

Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.55/.59, 546.05

Научная специальность ВАК -1.4.1. Неорганическая химия; 1.4.4. Физическая химия
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13020>

Исследование влияния стехиометрии порошков $(Ag_xCu_{1-x})_{0.7}GaSe_2$ на их фазовый состав, структуру и времена жизни фотогенерированных носителей тока

В. В. Ракитин^{1,✉}, М. В. Гапанович^{1,2,3}, Е. В. Рабенок¹, Д. Р. Калимуллина², Д. С. Луценко^{1,2}, И. Д. Кулеметьев², Е. Н. Кольцов^{1,3}, А. В. Станчик⁴, В. Ф. Гременок⁴

¹ФГБУН ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, проспект академика Семёнова, 1, Черноголовка, г. о. Черноголовка, Московская обл. 142432, Российская Федерация

²ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», Ленинские горы, 1, Москва 119991, Российская Федерация

³ФГАОУ ВО «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», Институтский переулок, 9, Долгопрудный, Московская обл. 141701, Российская Федерация

⁴ГО «НПЦ НАН Беларусь по материаловедению», ул. Петруся Бровки, 19, Минск 220072, Республика Беларусь

Аннотация

Цель статьи: В данной работе серия порошков $(Ag_xCu_{1-x})_{0.7}GaSe_2$ ($0 \leq x \leq 1$) была получена методом твердофазного синтеза из предварительно синтезированных тройных систем $Cu_{0.7}GaSe_2$ и $Ag_{0.7}GaSe_2$.

Экспериментальная часть: Комбинацией методов рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что область твердых растворов в данной системе узкая и лежит в диапазоне при $0.8 \leq x < 1$.

Выходы: Исследование спектров низкотемпературной люминесценции и спадов микроволновой фотопроводимости показало, что для однофазных образцов характерно увеличение времен жизни фотогенерированных носителей тока, что, по-видимому, обусловлено заменой глубоких ловушек для носителей заряда, таких как вакансии селена V_{Se} , более мелкими катионными вакансиями меди V_{Cu} и ассоциатами $V_{Se}-V_{Cu}$.

Ключевые слова: порошки халькопиритов, четверные соединения меди, фотоактивные катоды, генерация водорода

Источники финансирования: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (Соглашение №24-43-10003) и БРФФИ (грант № Т23РНФМ-029) с использованием УНУ «Установка для измерения времен жизни фотогенерированных носителей тока методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц» и оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Благодарности: Авторы благодарят к. х. н. Д. В. Корчагина и к. ф.-м. н. Г. Ф. Шилова за предоставление рентгенограмм; к. ф.-м. н. Д. М. Седловец за предоставление спектров КР.

Для цитирования: Ракитин В. В., Гапанович М. В., Рабенок Е. В., Калимуллина Д. Р., Луценко Д. С., Кулеметьев И. Д., Кольцов Е. Н., Станчик А. В., Гременок В. Ф. Исследование влияния стехиометрии порошков $(Ag_xCu_{1-x})_{0.7}GaSe_2$ на их фазовый состав, структуру и времена жизни фотогенерированных носителей тока. Конденсированные среды и межфазные границы. 2025;27(3): 441–453. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13020>

For citation: Rakitin V. V., Gapanovich M. V., Rabenok E. V., Kalimullina D. R., Lutsenko D. S., Kulemetev I. D., Koltsov E. N., Stanchik A. V., Gremenok V. F. Research on the influence of the powder stoichiometry of $(Ag_xCu_{1-x})_{0.7}GaSe_2$ on the phase composition, structure, and lifetime of photogenerated charge carriers. Condensed Matter and Interphases. 2025;27(3): 441–453. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13020>

✉ Ракитин Владимир Валерьевич, e-mail: domi-tyan@yandex.ru

© Ракитин В. В., Гапанович М. В., Рабенок Е. В., Калимуллина Д. Р., Луценко Д. С., Кулеметьев И. Д., Кольцов Е. Н., Станчик А. В., Гременок В. Ф., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В последнее время возникает большой интерес к фотоэлектрохимическим ячейкам, которые используются в качестве источников получения топлива. Известно, что под действием света разложение молекулы воды на водород и кислород может происходить как на фотоактивных анодах, так и на катодах [1]. При этом использование последних представляется более оптимальным решением ввиду их существенно меньшей коррозии в фотоэлектрохимической ячейке. Наиболее эффективными для разложения воды являются фотоэлектроды на основе соединений типа III – V, однако они очень дорогие и сложные в производстве [2]. Также указано, что для соединений типа III–IV высокая эффективность наблюдается, если фотокатод основан на монокристаллическом образце, тогда как для поликристаллических материалов эффективность сильно снижается [3]. Чтобы реакция разложения воды в фотоэлектрохимической ячейке под действием света прошла полноценно, необходимо, чтобы фотокатод обладал оптимальной шириной запрещенной зоны (E_g) ~1.7 эВ, но не менее 1.23 эВ [1, 4]. Среди подходящих тонкопленочных (1–2 мкм) соединений группы I–III–VI со структурой халькопирита выделяются полупроводники на основе меди CuGaSe_2 ($E_g = 1.68$ эВ) и серебра AgGaSe_2 ($E_g = 1.8$ эВ) [5].

Возможность использования твердых растворов $\text{AgGaSe}_2 - \text{CuGaSe}_2$ для материалов фотокатода впервые была описана в работе [6]. Было установлено, что фотокатоды, в которых небольшое количество меди (~ 5 %) замещено на атомы серебра, способны производить больший фототок по сравнению с фотокатодами на основе CuGaSe_2 . Кроме того, деградация таких материалов не наступает в течение длительного времени, в отличие от фотокатодов на основе CIGS [6]. Возможность использования данных материалов для фотокатодов подтверждается и в работах [7, 8, 9]. Материалы обладают достаточно высокими плотностями фототока (18–27 mA/cm^2) при облучении светом АМ 1.5. При этом во время испытаний фотоэлектрохимической ячейки серьезных деградаций в катодной области не наблюдается. В анодной области идет восстановление полупроводника, ведущее к разрушению пленки. Для системы p -CIGS/ H_2SO_4 стоит отметить, что при смещении потенциала в отрицательную область идет увеличение объема выделяемого водорода (0.001 ml/cm^2 при –0.3 В и 0.009 ml/cm^2 при –0.6 В без освещения, и

0.1 ml/cm^2 при –0.3 В и 1.5 ml/cm^2 при –0.6 В при освещении). Во время работы идет частичная деградация поверхности пленки, но без существенного изменения химического состава [5]. При изучении вольтамперных характеристик системы были установлены напряжение холостого хода $V_{oc} = 0.663$ В, ток короткого замыкания $J_{sc} = 27.9 \text{ mA}/\text{cm}^2$, фактор заполнения $FF = 0.613$ и эффективность $\eta = 11.3\%$ [6].

При этом ряд вопросов остается до сих пор мало исследованным. В частности, известно, что для повышения эффективности солнечных батарей на основе CIGS необходимо использовать соединения с недостатком меди [10]. Кроме того, существенно повысить их эффективность позволяет легирование халькопиритов ионами щелочных металлов [11]. Однако применительно к фотокатодам этот вопрос детально не исследовался.

Таким образом, твердые растворы $\text{AgGaSe}_2 - \text{CuGaSe}_2$ со структурой халькопирита можно рассматривать в качестве более перспективных химических материалов для фотокатодов в реакциях разложения воды с целью получения водорода.

В частности, в работе [12] исследовалась эффективность реакции восстановления воды под действием солнечного света на фотокатодах на основе CuGaSe_2 с различной ориентацией монокристаллических пластин (321), (312) и (112). Результаты исследования показали, что после отжига в атмосфере Se на поверхности пластин с ориентацией (321) и (312) образуются медь-обедненные составы, тогда как на поверхности пластин, ориентированных по направлению (112) обеднение медью не наблюдалось вовсе. Предполагается, что монокристаллические пластины с медь-обедненным составом образуют гетеропереход, который подавляет рекомбинацию фотовозбужденных носителей. Фотокатоды на основе таких пластин обладали большей эффективностью по сравнению с материалами на основе пластин со стехиометрическим составом.

