

УДК 537.52:621.327
 PACS 52-25,52.80 Yr
 DOI 10.24144/2415-8038.2019.46.84-91

О. Й. Миня¹, В. М. Красилицець², О. К. Шуаїбов¹, І. В. Шевера¹,
 З. Т. Гомокі¹, М. М. Чаварга¹, А. М. Соломон², В. І. Мікла¹

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54, Україна,
 e-mail: oleksandr_minya@ukr.net

²Інститут електронної фізики НАН України, 88017, Ужгород, вул. Університетська, 21, Україна,
 e-mail: kvn7@i.ua

Спектри пропускання тонких наноструктурованих плівок на основі міді, алюмінію та халькопіриту, отримані імпульсним газорозрядним способом

Наведено методику і техніку дослідження тонких плівок на основі наноструктур оксидів міді, алюмінію та халькопіриту (CuInSe_2), які були синтезовані в повітрі та інертних газах шляхом внесення парів електродів в плазму перенапруженого наносекундного розряду з ектонним механізмом розпорощення неоднорідностей на поверхні електродів у сильному електричному полі. Спектри пропускання досліджувались в діапазоні довжин хвиль 200–800 нм. Встановлено, що синтезовані імпульсним газорозрядним методом плівки міді, перспективні для використання в якості прозорих електродів, плівки халькопіриту характеризуються сильним поглинанням в діапазоні спектру 200–800 нм, що перспективно для їх застосувань в фотовольтаїці.

Ключові слова: спектри пропускання, наноструктури міді, наноструктури оксидів міді та алюмінію, наноструктури халькопіриту, повітря, аргон.

Вступ

На даний час сполуки $\text{CuIn}(\text{Sb})\text{S}_2(\text{Se}_2)$, які відносяться до класу халькопіритів, є перспективними для використання в сонячних батареях. Це зумовлено великими коефіцієнтами поглинання в широкій області довжин хвиль та високою світловою стійкістю відповідних покриттів [1].

Лазерне напилення плівок халькопіриту дозволяє одержувати відповідні тонкі плівки халькопіритів стехіометричного складу, проте вихід таких покриттів за площею є невеликим, а процес їх напилення є досить коштовним із-за використання вартісної лазерної і вакуумної техніки. Тому важливим на даний час є використання більш простих газорозрядних технологій синтезу тонких плівок халькопіритів для використання в фотовольтаїчних перетворювачах.

В працях [2, 3] з використанням пе-

ренапруженого наносекундного розряду, наведено результати дослідження характеристик і параметрів плазми халькопіритів у повітрі атмосферного тиску, що формувалась при розпиленні електродів з полікристалічного халькопіриту CuInSe_2 , CuSbSe_2 . Деякі оптичні характеристики наноструктур оксидів перехідних металів, які були синтезовані подібним чином, представлені в [4, 5]. Попередні результати дослідження випромінювання плазми халькопіритів в аргоні чи азоті показали, що вона є джерелом бактерицидного випромінювання атомів і однозарядних іонів міді в спектральному інтервалі 200–230 нм [6] і може використовуватись в біомедицинській інженерії як джерело кластерів і наночистинок халькопіриту [7]. Проте відсутність даних про оптичні характеристики синтезованих плівок на основі розпорощених електродів з халькопіриту (CuInSe_2) в плазмі перенапруженого наносекундного

розряду стримують подібні застосування.

В даній статті приводяться результати дослідження спектрів поглинання плівок на основі сполуки CuInSe_2 , які були синтезовані на поверхні твердого діелектрика (скло, кварц) в аргоні і повітрі при різних тисках з використанням плазми перенапруженого наносекундного розряду.

Методика, техніка і умови експерименту

Загальний вигляд камери для отримання плівок на основі міді, алюмінію та халькопіритів за допомогою наносекундного розряду представлено на рис. 1.

