

УДК 66.017, 541.64

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ
СТРУКТУРУ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ВРЕМЕНА ЖИЗНИ
ФОТОГЕНЕРИРОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ
 $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($0 \leq x \leq 1$)**

© 2024 г. В. В. Ракитин¹, М. В. Гапанович^{1,2*}, Д. С. Луценко^{1,2}, В. Б. Назаров¹,
А. В. Станчик³, В. Ф. Гременок³, А. В. Кобыляцкий³

¹Федеральный исследовательский центр

проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Государственное научно-производственное объединение “Научно-практический центр
НАН Беларуси по материаловедению”, Минск, Республика Беларусь

*E-mail: gmw1@mail.ru

Поступила в редакцию 23.04.2024 г.

После доработки 23.04.2024 г.

Принята к публикации 02.06.2024 г.

В данной работе серия порошков твердых растворов $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) была получена методом твердофазного синтеза. Комбинацией методов рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния установлена однофазовая тетрагональная структура образцов (пространственная группа I-42d). При этом показано, что параметры их кристаллической решетки не соответствуют закону Vegarda до $x \approx 0.4$. Установлено, что ширина запрещенной зоны образцов также меняется нелинейно: сначала уменьшается, а затем возрастает. Исследование спектров низкотемпературной люминесценции и спадов микроволновой фотопроводимости показало, что для серий образцов с x от 0 до ≈ 0.4 , а затем на участке с $x > 0.4$ характерно увеличение времен жизни фотогенерированных носителей тока в порошках $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$. Наблюдаемое явление, по-видимому, обусловлено заменой глубоких ловушек для носителей заряда, таких как вакансии селена, более мелкими катионными вакансиями.

Ключевые слова: $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$, времена жизни фотогенерированных носителей тока, легирование, структура, свойства

DOI: 10.31857/S0023119324050032 EDN: TYCDTS

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с развитием экологически чистой водородной энергетики к фотоэлектрохимическим ячейкам в качестве источников получения топлива возник большой интерес. Для прямого разложения воды под действием света могут использоваться как фотоактивные аноды, так и катоды. При этом оптимально использование катодов ввиду их существенно меньшей коррозии в фотоэлектрохимической ячейке. Для осуществления разложения воды под действием света

в фотоэлектрохимической ячейке необходимо, чтобы ширина запрещенной зоны (E_g) полупроводникового фотокатода превышала 1.23 эВ, при этом оптимальным значением является ≈ 1.7 эВ [1, 2]. Эффективность данного процесса может превышать 20% при использовании эпитаксиальных слоев полупроводников группы III–V. Однако такие фотокатоды весьма дорогие, к тому же они содержат токсичный элемент мышьяк в своем составе. Альтернативой данным материалам являются тонкие (1–2 мкм) пленки соединения группы I–III–VI,

имеющие структуру халькопирита. Особый интерес представляет CuGaSe_2 с $E_g = 1.68$ эВ, поскольку он не содержит редкого и востребованного в промышленности индия в своем составе, а также AgGaSe_2 с $E_g = 1.6-1.8$ эВ [3].

В работе [4] впервые показана возможность применения тонких пленок $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) для создания фотокатодов для генерации водорода. Длительное тестирование показало морфологические изменения на поверхности электрода, но без существенных изменений химического состава пленки.

В работе [5] продемонстрировано, что высокие плотности фототока порядка $18-27$ mA/cm^2 могут быть достигнуты для фотокатодов CIGS и CuGaSe_2 в 0.5 М растворе серной кислоты. При этом во время испытания фотоэлектрохимической ячейки не наблюдалось серьезной деградации.

Якобссон и др. [6] показали, что свойство фотокатода CIGS можно значительно улучшить, используя твердотельный $p-n$ -переход для разделения зарядов и катализатор для поверхностной реакции. Фототок 6 mA/cm^2 был продемонстрирован при восстановлении воды. Однако стабильность фотокатода CIGS в воде оказалась неудовлетворительной. Похожий результат продемонстрировали и авторы работы [7]. Ими сообщается, что химически осажденный слой CdS значительно увеличивает фототок в фотокатоде CuGaSe_2 . Авторы сделали предположение, что это связано с разделением зарядов, вызванным поверхностным $p-n$ -переходом с соответствующим выравниванием энергетических уровней и поглощением дополнительных фотонов сульфидом кадмия.