В работе [13] представлены результаты исследования влияния соотношения меди и галлия на кристаллическую структуру, морфологию и характеристики фотокатодов на основе пленок Cu-Ga-Se, полученных одностадийным соиспариением. Авторы показали, что в зависимости от состава пленок меняется морфология поверхности от крупных зерен до мелких столбчатых структур. Разное соотношение элементов также влияет на значения плотности фототока (j_{ph}) готовых материалов фотокатодов. Для измере-

ния основных характеристик фотокатода была собрана электрохимическая ячейка с одним *p-n* гетеропереходом Pt/CdS/CuGaSe₂, пленка при этом была с различными соотношениями Cu/Ga. Поверхность ячейки была модифицирована частицами Pt поверх слоя CdS. В качестве раствора электролита была взята 0.5 М H₂SO₄ (pH = 0.4) и излучение АМ1.5. Так, для пленок с Cu/Ga = 0.85 фототок в такой фотоэлектрохимической ячейке был $j_{ph} = 19.0 \text{ mA/cm}^2$, а для состава с Cu/Ga = 0.33 фототок понижался до 12.1 mA/cm² при -0,4 В. С другой стороны, при 0 В для Cu/Ga = 0.85 фототок приблизительно равен 0 mA/cm², а для состава с Cu/Ga = 0.33 фототок повышается до 8.2 mA/cm². В статье [13] были также получены и другие составы Cu/Ga = 1.17; 0.64; 0.44; 0.38; 0.33, однако состав, близкий к стехиометрическому (Cu/Ga = 1.17), не был исследован.

Поскольку процесс разделения воды на фотокатодах происходит с участием фотогенерированных электронов, один из ключевых факторов, влияющих на эффективность данного процесса – времена жизни носителей тока. Ранее нами было установлено, что частичное замещение меди серебром в CuGaSe₂ может приводить к увеличению данных времен [14]. Кроме того, в нашей работе [15] для серии твердых растворов различного состава Ag_xCu_{1-x} GaSe₂ с $x = 0; 0.3; 0.46, 0.63; 1$ было установлено, что E_g образцов меняется нелинейно: сначала уменьшается, а затем возрастает. Комбинацией методов низкотемпературной люминесценции и время-разрешенной микроволновой фотопроводимости было показано, что для серии образцов с x от 0 до ~0.4, а затем на участке с $x > 0.4$ характерно увеличение времен жизни фотогенерированных носителей тока. Наблюдаемое явление обусловлено заменой глубоких ловушек для носителей заряда, таких как вакансии селена, более мелкими катионными вакансиями.

Таким образом, видно, что исследование нестехиометрических халькопиритов в качестве фотоактивных катодов для фотоэлектрохимического разложения воды представляется актуальным. В данной работе рассмотрено детальное исследование влияния стехиометрии порошков $(\text{Ag}_x \text{Cu}_{1-x})_{0.7} \text{GaSe}_2$ на их фазовый состав, структуру и времена жизни фотогенерированных носителей тока.

2. Экспериментальная часть

Синтез порошков $(\text{Ag}_x \text{Cu}_{1-x})_{0.7} \text{GaSe}_2$ проводился в 2 стадии. На первой стадии были получены

тройные соединения халькопиритов нестехиометрического состава Cu_{0.7} GaSe₂ и Ag_{0.7} GaSe₂. Для этого простые вещества медь, серебро, галлий и селен смешивались в необходимых соотношениях, помещались в кварцевые ампулы и запаивались под вакуумом. После полученные ампулы помещались в печь на 100 часов при температуре 1100 °C по следующей схеме:



После высокотемпературного синтеза полученные вещества извлекались из ампул и перетирались в агатовой ступке до порошкообразного состояния. Затем порошки заново смешивались в необходимых количествах и помещались в новые кварцевые ампулы, которые запаивались под вакуумом. Ампулы помещались в печь на 100 часов при температуре 650 °C и заново отжигались, предполагаемая схема образования твердых растворов следующая:



Описанный выше метод позволяет предотвратить потери компонентов в процессе синтеза.

Исследование структуры и фазового состава порошков $(\text{Ag}_x \text{Cu}_{1-x})_{0.7} \text{GaSe}_2$ проводилось комбинацией методов рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре PANalitical Aeris (излучение CuK α) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) с помощью Bruker Senterra micro-Raman system (излучение 532 нм). Определение параметров кристаллической решетки порошков осуществлялось при помощи комплекса программного обеспечения WinXPoW^(R).

Дефектная структура исследовалась методом низкотемпературной люминесценции при 78 К. Спектры фотoluminesценции (ФЛ) образцов были зарегистрированы с использованием монохроматора МДР-23У в специальном оптическом криостате при температуре 78 К. В экспериментах использовался фотоэлектронный умножитель R9110 (компания «Hamamatsu», Japan) с рабочим спектральным диапазоном 200–850 нм, расположенный на выходной щели монохроматора. Для возбуждения ФЛ использовался твердотельный лазер с длиной волны 532 нм.

Запись спектров отражения проводилась на спектрофотометре Shimadzu UV-3101 PC в диапазоне длин волн 300–2000 нм при комнатной температуре. Для определения ширины запре-

щенной зоны (E_g) синтезированных образцов оптические спектры перестраивались в координатах $[\hbar\nu - Y(\hbar\nu)]^2$ от $\hbar\nu$ для прямозонных полупроводников, коэффициент поглощения оценивался, исходя из уравнения Кубелки-Мунка:

$$Y(\hbar\nu) = \frac{(1-R)^2}{2R} \sim \alpha, \quad (4)$$

где R – коэффициент отражения, α – коэффициент поглощения.

Исследования кинетики гибели фотогенерированных носителей тока проводили бесконтактным методом время-разрешенной микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц (УНУ «Установка для измерения времен жизни фотогенерированных носителей тока методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц») [16]. Фотопроводимость возбуждали азотным лазером ЛГИ 505 ($\lambda = 337$ нм, $t_{\text{имп}} = 8$ нс). Временное разрешение регистрирующей цепи было ~ 5 нс. Максимальная плотность светового потока была 10^{16} фотон/см 2 за импульс. Интенсивность света в экспериментах изменяли светофильтрами.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Данные РФА

На рис. 1а представлены рентгенограммы порошков $(\text{Ag}_x \text{Cu}_{1-x})_{0.7} \text{GaSe}_2$ при $0 \leq x \leq 1$. С уменьшением содержания серебра в порошках положение основных пиков смешается в сторону больших углов. Особенно это заметно для самой яркой линии (112) и для (220)/(204) и (312)/(116).

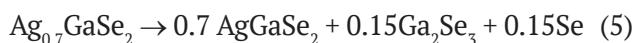
При этом, исходя из рис. 1б и 1в, однофазными можно считать только крайний состав $\text{Cu}_{0.7} \text{GaSe}_2$ и образцы порошков твердых растворов $(\text{Ag}_x \text{Cu}_{1-x})_{0.7} \text{GaSe}_2$ в диапазоне $0.8 \leq x < 1$. Составы порошков в области $0.7 \leq x \leq 0.1$ являются не однофазными.

На рис. 2 представлены дифрактограммы порошков для крайних составов $\text{Cu}_{0.7} \text{GaSe}_2$ (а) и $\text{Ag}_{0.7} \text{GaSe}_2$ (б) в сравнении со стехиометрическими соединениями CuGaSe_2 и AgGaSe_2 , получен-

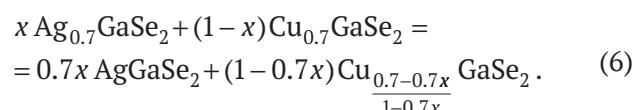
ными нами ранее в работе [15].