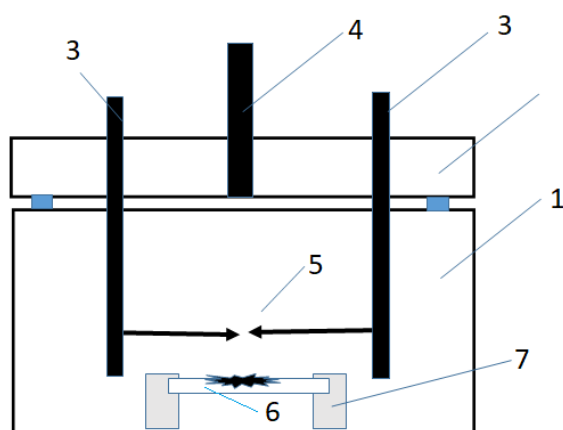


Рис. 1: Поперечний переріз камери для отримання плівок на основі міді, алюмінію та халькопіритів: 1 – електророзрядна камера з оргскла, 2 – верхній фланець, 3 – герметичні металеві вводи, 4 – штуцер для під'єднання до вакуумно-газозмішувальної системи, 5 – електроди з металу або халькопіриту CuInSe_2 , 6 – скляна пластина з розпорошеним матеріалом електродів, 7 – система кріплення пластини.

Електророзрядна камера (1) виготовлена з суцільного органічного скла діаметром 180 мм та товщиною 75 мм, робочий об'єм камери складає біля 3 л. Діелектричний фланець (2) герметично з'єднаний з камерою, на якому фіксувалися два герметичні металеві електричні вводи (3), штуцер для під'єднання до вакуумно-газозмішувальної системи (4). Камера розрахована на робочий діапазон тисків від 10 – 3 Торр до 2 – 3 Атм. Діа-

метр електродів (5) з металу або халькопіриту CuInSe_2 складав 5 мм, а радіус заокруглення був 3 мм, що кріпилися до металевих вводів (4), а міжелектродну відстань можливо змінювати в межах 1 – 5 мм. Експерименти проведені при міжелектродній віддалі – 1 мм. При цих умовах розрядний проміжок був перенапруженим, тому в сильному електричному полі відбувалися мікроривування неоднорідності поверхні електродів, які і були основним джерелом матеріалу електродів у розрядному проміжку (ектонний механізм розпорошення електродів [8]). Розпорошений матеріал електродів осідав на скляній або кварцовій пластині (6), що фіксувалася за допомогою системи кріплення (7). Відстань між розрядом та пластиною складала 10 – 30 мм, діаметр отриманих плівок в діапазоні 10 – 15 мм. Плівки напорошувалися на підкладки з скла і мали товщину 200 – 300 нм при тисках аргону чи повітря – 101 кПа. Експерименти проводилися з наступними комбінаціями матеріалів електродів: Cu-Cu , Al-Al , $\text{CuInSe}_2 - \text{Al}$, $\text{CuInSe}_2 - \text{CuInSe}_2$ при різних тисках та складах газового середовища. Час отримання плівок складав 3 – 6 годин для кожного зразку.

Запалювання наносекундного розряду відбувалось за допомогою біполярного висковольтного модулятора імпульсів напруги з загальною тривалістю 50 – 150 нс і амплітудою додатних і від'ємних складових 40 – 60 кВ. Частота повторення імпульсів напруги складала 100 Гц. Осцилограми імпульсів напруги на розрядному проміжку і осцилограми імпульсів струму реєструвалися за допомогою широкосмугового ємнісного дільника напруги, поясу Роговського та широкосмугового осцилографа 6ЛОР-04. Імпульсна потужність розряду являла собою графічний добуток осцилограм напруги і струму розряду. Графічне інтегрування імпульсної потужності за часом дозволило визначити енергію одного розрядного імпульсу, яка вносились в плазму. Перенапружений наносекундний розряд між електродами з халькопіриту запалювався в формі сфери, яка на світлинах була просторово-однорідною. При атмосферних тисках газів і використовуваних робочих напругах ефективність генерації вті-

каючих електронів невелика, тому найбільш імовірним механізмом передіонізації розрядного проміжку є рентгенівське випромінювання.