В работе [8] сравнивалась активность фотокатодов на основе CIGS в 0.1 М растворе Na_2SO_4 при различных значениях pH, и электролит с pH 9.5 оказался оптимальным.

Перспективность применения фотокатодов на основе твердых растворов $\text{AgGaSe}_2-\text{CuGaSe}_2$ впервые показана в работе [9]. Авторами было установлено, что фотокатоды на основе таких твердых растворов, в которых $\approx 5\%$ меди замещено серебром, демонстрируют значительно больший фототок по сравнению с аналогами на основе CuGaSe_2 . При этом не наблюдается их существенной деградации в течение длительного времени, в отличие от фотокатодов на основе CIGS, использовавшихся в работе [6].

В теоретической работе [10] исследовалась перспективность применения соединения AgGaSe_2 в качестве фотокатодов. Результаты расчетов показали, что ширина запрещенной зоны данного

соединения является подходящей для фоторазложения воды. При этом показано, что частичное замещение серебра медью приводит к уменьшению значения E_g .

Таким образом, можно заключить, что твердые растворы $\text{AgGaSe}_2-\text{CuGaSe}_2$ со структурой халькопирита более перспективны для создания фотокатодов для генерации водорода, чем CIGS, однако они остаются при этом недостаточно изученными. В частности, мало данных о структуре данного материала и влиянии ее на оптические и электрофизические свойства.

Поскольку процесс разложения воды на таких 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 CuGaSe_2 может приводить к увеличению данных времен [11].

В данной работе представлено более детальное исследование влияния состава твердых растворов $\text{AgGaSe}_2-\text{CuGaSe}_2$ на их кристаллическую структуру, оптические свойства и времена жизни фотогенерированных носителей заряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($x = 0, 0.3, 0.46, 0.63, 1$) были получены методом твердофазного синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах из элементов: меди, серебра, галлия и серы (чистота 4N). Синтез осуществлялся в несколько этапов. На первом этапе из элементов были получены тройные соединения CuGaSe_2 и AgGaSe_2 :



Отжиг проводился при $T = 1100^\circ\text{C}$ в течение 48 ч. На втором этапе, после гомогенизации полученных соединений в агатовой ступке, требуемые количества тройных соединений заново спекались в вакуумированных кварцевых ампулах при $T = 650^\circ\text{C}$ в течение 100 ч для получения твердых растворов $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$:



Описанный выше метод позволяет предотвратить потери компонентов в процессе синтеза.

Исследование структуры и фазового состава порошков $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ проводилось комбинацией методов рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре PANalitical Aeris (излучение $\text{Cu}-K_\alpha$)

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[®]. Дефектная структура исследовалась методом низкотемпературной люминесценции при 77 К.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные РФА

На рис. 1а представлены рентгенограммы порошков $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ с различным содержанием серебра и меди. Из представленных рентгенограмм видно, что с увеличением содержания серебра в порошках положение основных пиков смещается в сторону меньших углов. Особенно это заметно для самой яркой линии (112) и (220)/(204) и (312)/(116). По-видимому, это связано с различным радиусом ионов меди и серебра.