Из рис. 2а видно, что положения основных линий для порошков нестехиометрического состава $\text{Cu}_{0.7} \text{GaSe}_2$ немного сдвинуты относительно линий стехиометрического соединения CuGaSe_2 . При этом наличие примесных фаз обнаружено не было, структура порошков также как и для стехиометрического состава является тетрагональной с пространственной группой $I-42d$ [17, 18, 19, 20]. Из рис. 2б видно, что положения линий для нестехиометрического $\text{Ag}_{0.7} \text{GaSe}_2$ и стехиометрического AgGaSe_2 полностью совпадают. При этом на дифрактограмме для $\text{Ag}_{0.7} \text{GaSe}_2$ присутствуют дополнительные линии (отмечены *), отвечающие за фазу Ga_2Se_3 кубической модификации с пространственной группой $F-43m$ [21, 22]. В табл. 1. представлены величины параметра решетки a и объема элементарной ячейки V для однофазных порошков крайнего состава $\text{Cu}_{0.7} \text{GaSe}_2$ и твердых растворов $(\text{Ag}_x \text{Cu}_{1-x})_{0.7} \text{GaSe}_2$ в диапазоне $0.8 \leq x < 1$.

Наблюдаемое явление можно объяснить тем, что $\text{Cu}_{0.7} \text{GaSe}_2$ можно представить как твердый раствор $\text{Cu}^{\text{I}}\text{GaSe}_2 - \text{Cu}^{\text{II}}\text{Ga}_2\text{Se}_4$. Для серебра же валентное состояние Ag^{II} не характерно, поэтому при увеличении δ в $\text{Ag}_{1-\delta} \text{GaSe}_2$ соединение распадается по схеме (5):



При отжиге $\text{Cu}_{0.7} \text{GaSe}_2$ с порошками $\text{Ag}_{0.7} \text{GaSe}_2$ может происходить реакция диспропорционирования по схеме (6):



Исходя из реакции, часть меди переходит из состояния Cu^{I} в Cu^{II} . При этом область однофазности в зависимости от x будет определяться как взаимной растворимостью образующихся компонентов, так и предельно возможным отклонением от стехиометрии по меди в $\text{Cu}_{1-d} \text{GaSe}_2$:

Таблица 1. Значения ширины запрещенной зоны E_g , параметра кристаллической решетки a и объема элементарной ячейки V для порошков $(\text{Ag}_x \text{Cu}_{1-x})_{0.7} \text{GaSe}_2$

Образцы	E_g , эВ	E_g , теор.[24]	a , Å	V , Å 3
$\text{Cu}_{0.7} \text{GaSe}_2$	1.65	1.77	5.5863(28)	343.18(16)
$(\text{Ag}_{0.8} \text{Cu}_{0.2})_{0.7} \text{GaSe}_2$	1.68	1.76	5.9250(22)	379.00(15)
$(\text{Ag}_{0.9} \text{Cu}_{0.1})_{0.7} \text{GaSe}_2$	1.71	1.75	5.9500(23)	378.01(16)
AgGaSe_2 [15]	1.76	1.82	5.9895(30)	390.25(15)

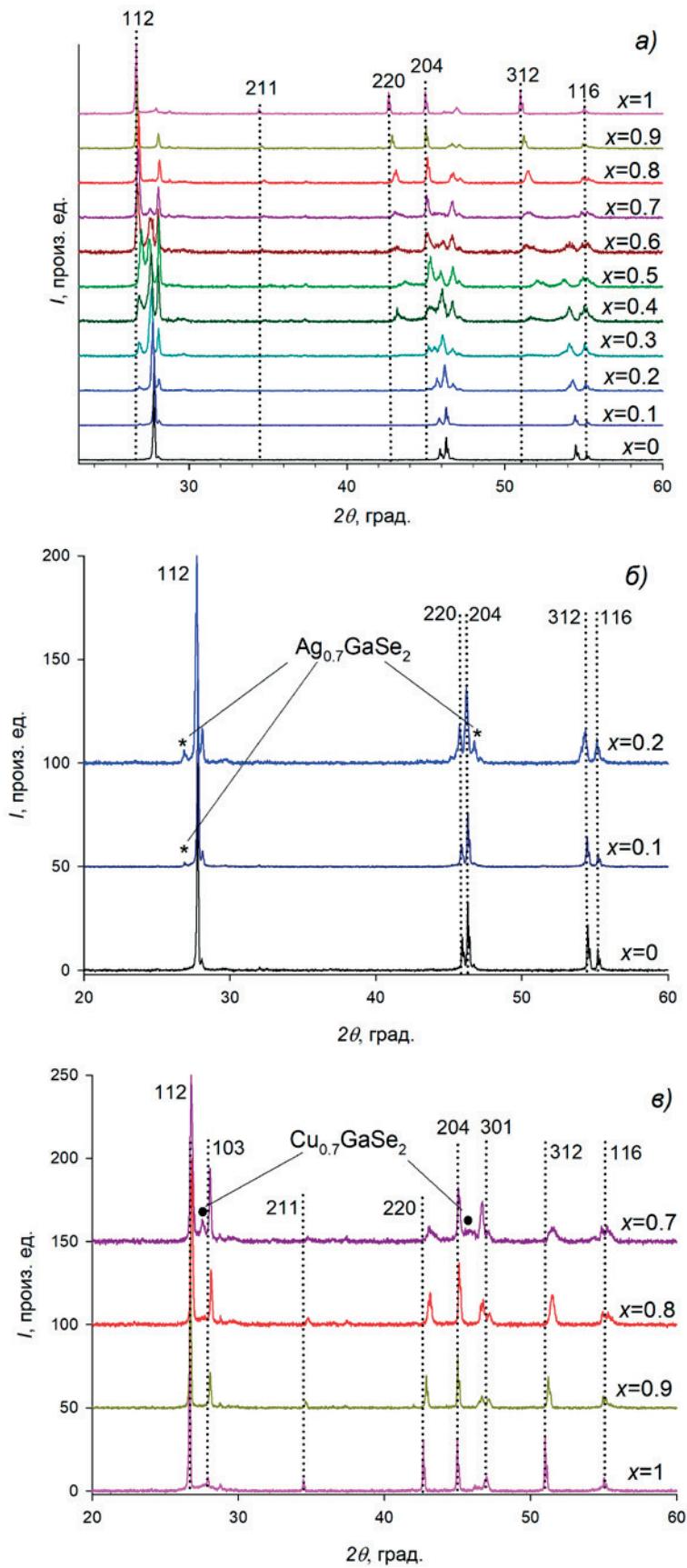


Рис. 1. Дифрактограммы порошков $(\text{Ag}_x \text{Cu}_{1-x})_{0.7} \text{GaSe}_2$ при $0 \leq x \leq 1$ (а), $0 \leq x \leq 0.2$ (б) и $0.7 \leq x \leq 1$ (в)

