience and Nanotechnology*, 2020, vol. 4, no. 1, p. 1. doi: doi.org/10.33140/ANN.04.01.01
 22. Стриганов, А.Р., Свентицкий, Н.С., *Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизированных атомов*, М.: Атомиздат, 1966. 899 с.
 23. *NIST Atomic Spectra Database Lines Form*, https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
 24. Пирс, Р., Гейдон, А., *Оттождествление молекулярных спектров*. М.: Из-во ИЛ, 1949. 248 с.
 25. Кортов, В.С., Ермаков, А.Е., Зацепин, А.Ф., Уайт, М.А., и др., Особенности люминесцентных свойств наноструктурированного оксида алюминия, *Физика твердого тела*, 2008, т. 50, № 5, с. 916.
 26. Гасенкова, И.В., Мухуров, Н.И., Вахиох, Я.М., Оптические свойства подложек анодированного алюминия как основы пороговых детекторов, *Доклады БГУИР*, 2016, № 2, с. 114.
 27. Качер, И.Э., Шуайбов, А.К., Риган, М.Ю., Дашенко, А.И., Оптическая диагностика лазерного испарения поликристаллического соединения CuInS₂, *Теплофизика высоких температур*, 2002, т. 40, № 6, с. 880.
 28. Van der Horst, R.M., Verreycken, T., Veldhuizen, E.M. van and Bruggerman, P.J., Time-resolved optical emission spectroscopy of nanosecond pulsed discharges in atmospheric-pressure N₂ and N₂/H₂O mixtures, *J. Phys.D: Appl. Phys.*, 2012, vol. 45, p. 345201. doi: https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/34/345201
 29. Новиков, Г.Ф., Гапанович, М.В., Солнечные преобразователи третьего поколения на основе Cu-In-Ga-(S,Se), *Успехи физических наук*, 2017, т. 187, № 2, с. 173.
 30. Mesyat, G.A., Ecton or electron avalanche from metal, *Usp. Fizich. Nauk*, 1995, vol. 38, p. 567. doi:http://dx.doi.org/10.1070/PU1995v038n06ABEH00089
 31. Levko, Dmitry, and Raja, Laxminarayan, L., Early stage time evolution of a dense nanosecond microdischarge use in fast switching applications, *Phys. Plasmas*, 2016, vol. 22, 123518. doi: https://doi.org/10.1063/1.4939022
 32. Gomonai, A.N., Radiative Decay np² autoionization States under dielectronic Recombination of the Zn⁺ and Cd⁺ Ions, *J. Appl. Spectrosc.*, 2015, vol. 82, no. 1, p. 17.
 33. Shyker, R., Binur, Y., and Szoke, A., Studies of afterglows in noble-gas mixtures. A model for energy transfer in He/Xe, *Phys. Rev.A.*, 1975, vol. 12, no. 2, p. 512. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevA.12.515
 34. Биберман, Л.М., Воробьев, В.С., Якубов., И.Т., *Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы*, М.: Наука, 1982, 375 с.

35. Strelkov, L.F., and Yankovskii, A.A., Variation of Spectral – Line intensity during spark Discharge, *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*, 1973, vol. 19, no. 4, p. 605.
36. Новиков, Г.Ф., Гапанович, М.В., Солнечные преобразователи третьего поколения на основе Cu-In-Ga-(S,Se), *Успехи физических наук*, 2017, т. 187, № 2, с. 173. doi: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.06.037827>
37. Миня, О.Й., Красилицец, В.М., Шуаїбов, О.К., Шевера, І.В., и др., Спектри пропускання тонких наноструктурованих плівок на основі міді, алюмінію та халькопіриту, отримані імпульсним газорозрядним методом. *Uzhhorod University Scientific Herald Series Physics*, 2019, № 46, p. 84. doi: <https://doi.org/10.24144/2415-8038.2019.46.84-91>
38. *BOLSIG+software*. <https://nl.lxcat.net/solvers/BOLSIG+/>.
39. Шимон, Л.Л., Вплив автоіонізаційних станів на заселення енергетичних рівнів атомів підгрупи алюмінію. *Науковий Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*, 2007, т. 20, с. 55. doi: <https://doi.org/10.24144/2415-8038.2007.20.55-61>

Summary

The characteristics and parameters of an overstressed high-current discharge with a duration of 100–150 ns in air, which was ignited between an aluminum electrode and a chalcopyrite electrode (CuInSe₂), are presented. The air pressure was 13.3 and 101.3 kPa. In the process of microexplosions of inhomogeneities on the working surfaces of electrodes in a strong electric field, aluminum

vapors and chalcopyrite vapors were introduced into the interelectrode gap, which creates the prerequisites for the synthesis of thin films based on quaternary chalcopyrite – CuAlInSe₂. The films synthesized from the products of electrode destruction were deposited on a quartz plate at a distance of 2–3 cm from the center of the discharge gap. The current and voltage pulses across the discharge gap of $d = 1$ mm, as well as the pulse energy input into the discharge, were investigated. The plasma emission spectra were studied, which made it possible to establish the main decay products of the chalcopyrite molecule and the energy states of atoms and singly charged ions of aluminum, copper and indium, which are formed in the discharge. The reference spectral lines of atoms and ions of aluminum, copper, and indium were established, which can be used to control the process of deposition of thin films of quaternary chalcopyrite. Thin films were synthesized from the degradation products of chalcopyrite molecules and aluminum vapors, which may have the composition of the quaternary chalcopyrite CuAlInSe₂; the transmission spectra of the synthesized films in the spectral range of 200–800 nm were studied. By the method of numerical simulation of the plasma parameters of an overstressed nanosecond discharge based on aluminum and chalcopyrite vapors in air by solving the Boltzmann kinetic equation for the electron energy distribution function, the temperature and density of electrons, the specific power losses of the discharge for the main electronic processes and their rate constants depending on the value parameter E/N for plasma of vapor-gas mixtures based on air, aluminum vapor and ternary chalcopyrite were modulated.

Keywords: overstressed nanosecond discharge, chalcopyrite, aluminum, air, plasma parameters