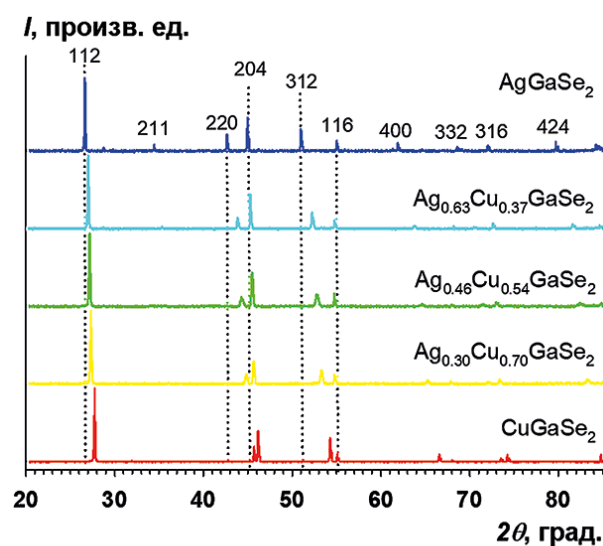
Все полученные образцы являются однофазными, с тетрагональной структурой пространственной группы $I-42d$. Положение основных линий хорошо согласуется с литературными данными для крайних составов порошков CuGaSe_2 и AgGaSe_2 [12–15].

На рис. 1б представлены зависимости параметров кристаллической решетки a , c и V

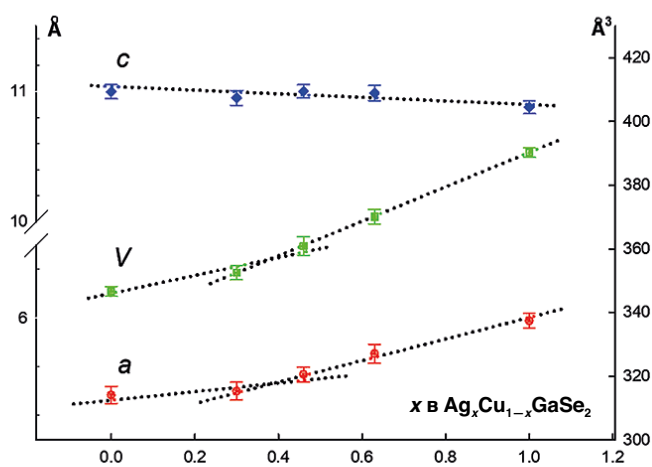
от содержания серебра в порошках $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$. Из рисунка видно, что зависимости параметров a и V нелинейны, наблюдается резкое изменение при переходе от образцов CuGaSe_2 к образцам твердых растворов $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$. Для параметра c наблюдается незначительное уменьшение с ростом концентрации серебра в порошках. Таким образом, для твердых растворов $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ не выполняется закон Vegarda и можно предположить, что другие свойства образцов твердых растворов также могут меняться нелинейно. Похожая нелинейная зависимость на всем участке концентраций для объемных образцов и пленок $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ описывается в работе [16]: параметр c на начальном этапе практически не меняется и устанавливается на уровне 11.03 Å, затем с увеличением содержания серебра начинает немного уменьшаться. Для параметра a наблюдается линейное увеличение с 5.62 до 5.70 Å только для области $0 \leq x \leq 0.38$. Такие зависимости параметров a и c , по-видимому, возникают из-за того, что атомы серебра встраиваются в кристаллическую подрешетку меди, а не галлия. Из-за большего атомного и ионного радиусов серебра по сравнению с медью [17] решетка расширяется в направлении оси параметра a , а не оси параметра c .

Данные спектроскопии КР

Для подтверждения структуры, установленной методом РФА, был проведен дополнительный анализ спектроскопии КР. На рис. 2 представлены спектры КР для порошков $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$, которые действительно указывают на наличие фаз CuGaSe_2



(а)



(б)

Рис. 1. Дифрактограммы порошков $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ (а) и зависимость параметров кристаллической решетки a , c и V от содержания серебра (б).