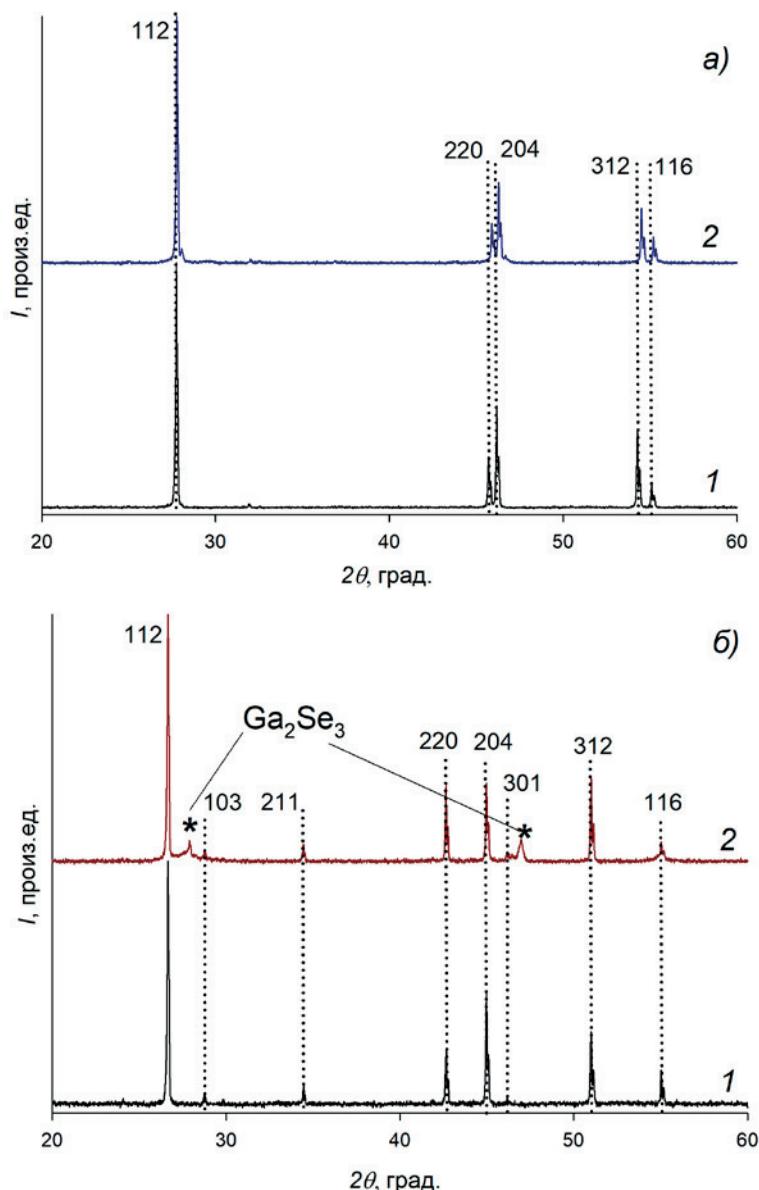


Рис. 2. Дифрактограммы порошков для крайних составов: (а) – порошки с содержание меди: CuGaSe_2 [15] (1) и $\text{Cu}_{0.7} \text{GaSe}_2$ (2); (б) – порошки с содержанием серебра: AgGaSe_2 [15] (1) и $\text{Ag}_{0.7} \text{GaSe}_2$ (2)

1–δ не может быть менее 0.5, поскольку в таком соединении вся медь переходит из Cu^{I} в Cu^{II} . Это объясняет первоначальное исчезновение фазы Ga_2Se_3 на рентгенограммах для синтезированных образцов $(\text{Ag}_x \text{Cu}_{1-x})_{0.7} \text{GaSe}_2$ в диапазоне $0.8 \leq x < 1$, и появление ее снова для больших значений x .

На рис. 3 представлены параметры кристаллической решетки a и объема элементарной ячейки V для однофазных образцов $(\text{Ag}_x \text{Cu}_{1-x})_{0.7} \text{GaSe}_2$ в зависимости от x .

Из рисунка видно, что для образцов с x от 1 до 0.7 параметры кристаллической решетки

меняются линейно, при этом объем элементарной ячейки увеличивается. Это свидетельствует об образовании твердых растворов на основе AgGaSe_2 для данных значений x .

3.2. Данные спектроскопии КР

На рис. 4 представлены спектры КР порошков $(\text{Ag}_x \text{Cu}_{1-x})_{0.7} \text{GaSe}_2$ нестехиометрического состава с различным содержанием меди и серебра. Все спектры подтверждают наличие химических связей в соединениях $(\text{Ag}_x \text{Cu}_{1-x})_{0.7} \text{GaSe}_2$ с разным x . Видно, что основной пик сдвигается в сторону больших энергий при переходе от одного крайнего состава при $x = 1$

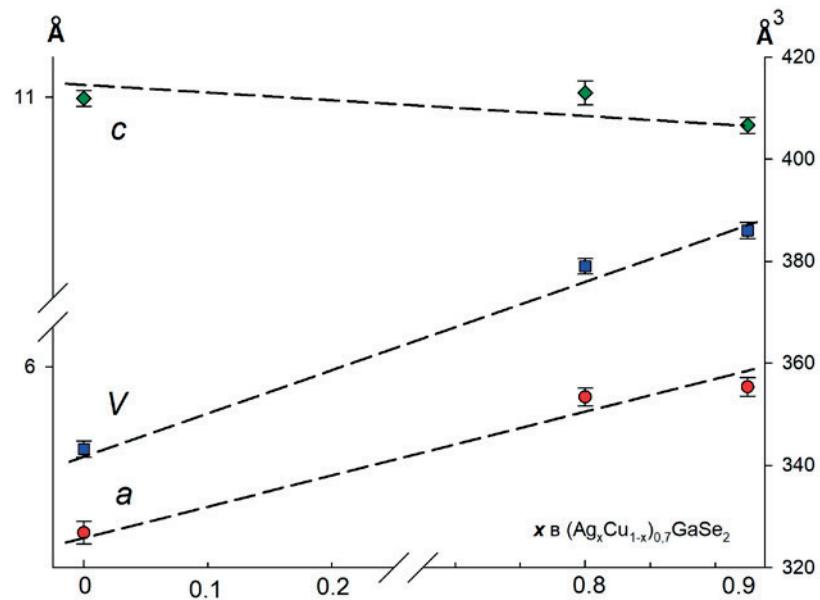


Рис. 3. Зависимость параметров кристаллической решетки a и c , а также объема элементарной ячейки V от состава порошков $(\text{Ag}_x \text{Cu}_{1-x})_{0.7} \text{GaSe}_2$

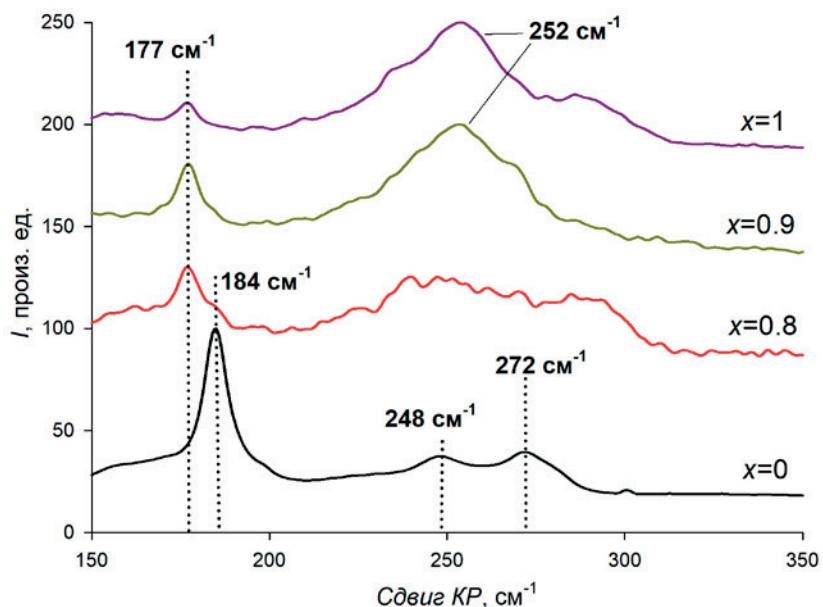


Рис. 4. Спектры КР для порошков $(\text{Ag}_x \text{Cu}_{1-x})_{0.7} \text{GaSe}_2$

(177 cm^{-1}) к другому при $x = 0$ (184 cm^{-1}), что было также показано в нашей предыдущей статье для порошков стехиометрического состава $\text{Ag}_x \text{Cu}_{1-x} \text{GaSe}_2$ [15].

На рис. 5 представлены спектры КР порошков для крайних составов $\text{Cu}_{0.7} \text{GaSe}_2$ и $\text{Ag}_{0.7} \text{GaSe}_2$ в сравнении со стехиометрическими соединениями CuGaSe_2 и AgGaSe_2 , полученными нами в работе [15]. Положение основных линий для порошков нестехиометрического состава при $x = 0$ и $x = 1$ хорошо согласуется с литературными дан-

ными [23, 24] для халькопиритов стехиометрического состава CuGaSe_2 и AgGaSe_2 .