Основна частина електричної імпульсної потужності розряду вносилась в плазму в перші 100–150 нс. Максимальна імпульсна електрична потужність розряду в суміші «аргон – пари CuInSe_2 » досягала при $p(\text{Ar}) = 202$ кПа і складала 10,5 МВт, а при атмосферному тиску аргону вона зменшувалась приблизно в два рази. Енергетичний внесок в плазму за один імпульс в сумішах на основі аргону при $p(\text{Ar}) = 101$ кПа був рівним

400 мДж, а при $p(\text{Ar}) = 202$ кПа він збільшувався до 440 мДж.

Опис установки з дослідження спектрів пропускання зразків. Виміри спектрів пропускання зразків та спектральної чутливості установки проводилися на спектральному комплексі КСВУ–23 на базі монохроматора МДР–23 при кімнатній температурі в діапазоні довжин хвиль 200–800 нм. Методика досліджень спектрів пропускання плівок більш повно наведена в працях [9, 10].

Оптична система установки зображена на рис. 2.

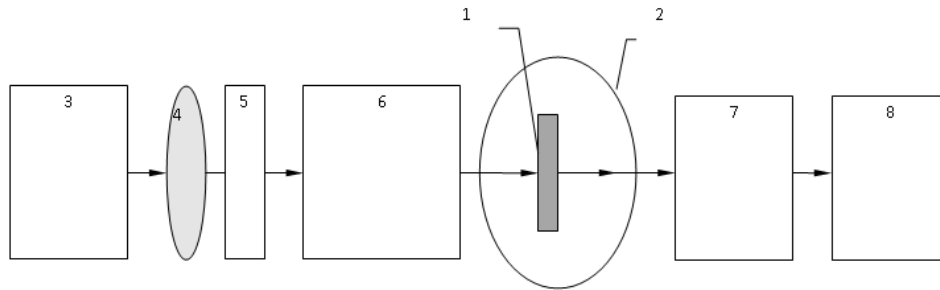


Рис. 2: Оптична система установки при дослідженні спектрів пропускання плівок: 1 – зразок; 2 – вимірювальна камера; 3 – комбіноване джерело світла, 4 – конденсор; 5 – світлофільтри; 6 – монохроматор МДР–23; 7 – фотоелектронний помножувач; 8 – система реєстрації випромінювання.

Комбіноване джерело світла (3) дає можливість зручної зміни лампи розжарювання на дейтерієву лампу ДДС-30 при переході вимірів із видимої в УФ область спектру. Випромінювання ламп збирається кварцовим конденсором (4) і фокусується на вхідну щілину монохроматора МДР-23 (6). Монохроматичне світло падає на зразок (1), закріплений на кристалотримачі у вимірювальній камері (2). Інтенсивність пропущеного зразком світла визначається фотоелектронним помножувачем (ФЕП) (7) за допомогою системи реєстрації (8). В якості приймача випромінювання використовувався ФЕП типу ФЭУ–100. Реєстрація експериментальних даних на виході ФЕП забезпечувалася використанням, спеціально розробленої, програми яка задавала необхідну кількість рахунку фотонів в кожній точці заданого спектрального діапазону та крок сканування спектра, початкове та кінцеве значення довжини хви-

лі. Крім того, дана програма дозволяє керувати кроковим двигуном монохроматора.

Результати та їх обговорення

В праці [11], де досліджувались характеристики і параметри плазми на основі халькопіритів в перенапруженому наносекундному розряді у повітрі ($p = 101$ кПа) було встановлено, що співвідношення компонент плазми (міді та індію) повторює співвідношення концентрацій цих хімічних елементів в полікристалічних електродах. Цей факт послужив основою для допущення того, що в подібному експерименті в середовищі на основі аргону також можливим є синтез плівки халькопіриту з стехіометричним складом близьким до складу матеріалу електродів.