Положения линий при 184 cm^{-1} (рис. 5а) и 177 cm^{-1} (рис. 5б), также как и в случае со стехиометрическими составами, относятся к моде A_1 , которая отвечает за колебание атома селена относительно атомов меди или серебра, находящихся в покое. Как показано в [15], остальные линии в районе 246, 252 и 273 cm^{-1} относятся к модам B_2 различного типа и отвечают в основном за колебание катионов галлия относитель-

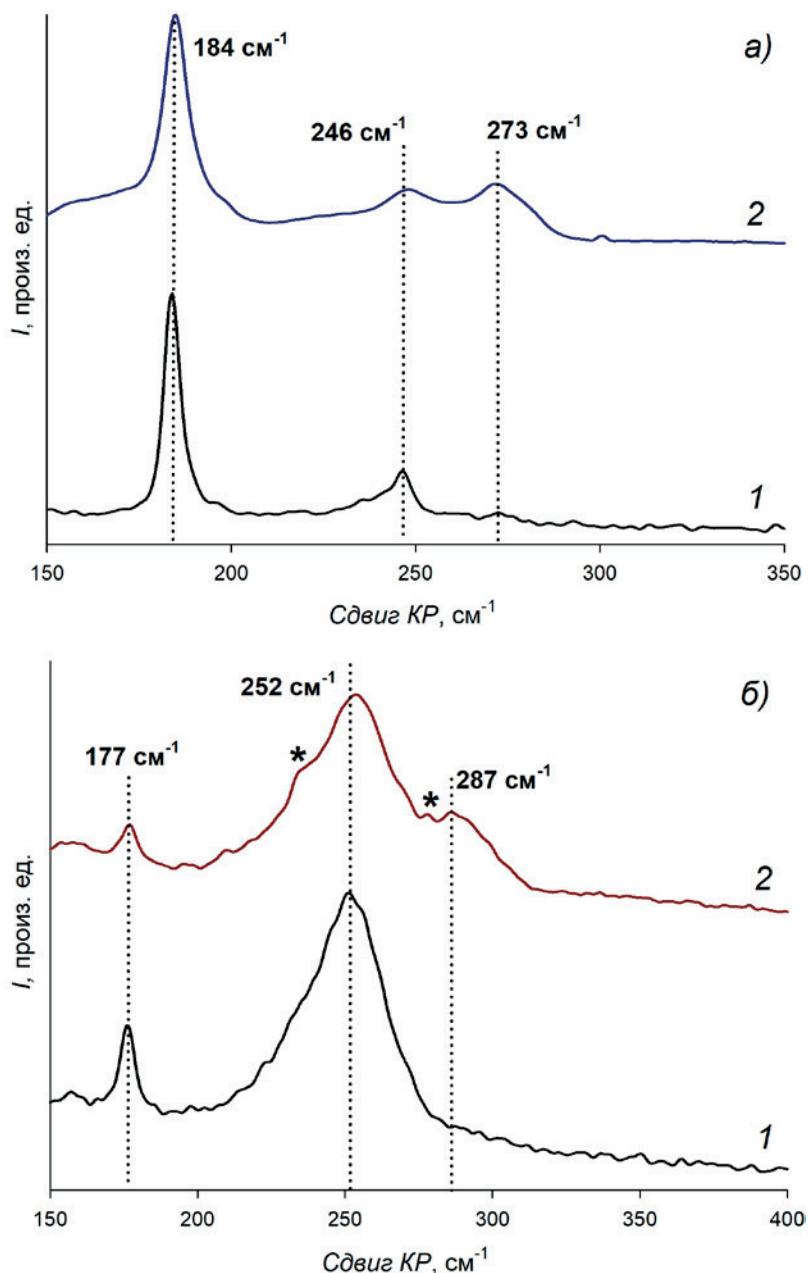


Рис. 5. Спектры КР порошков для крайних составов: (а) – порошки с содержание меди: CuGaSe₂ [15] (1) и Cu_{0.7}GaSe₂ (2); (б) – порошки с содержанием серебра: AgGaSe₂ [15] (1) и Ag_{0.7}GaSe₂ (2)

но атома селена. В зависимости от состава порошков их положение меняется не так очевидно: при $x = 1$ преобладают линии при 252 см⁻¹, а при $x = 0$ более яркими становятся линии при 246 и 273 см⁻¹.

Однако на рис. 5б для Ag_{0.7}GaSe₂ (кривая 2) наблюдается дополнительный пик при 287 см⁻¹, а также менее яркие линии (обозначены *), появление которых объясняется возникновением фазы Ga₂Se₃ и аморфного селена по схеме (5), что подтверждается и методом РФА.

3.3. Определение ширины запрещенной зоны в порошках

На рис. 6 представлены спектры поглощения в координатах $[hv - Y(hv)]^2$ от hv , полученные с использованием формулы Кубелки–Мунка.

Как видно из рис. 6а ширина запрещенной зоны для Cu_{0.7}GaSe₂ составляет порядка 1.69 эВ, что несколько больше, чем для порошков CuGaSe₂ [15]. Это объясняется тем, что Cu_{0.7}GaSe₂ представляет собой твердый раствор Cu^IGaSe₂ – Cu^{II}Ga₂Se₄. Для однофазных же образ-

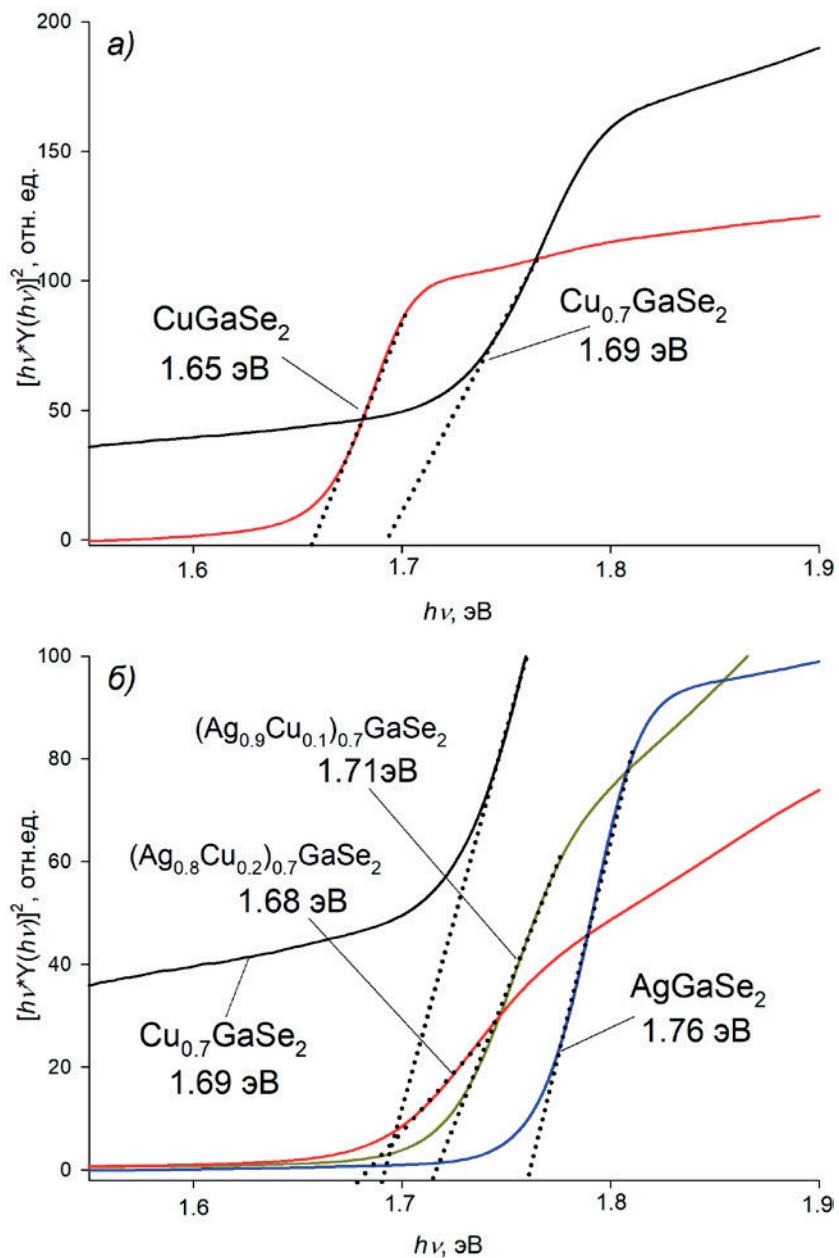


Рис. 6. Определение E_g в координатах $[h\nu - Y(h\nu)]^2$ от $h\nu$ для порошков $\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ (а) и $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_0.7\text{GaSe}_2$ (б)

цов $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{1-\delta}\text{GaSe}_2$ ширина запрещенной зоны плавно уменьшается с 1.76 до 1.68 эВ при переходе от AgGaSe_2 [15] к $(\text{Ag}_{0.8}\text{Cu}_{0.2})_0.7\text{GaSe}_2$.

В табл. 1. представлены значения ширины запрещенной зоны E_g , параметра кристаллической решетки a и объема элементарной ячейки V для порошков $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_0.7\text{GaSe}_2$. Для сравнения в таблице также приведены теоретические значения E_g по данным работы [25]. Из таблицы видно, что теоретические значения, рассчитанные авторами [24], несколько выше, чем полу-

ченные нами экспериментально для аналогичных составов. Однако для теоретических значений E_g , как и для экспериментальных, характерен рост при увеличении x в $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{1-\delta}\text{GaSe}_2$. При этом плавное изменение ширины запрещенной зоны для таких составов можно объяснить увеличением объема элементарной ячейки. В предыдущей нашей работе [15] для порошков стехиометрического состава $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ была обнаружена сходная тенденция, но в более широком диапазоне x .

3.4. Спектры низкотемпературной люминесценции

На рис. 7 представлены сглаженные нормированные низкотемпературные спектры люминесценции (78 К) для порошков составов AgGaSe_2 [15] (рис. 7а) и $\text{Cu}_{0.7} \text{GaSe}_2$ (рис. 7г), а также для твердых растворов на их основе с различным содержанием серебра (рис. 7б, в). Из рисунков видно, что спектры обладают значительной полуширина и, по-видимому, являются составными. Разложение данных спектров на несколько кривых Лоренца позволило выявить максимумы. Полученные результаты разложения, а также экспериментальные значения E_g приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, все спектры, кроме таковых для CuGaSe_2 и AgGaSe_2 , можно разложить на 3 пика, обозначенные в таблице как E_1 , E_2 и E_3 . Некоторое различие в положении их максимумов обусловлено разным значением E_g образцов. При этом, исходя из значений ширины запрещенной зоны, определенных при ком-

натной температуре, первый пик E_1 соответствует глубокому акцепторному уровню, E_2 более мелкому, вероятно, донорному, E_3 – мелкому донорному уровню или межзонному переходу.

Несколько большие значения энергии для пика E_3 по сравнению с E_g , определенной нами при комнатной температуре, обусловлены температурным эффектом увеличения E_g полупроводника при уменьшении температуры. Так, по данным работы [26] для AgGaSe_2 характерно значение $E_g = 1.824$ эВ при 4 К. Можно предположить, что пик E_3 обусловлен не межзонным переходом, а мелким донорным уровнем. По данным работы [27] для спектров AgGaSe_2 , записанных при $T = 4$ К, наблюдаются пики с максимумами $E = 1.724$ эВ, отвечающий вакансиям селена V_{Se} , и $E = 1.764$ эВ, отвечающий катионным вакансиям V_{cat} . Авторы в работе [28] при изучении порошков нелегированной системы CuGaSe_2 методом низкотемпературной люминесценции при 10 К выделяют преобладающим излу-

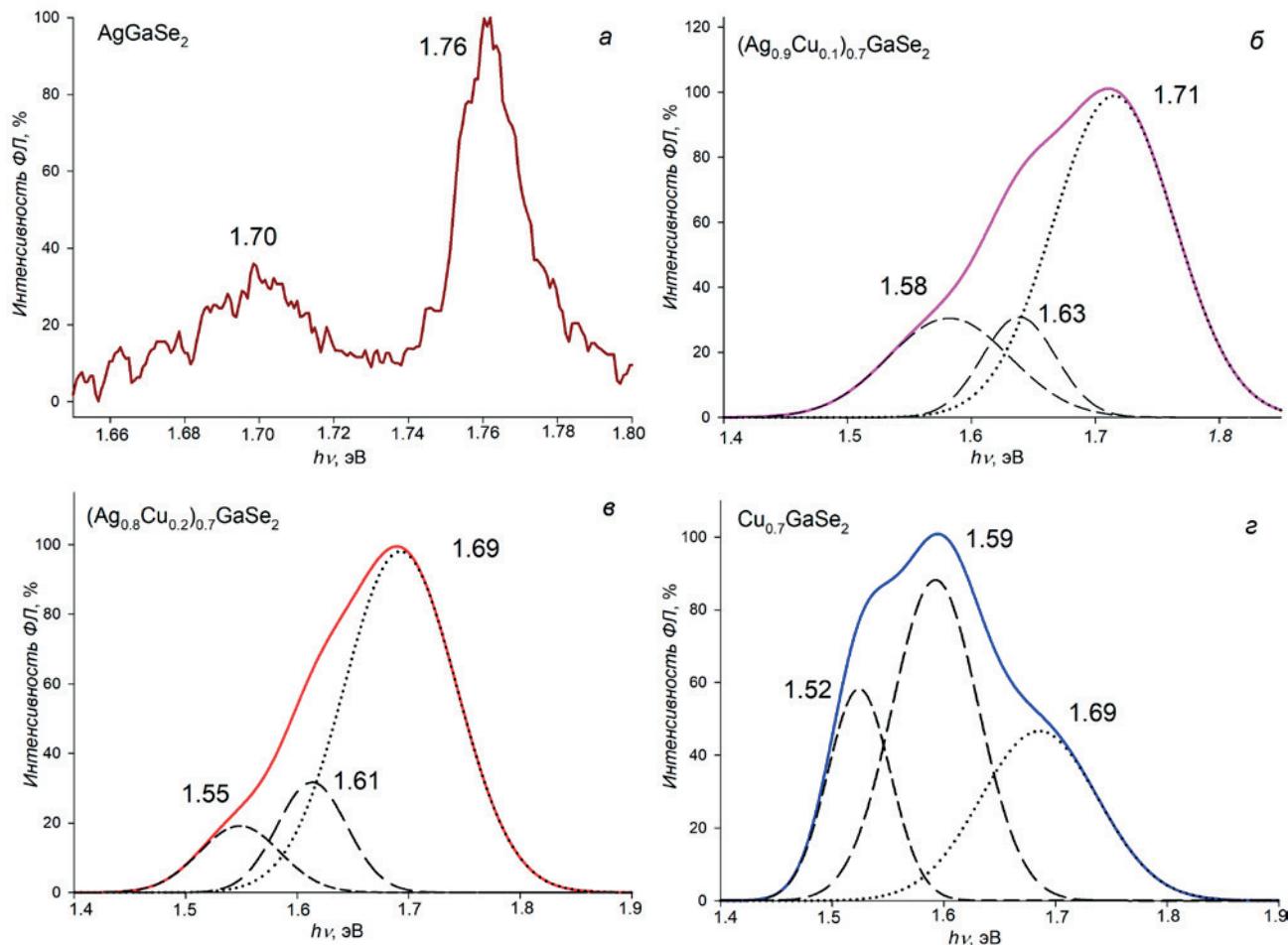


Рис. 7. Спектры низкотемпературной люминесценции ($T = 78$ К) для порошков AgGaSe_2 [15] (а), $(\text{Ag}_{0.9} \text{Cu}_{0.1})_{0.7} \text{GaSe}_2$ (б), $(\text{Ag}_{0.8} \text{Cu}_{0.2})_{0.7} \text{GaSe}_2$ (в), $\text{Cu}_{0.7} \text{GaSe}_2$ (г)

Таблица 2. Значения максимумов E_1 , E_2 и E_3 на спектрах низкотемпературной люминесценции (78 K) и экспериментальные значения E_g для порошков $(\text{Ag}_x \text{Cu}_{1-x})_{0.7} \text{GaSe}_2$

Образцы	E_1 , эВ	I , %	E_2 , эВ	I , %	E_3 , эВ	I , %	E_g , эВ
CuGaSe_2 [15]	—	-	—	-	1.63	100	1.65
$\text{Cu}_{0.7} \text{GaSe}_2$	1.52	67	1.59	100	1.69	67	1.65
$(\text{Ag}_{0.8} \text{Cu}_{0.2})_{0.7} \text{GaSe}_2$	1.55	19	1.61	31	1.69	100	1.68
$(\text{Ag}_{0.9} \text{Cu}_{0.1})_{0.7} \text{GaSe}_2$	1.58	31	1.63	31	1.71	100	1.71
AgGaSe_2 [15]	1.70	32	—	—	1.76	100	1.76