На рис. 3, 4 представлено типові спектри пропускання зразків плівок на скляних чи кварцових пластинах товщиною 1,4

мм в області 200–500 нм (дейтерієва лампа) та в області 350–800 нм (лампа розжарювання), відповідно. Газове середовище – повітря та аргон при тисках 13,3 і 101 кПа для всіх матеріалів електродів. На скляних пластинах спектри пропускання починають реєструвати при довжинах хвилі λ більших за 300 нм. Найбільше пропускання одержано для плівок на основі міді при розпилення в аргоні, а після трохи меншим є пропускання мідних плівок розпилених в повітрі. Найбільш імовірно що це наноструктуровані плівки міді, оксиду міді та можливо комплексні плівки, які є поєднанням останніх з розпоросеним матеріалом скляної підкладки (кремній чи оксид кремнію в комплексі з Cu, CuO). Збільшити пропускання плівок міді можливо після їх відпалу при температурах 500–600°C. Ще меншим пропусканням характеризувались плівки на основі алюмінію та халькопіриту. Сильне поглинання світла плівками халькопіриту в широкій області довжин хвиль (200–800 нм) вказує на те, що при напыленні плівок халькопіриту газорозрядним методом вони повторюють стехіометрію халькопіритових електродів. Це робить їх перспективними для використання в сонячних батареях та інших фотовольтаїчних пристроях.

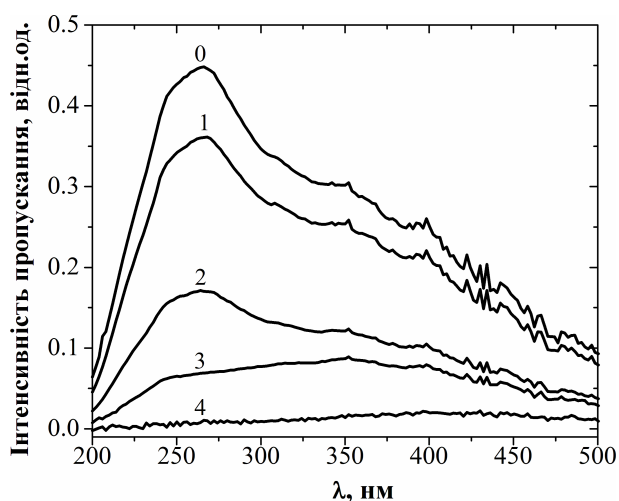


Рис. 3: Спектри пропускання випромінювання дейтерієвої лампи зразками плівок халькопіриту, які були синтезовані при різних тисках газового середовища: 0 – без зразка; 1 – чисте скло; 2 – електроди з CuInSe₂ при $p(\text{Ar}) = 13,3$ кПа; 3 – CuInSe₂ при $p(\text{Ar}) = 101$ кПа; 4 – електроди з CuInSe₂ при $p(\text{повітря}) = 101$ кПа.

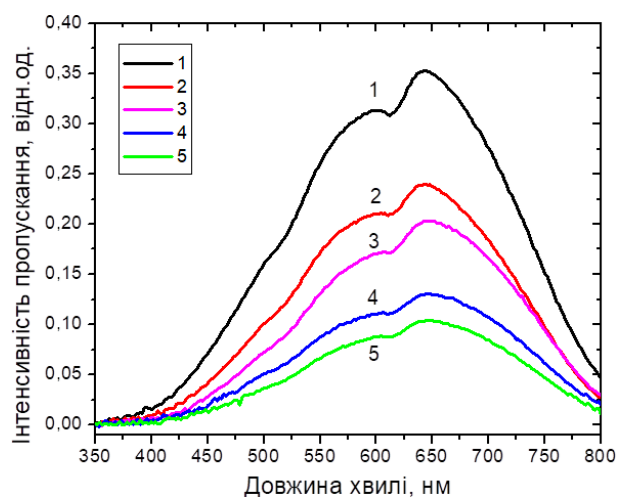


Рис. 4: Спектри пропускання зразків на скляних пластинах в області 350–800 нм (лампа розжарювання): 1 – чисте скло, 2 – Cu в Ar при тиску в 101 кПа, 3 – Cu, 4 – Al, 5 – CuInSe₂. Криві 3–5 отримані для зразків з відповідними матеріалами електродів отриманих в повітрі при тиску 101 кПа.