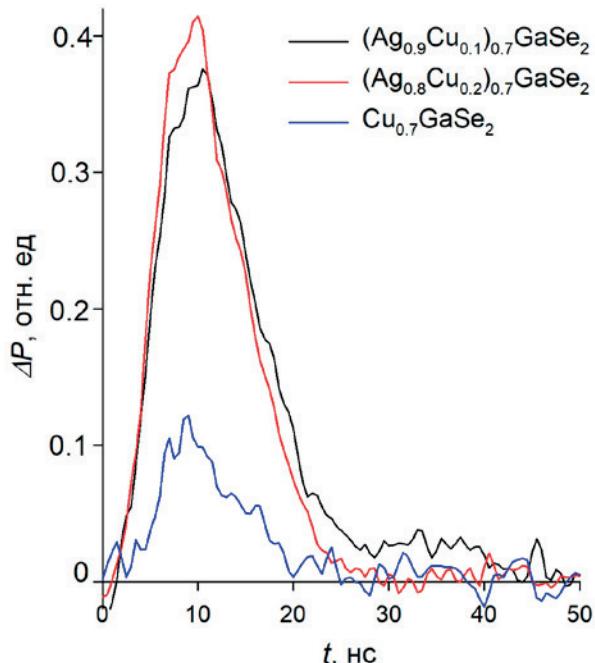
чение при $E = 1.67$ эВ, что хорошо согласуется с работой [29] и объясняется образованием вакансиям меди. Таким образом, для образцов $\text{Cu}_{0.7} \text{GaSe}_2$, $(\text{Ag}_{0.8} \text{Cu}_{0.2})_{0.7} \text{GaSe}_2$ и $(\text{Ag}_{0.9} \text{Cu}_{0.1})_{0.7} \text{GaSe}_2$ пик E_3 может быть обусловлен именно этим дефектом. При этом для образцов $(\text{Ag}_x \text{Cu}_{1-x})_{0.7} \text{GaSe}_2$ при $0.8 \leq x < 1$ характерно некоторое увеличение интенсивности пика E_3 , что можно объяснить уменьшением содержания меди и, как следствие, увеличением количества V_{Cu} по схеме (6).

Пик E_2 для AgGaSe_2 может быть обусловлен ассоциатом дефектов $V_{\text{Se}} - V_{\text{Cu}}$, и такие ассоциаты образуют более мелкие уровни, чем вакансины селена V_{Se} . Таким образом, для образцов $(\text{Ag}_{0.8} \text{Cu}_{0.2})_{0.7} \text{GaSe}_2$ и $(\text{Ag}_{0.9} \text{Cu}_{0.1})_{0.7} \text{GaSe}_2$ характерно частичная замена глубоких акцепторных уровней V_{Se} более мелкими донорными – V_{Cu} и ассоциатами $V_{\text{Se}} - V_{\text{Cu}}$.

3.5. Данные по временам жизни фотогенерированных носителей тока

Проведенное исследование кинетики гибели фотогенерированных носителей тока в порошках $(\text{Ag}_x \text{Cu}_{1-x})_{0.7} \text{GaSe}_2$ показало, что измеренные спады микроволновой фотопроводимости хорошо аппроксимируются одной или суммой двух экспоненциальных функций: “быстрой” и “медленной” (рис. 8). В табл. 3 приведены характеристические времена спадов быстрой, τ_b , и медленной, τ_m , компонент микроволнового фотоотклика. Из таблицы видно, двухкомпонентная кинетика характерна только для образца $(\text{Ag}_{0.9} \text{Cu}_{0.1})_{0.7} \text{GaSe}_2$. Наличие медленной компоненты говорит о процессах связанных с термическим выходом носителей тока из ловушек и зависит от их глубины. Как было показано ранее при исследовании спектров низкотемпературной люминесценции, для составов $(\text{Ag}_{0.8} \text{Cu}_{0.2})_{0.7} \text{GaSe}_2$ и $(\text{Ag}_{0.9} \text{Cu}_{0.1})_{0.7} \text{GaSe}_2$ характерно частичная замена глубоких акцепторных уровней V_{Se} более мелкими донорными – V_{Cu} и ассоциатами $V_{\text{Se}} - V_{\text{Cu}}$. Таким образом, можно

предположить, что для $(\text{Ag}_{0.7} \text{Cu}_{0.1})_{0.7} \text{GaSe}_2$ преобладающими дефектами служат вакансины селена V_{Se} , которые являются глубокими акцепторными ловушками. При переходе к составу $(\text{Ag}_{0.9} \text{Cu}_{0.1})_{0.7} \text{GaSe}_2$ доминантными дефектами становятся более мелкие ловушки – вакансины

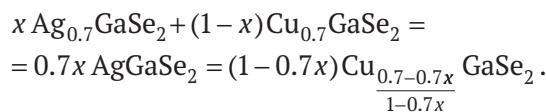
**Рис. 8.** Спады микроволновой фотопроводимости для порошков $(\text{Ag}_{0.9} \text{Cu}_{0.1})_{0.7} \text{GaSe}_2$, $(\text{Ag}_{0.8} \text{Cu}_{0.2})_{0.7} \text{GaSe}_2$ и $\text{Cu}_{0.7} \text{GaSe}_2$. $I = 10^{16}$ фотон/см² за импульс**Таблица 3.** Характеристические времена спадов быстрой, τ_b , и медленной, τ_m , компонент микроволнового фотоотклика

Образцы	τ_b , нс	τ_m , нс
$\text{Cu}_{0.7} \text{GaSe}_2$	5	–
$(\text{Ag}_{0.8} \text{Cu}_{0.2})_{0.7} \text{GaSe}_2$	5	–
$(\text{Ag}_{0.9} \text{Cu}_{0.1})_{0.7} \text{GaSe}_2$	5	100
AgGaSe_2 [15]	12	910

меди V_{Cu} и ассоциаты вакансий $V_{\text{Se}} - V_{\text{Cu}}$, являющиеся в свою очередь мелкими акцепторными ловушками.

4. Заключение

Методом твердофазного синтеза получена серия образцов с общей формулой $(\text{Ag}_x \text{Cu}_{1-x})_{0.7} \text{GaSe}_2$ с $0 \leq x \leq 1$. Установлено, что область твердых растворов в данной системе более узкая, чем в ранее исследованных $\text{Ag}_x \text{Cu}_{1-x} \text{GaSe}_2$ и лежит в диапазоне $0.8 \leq x < 1$. При этом структура образцов тетрагональная, пространственная группа $I-42d$. Более узкий диапазон x , по-видимому, обусловлен реакцией диспропорционирования по следующей схеме:



Комбинацией методов низкотемпературной люминесценции и время-разрешенной микроволновой фотопроводимости показано, что для серий образцов с $x = 0$ и $0.8 \leq x < 1$ характерно увеличение времен жизни фотогенерированных носителей тока. Наблюданное явление, по-видимому, обусловлено заменой глубоких ловушек для носителей заряда, таких как вакансии селена V_{Se} , более мелкими катионными вакансиями меди V_{Cu} и ассоциатами $V_{\text{Se}} - V_{\text{Cu}}$.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Заявленный вклад авторов

Все авторы внесли эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Список литературы