Пропускання плівок халькопіриту, в порівнянні з пропусканням підкладки, зменшувалось близько в 2–3 рази і при синтезі плівки в аргоні при тиску $p(\text{Ar}) = 101$ кПа було мінімальним. Форми спектрів пропускання плівок халькопіриту при $p(\text{Ar}) = 13,3$ та 101 кПа були однаковими.

Для точного визначення складу плівок необхідно проведення їх дослідження методами рентгеноструктурного аналізу і електронної спектроскопії.

При заміні дейтерієвої лампи на теплову, спектри пропускання цих плівок халькопіриту (рис. 4) були досліджені в спектральному діапазоні 400–800 нм. Але і у даному випадку основні особливості спектрів пропускання плівок халькопіриту при різних тисках аргону і атмосферному тиску повітря залишались незмінними.

Висновки

Таким чином, виявлено що синтезовані газорозрядним імпульсним методом плівки на основі міді є досить прозорими в ближній УФ і видимій областях спектру, де вони можуть використовуватись в якості прозорих

електродів, а плівки халькопіриту, навпаки, спективно для застосувань в фотовольтаї-характеризуються сильним поглинанням в чних пристроях. спектральній області 200–800 нм, що пер-

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Г.Ф. Новиков, М.В. Гапанович Солнечные преобразователи третьего поколения на основе Cu-In-Ga-(S-Se) // Успехи физических наук. 2017. Т.187, №2. С.173–191.
- [2] A.K. Shuaibov, G.E. Laslov, A.I. Minya, and Z.T. Gomoki Characteristics and Parameters of Nanosecond Air Discharge Plasma between Chalcopyrite Electrodes // Technical Physics Letters. 2014. Vol.40, №.11. P.963–965.
- [3] A.K. Shuaibov, G.E. Laslov, and Ya.Ya. Kozak Emission Characteristics of the Catode Region of Nanosecond Discharge in Atmospheric Pressure Air // Optics and Spectroscopy. 2014. Vol.116, №.4. P.552–556.
- [4] Alekander Shuaibov, Alekander Minya, Antonina Malinina, Alekander Malinin, Roman Golomd, Igor Shevera, Zoltan Gomoki and Vladislav Danilo Synthesis of nanostuctured transition metal oxides by a nanosecond discharge in air wich assistance of the deposition process by plasma UV-radiation // Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. 9(2018) 035018 (7 pp).
- [5] О.К. Шуаїбов, А.О. Малініна, О.М. Малінін Нові газорозрядні методи одержання селективного ультрафіолетового і видимого випромінювання та синтезу наноструктур оксидів перехідних металів. Монографія. Ужгород. Видавництво УжНУ «Говерла», 2019. 188 с. ISBN 978-617-7333-80-6.
- [6] R.V. Hrytsak, A.O. Malinina, O.J. Minya, O.K. Shuaibov, S.Y. Neymet, Characteristics of Overstressed Nanosecond Discharge between Electrodes from Chalcopirite in Argon of Atmospheric Pressure, in Abstracts of XIX International Young Scientists Conference on Applied Physics, Taras Shevchenko National University, Kyiv, Ukraine, May 21-25,2019, p.37–38.
- [7] А.О. Малініна, Р.В. Грицак, О.К. Шуаїбов, О.Й. Миня, О.М. Малінін Імпульсно-періодичне джерело синхронізованих потоків бактерицидного УФ випромінювання та кластерів і наночастинок халькопіритів (CuInSe₂) //Матеріали восьмої міжнародної конференції «Медична фізика – сучасний стан, проблеми, шляхи розвитку. Новітні технології».26-27 вересня 2019 р. м. Київ, Україна. С.216–219. ISBN 978-617-7288-99-1.
- [8] G. A. Mesyats Ecton – Electron Avalanche from metal // Usp. Fizich. Nauk. 1995. Vol.165, N 6. P.601–626.
- [9] П.С. Данилюк, К.П. Попович, П.П. Пуга, А.И. Гомонай, Н.В. Примак, В.Н. Красилицец, И.И. Турок, Г.Д. Пуга, В.М. Ризак. Спектры оптического поглощения и уровни энергии ионов Er³⁺ в стеклообразной матрице тетрабората лития. // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т. 117, №5. – С. 783–788.
- [10] Holovey V.M., Popovych K.P., Prymak M. V., Birov M.M., Krasilinets V.M., Sidey V.I. X-ray induced optical absorption in Li₂B₄O₇ and Li₂B₄O₇:Cu single crystals and glasses. // Physica B. – 2014. – V. 450. – P. 34–38.

- [11] Alexander K Shuaibov, Alexander Y Minya, Mikaylo P Chuchman, Antonina A Malinina, Alexander N Malinin, T Zoltan Gomoki and Yanosh Ch Kolozvari, Optical Characteristics of overstressed nanosecond discharge in atmospheric pressure air between Chalcopyrite electrodes, Plasma Research Express 1 015003 (10 pp) (2018).

Стаття надійшла до редакції 08.11.2019

А. И. Миня¹, В. Н. Красилицец², А. К. Шуаибов¹, И. В. Шевера¹,
З. Т. Гомоки¹, Н. Н. Чаварга¹, А. М. Соломон², В. И. Микла¹

¹ГВУЗ «Ужгородский национальный университет», 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54, Украина,
e-mail: oleksandr_minya@ukr.net

²Институт электронной физики НАН Украины, 88017, Ужгород, ул. Университетская, 21, Украина,
e-mail: kvn7@i.ua

Спектры пропускания тонких наноструктурированных пленок на основе меди, алюминия и халькопирита, полученные импульсным газоразрядным способом

Приведена методика и техника исследования тонких пленок на основе наноструктур оксидов меди, алюминия и халькопирита (CuInSe_2), которые были синтезированы в воздухе и инертных газах путем внесения паров электродов в плазму перенапряженного наносекундного разряда с эктонным механизмом распыления неоднородностей на поверхности электродов в сильном электрическом поле. Спектры пропускания исследовались в диапазоне длин волн 200–800 нм. Установлено, что синтезированные импульсным газоразрядным методом пленки меди, перспективные для использования в качестве прозрачных электродов, пленки халькопирита характеризуются сильным поглощением в диапазоне спектра 200–800 нм, что перспективно для их приложений в фотовольтаике.

Ключевые слова: спектры пропускания, наноструктуры меди, наноструктуры оксидов меди и алюминия, наноструктуры халькопирита, воздух, аргон.

O. J. Minya¹, V. M. Krasilinets², O. K. Shuaibov¹, I. V. Shevera¹, Z. T. Homoki¹,
M. M. Chavarga¹, A. M. Solomon², V. I. Mikla¹

¹SU «Uzhhorod National University», 88000, Uzhhorod, Voshyna St., 54, Ukraine,
e-mail: oleksandr_minya@ukr.net

²Institute of Electron Physics, NAS of Ukraine, 88017, Uzhhorod, Universitetska St., 21, Ukraine,
e-mail: kvn7@i.ua

Transmission spectra of copper, aluminum and chalcopyrite – based thin nanostructured films prepared by gas discharge technique

Purpose. At present, alloys of $\text{CuIn(Sb)S}_2(\text{Se}_2)$ from chalcopyrite class are perspective materials for solar cells batteries. This is caused by their high absorption coefficient in a wide spectral region as well as high light resistivity of layer coverings. Laser sputtering permit (allow) to obtain stoichiometric thin films of chalcopyrite but the yield of large-area covering is low, and a process of their fabrication is expensive due to high cost of laser and vacuum technique used. Reasonable, exploiting of simpler gas-discharge techniques of chalcopyrite synthesis for photovoltaic solar cells converters is actual and important. At the same time, optical characteristics of chalcopyrite layers synthesized from over-constrained plasma are not considered. Results of optical absorption spectra for CuInSe_2 layers at glass (quartz) substrate, obtained at different gas ambient pressure of over-constrained nanosecond plasma discharge.