1. Turner J. A. Sustainable hydrogen production. *Science*. 2004;305(5686): 972–4. <https://doi.org/10.1126/science.1103197>
2. Chiu Y. H., Lai T. H., Kuo M. Y., Hsieh P. Y., Hsu Y. J. Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: Challenges and opportunities. *APL Materials*. 2019;7(8). <https://doi.org/10.1063/1.5109785>
3. Yokoyama D., Minegishi T., Maeda K., ... Domen K. Photoelectrochemical water splitting using a $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin film. *Electrochemistry Communications*. 2010;12(6): 851–853. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.04.004>
4. Barreto L., Makihira A., Riahi K. The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2003;28(3): 267–284. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00074-5)
5. Chen Y., Feng X., Liu M., Su J., Shen S. Towards efficient solar-to-hydrogen conversion: fundamentals and recent progress in copper-based chalcogenide photocathodes. *Nanophotonics*. 2016;5(4): 524–547. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2016-0027>
6. Zhang L., Minegishi T., Kubota J., Domen K. Hydrogen evolution from water using $\text{Ag}_x \text{Cu}_{1-x} \text{GaSe}_2$ photocathodes under visible light. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014;16(13): 6167–6174. <https://doi.org/10.1039/c3cp54590c>
7. Valderrama R. C., Sebastian P. J., Enriquez J. P., Gamboa S. A. Photoelectrochemical characterization of CIGS thin films for hydrogen production. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2005;88(2): 145–155. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.10.011>
8. Marsen B., Dorn S., Cole B., Rocheleau R. E., Miller E. L. Copper chalcopyrite film photocathodes for direct solar-powered water splitting. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*. 2006;974: 0974-CC09. <https://doi.org/10.1557/PROC-0974-CC09-05>
9. Jacobsson T. J., Platzer-Björkman C., Edoff M., Edvinsson T. $\text{CuIn}_x \text{Ga}_{1-x} \text{Se}_2$ as an efficient photocathode for solar hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013;38(35): 15027–15035. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.094>
10. Conibeer G., Willoughby A. (eds.). *Solar cell materials: developing technologies*. John Wiley & Sons; 2014. 344 p. <https://doi.org/10.1002/9781118695784>
11. Rudmann D., Brémaud D., Zogg H., Tiwari A. N. Na incorporation into $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ for high-efficiency flexible solar cells on polymer foils. *Journal of Applied Physics*. 2005;97(8). <https://doi.org/10.1063/1.1857059>
12. Ikeda S., Fujita W., Katsume R., ... Yoshino K. Crystalline-face-dependent photoelectrochemical properties of single crystalline CuGaSe_2 photocathodes for hydrogen evolution under sunlight radiation. *Electrochimica Acta*. 2023;454: 142384. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142384>
13. Mahmoudi B., Caddeo F., Lindenberg T., ... Maijenburg A. W. Photoelectrochemical properties of $\text{Cu}-\text{Ga}-\text{Se}$ photocathodes with compositions ranging from CuGaSe_2 to CuGa_3Se_5 . *Electrochimica Acta*. 2021;367: 137183. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137183>
14. Rabenok E. V., Gapanovich M. V. Study of the decay kinetics of photogenerated current carriers in $\text{Ag}_{1-x} \text{Cu}_x \text{GaSe}_2$ solid solutions. *High Energy Chemistry*. 2023;57(2): 174–175. <https://doi.org/10.1134/S0018143923020108>
15. Rakitin V. V., Gapanovich M. V., Lutsenko D. S., ... Kabyliatski A. V. Studying the effect of composition on the crystal structure, optical properties, and photogenerated current carriers lifetimes in $\text{Ag}_x \text{Cu}_{1-x} \text{GaSe}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solutions. *High Energy Chemistry*. 2024;58(5): 492–498. <https://doi.org/10.1134/S0018143924700474>
16. Novikov G. F., Marinin A. A., Rabenok E. V. Microwave measurements of the pulsed photoconductivity and photoelectric effect. *Instruments and Experimental Techniques*. 2010;53(2): 233–239. <https://doi.org/10.1134/S0020441210020144>
17. Barman B., Handique K. C., Kalita P. K. Observation of negative differential resistance (NDR) in chemically

В. В. Ракитин и др. Исследование влияния стехиометрии порошков $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_0.7\text{GaSe}_2$ на их фазовый состав...

- synthesized CuGaSe_2 nanorods. *Materials Letters*. 2024;357: 135638. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135638>
18. Swamy H. G., Naidu B. S., Reddy P.J. Structure and optical properties of CuGaSe_2 thin films. *Vacuum*. 1990; 41(4-6): 1445–1447. [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(90\)93985-R](https://doi.org/10.1016/0042-207X(90)93985-R)
19. Karaagac H., Parlak M. Effects of annealing on structural and morphological properties of e-beam evaporated AgGaSe_2 thin films. *Applied Surface Science*. 2009;255(11): 5999–6006. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.01.054>
20. Karaagac H., Parlak M. Deposition and characterization of layer-by-layer sputtered AgGaSe_2 thin films. *Applied Surface Science*. 2011;257(13): 5731–5738. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.087>
21. Isik M., Gasanly N. M. Investigation of structural and optical characteristics of thermally evaporated Ga_2Se_3 thin films. *Vacuum*. 2020;179: 109501. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109501>
22. Isik M., Sarigul N., Gasanly N. M. Thermoluminescence characteristics of GaSe and Ga_2Se_3 single crystals. *Journal of Luminescence*. 2022;246: 118846. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118846>
23. Theodoropoulou S., Papadimitriou D., Doka S., Schedel-Niedrig T., Lux-Steiner M. C. Structural properties of Ge doped CuGaSe_2 films studied by Raman and photoluminescence spectroscopy. *Thin Solid Films*. 2007; 515(15): 5904–5908. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.163>
24. Cui Y., Roy U. N., Bhattacharya P., Parker A., Burger A., Goldstein J. T. Raman spectroscopy study of AgGaSe_2 , $\text{AgGa}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{Se}_2$, and $\text{AgGa}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Se}_2$ crystals. *Solid State Communications*. 2010;150(35–36): 1686–1689. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.06.022>
25. Boyle J. H., McCandless B. E., Shafarman W. N., Birkmire R. W. Structural and optical properties of (Ag, Cu) (In, Ga) Se_2 polycrystalline thin film alloys. *Journal of Applied Physics*. 201;115(22). <https://doi.org/10.1063/1.4880243>
26. Nigge K. M., Baumgartner F. P., Bucher E. CVT-growth of AgGaSe_2 single crystals: electrical and photoluminescence properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1996;43(4): 335–343. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(96\)00007-4](https://doi.org/10.1016/0927-0248(96)00007-4)
27. Artus L., Bertrand Y. Anomalous temperature dependence of fundamental gap of AgGaS_2 and AgGaSe_2 chalcopyrite compounds. *Solid State Communications*. 1987;61(11): 733–736. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(87\)90727-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(87)90727-7)
28. Weiss T., Birkholz M., Saad M., ... Lux-Steiner M. C. Ag-doped CuGaSe_2 as a precursor for thin film solar cells. *Journal of Crystal Growth*. 1999;198: 1190–1195. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)01152-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)01152-X)
29. Schön J. H., Riazi-Nejad H., Kloc C., Baumgartner F. P., Bucher E. Photoluminescence properties of doped-and undoped-CuGaSe₂ single crystals. *Journal of Luminescence*. 1997;72: 118–120. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(96\)00385-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(96)00385-7)

Информация об авторах

Ракитин Владимир Валерьевич, к. х. н., с. н. с. группы Полупроводниковых и композиционных материалов ФИЦ ПХФ и МХ РАН (Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6582-5212>
domi-tyan@yandex.ru

Гапанович Михаил Вячеславович, к. х. н., руководитель группы Полупроводниковых и композиционных материалов ФИЦ ПХФ и МХ РАН (Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9109-6532>
gwm1@mail.ru

Рabenok Евгения Витальевна, к. ф.-м. н., с. н. с. группы Полупроводниковых и композиционных материалов ФИЦ ПХФ и МХ РАН (Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3500-6918>
jane.rabenok@yandex.ru

Калимуллина Дана Рамилевна, студентка 6-го курса факультета ФФХИ МГУ им. М. В. Ломоносова
kalimullinadana@mail.ru

Луценко Денис Сергеевич, м. н. с. группы Полупроводниковых и композиционных материалов ФИЦ ПХФ и МХ РАН (Москва, Российская Федерация).

lutsenkods@my.msu.ru
ivan-2002@bk.ru

Кулеметьев Иван Денисович, студент 5-го курса факультета ФФХИ МГУ им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

elizar.kem@mail.ru

Станчик Алена Викторовна, к. ф.-м. н., доцент, с. н. с., Лаборатории физики полупроводников ГО «Научно-практического центра НАН Беларусь по материаловедению» (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0001-8222-8030>
alena.stanchik@bk.ru

Гременок Валерий Феликсович, д. ф.-м. н., профессор, заведующий Лабораторией физики полупроводников ГО «Научно-практического центра НАН Беларусь по материаловедению» (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0002-3442-5299>
gremenok@physics.by

Поступила в редакцию 08.11.2024; одобрена после рецензирования 02.12.2024; принята к публикации 04.12.2024; опубликована онлайн 25.09.2025.