Methods. Methods and technique for thin films-based copper oxides, aluminum and chalcopyrite Nanostructures obtained in air and inert gases are considered in details for ecotone mechanism of sputtering are considered. For these samples optical transmit ion were investigated in 200 – 800 nm range.

Results. Transmission spectra for samples on glass substrates in 200 – 500 and 350 – 800nm, correspondingly, were obtained. Gas ambient – air and argon – at 1 atm pressure for all electrode materials. Layers were obtained by above-mentioned technique. We start to register transmission for wave-lengths above 300 nm. For copper-based films sputtered in argon observed maximal transmission. Probably this is nanostructured copper films. Minimal transmission is inherent for aluminum- and chalcopyrite films. The strong absorption of light by chalcopyrite films in the region of 200-800 nm indicates that when the films of chalcopyrite are sprayed with a gas-discharge method, they repeat the stoichiometry of the chalcopyrite electrodes.

Conclusions. Pulsed gas-discharge method for copper film preparation is vividly perspective for transparent electrodes applications. Films of chalcopyrite are characterized by strong absorption in the range of the spectrum of 200 – 800 nm, which is promising for their applications in photovoltaics.

Keywords: transmission spectra, copper nanostructures, copper and aluminum oxide nanostructures, chalcopyrite nanostructures, air, argon.

REFERENCES

- [1] Novikov G.F., Gapanovich M.V. (2017), «Third generation solar converters based on Cu-In-Ga- (S-Se)», Usp. Fizich. Nauk, V.187, №2, pp.173–191.
- [2] Shuaibov A.K., Laslov G.E., Minya A.I., Gomoki Z.T. (2014), «Characteristics and Parameters of Nanosecond Air Discharge Plasma between Chalcopyrite Electrodes», Technical Physics Letters, Vol.40, №11. pp.963–965.
- [3] Shuaibov Laslov G.E., Kozak Ya.Ya. (2014) «Emission Characteristics of the Cathode Region of Nanosecond Discharge in Atmospheric Pressure Air», Optics and Spectroscopy, Vol.116, №.4. pp.552–556.

- [4] Shuaibov A.K., Minya A.I., Malinina A.A., Malinin A.N., Golomb R.V., Shevera I.V., Gomoki Z.T., Danilo V.V. (2018), «Synthesis of nanostructured transition metal oxides by a nanosecond discharge in air with assistance of the deposition process by plasma UV-radiation», *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 9, 035018 (7 pp).
- [5] Shuaibov A.K., Malinina A.A., Malinin A.N. (2019), «New gas-discharge methods for obtaining selective ultraviolet and visible radiation and synthesis of nanostructures of transition metal oxides», *Print UzhNU «Goverla»*, 188 p., ISBN 978-617-7333-80-6.
- [6] Puga P.P., Puga G.D., Popovych K.P., Kelman V.A., Krasilinets V.M., Turok I.I., Prymak N.V., Danyluk P.S., (2012), «Optical absorption and X-ray luminescence of glassy lithium tetraborate activated with terbium oxide», *Physics and Chemistry of Glass*, V. 38, №2, pp. 190-195.
- [7] Danyluk P.S., Popovych K.P., Puga P.P., Gomonaj A.I., Prymak M. V., Krasilinets V.M., Turok I.I., Puga G.D., Ryzak V.M., (2014), «Optical absorption spectra and energy levels of Er³⁺ ions in a glassy matrix of lithium tetraborate», *Optics and spectroscopy*, V.117, №5, pp. 783–788.
- [8] Holovey V.M., Popovych K.P., Prymak M. V., Birov M.M., Krasilinets V.M., Sidey V.I. X-ray induced optical absorption in Li₂B₄O₇ and Li₂B₄O₇: Cu single crystals and glasses, (2014), *Physica B*, V.450, pp. 34–38.

©ДВНЗ «Ужгородський національний університет»