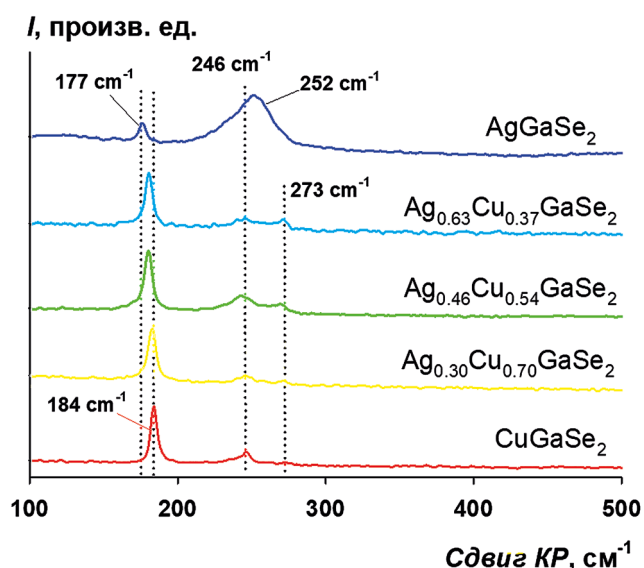


Рис. 2. Спектры КР для порошков $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$.

и AgGaSe_2 . Положения основных пиков для крайних составов были взяты на основе литературных данных и хорошо согласуются с ними [18, 19]. Видно, что положение основного пика плавно сдвигается в сторону меньших энергий при переходе от одного крайнего состава CuGaSe_2 (184 см^{-1}) к другому AgGaSe_2 (177 см^{-1}).

Положение основных пиков при 184 и 177 см^{-1} относится к моде A_1 , которая отвечает за движение атома селена относительно атомов меди или серебра, находящихся в покое. Менее яркие пики с максимумами около 246 и 273 см^{-1} относятся к модам B_2 различного типа и отвечают в основном за движением катионов галлия относительно атома селена, поэтому с ростом концентрации серебра в порошках их положение меняется не так значительно.

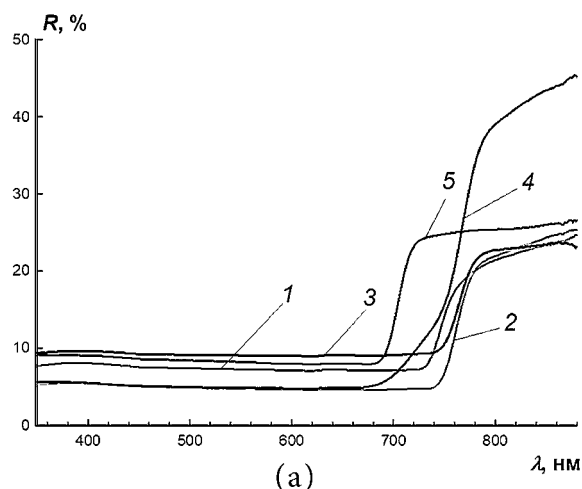
Определение ширины запрещенной зоны в порошках

На рис. 3а представлены исходные спектры отражения. Для определения ширины запрещенной зоны (E_g) оптические спектры перестраивались в координатах Тауца для прямозонных полупроводников ($[h\nu \cdot Y(h\nu)]^2$ от $h\nu$) (рис. 3б). Для оценки коэффициента поглощения из спектров отражения использовалось уравнение Кубелки–Мунка:

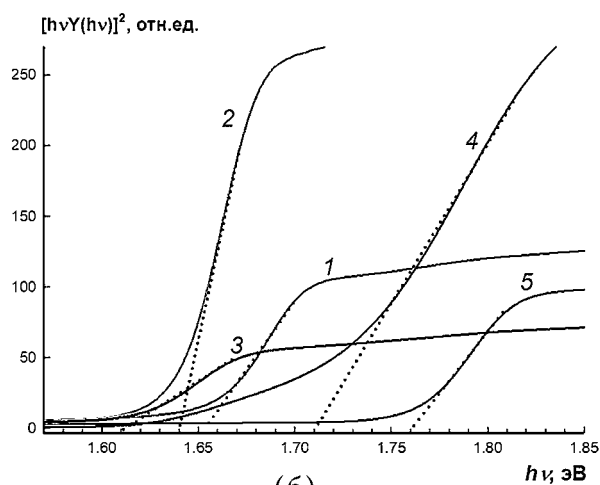
$$Y(h\nu) = \frac{(1-R)^2}{2R} \sim \alpha, \quad (4)$$

где R – коэффициент отражения, α – коэффициент поглощения.

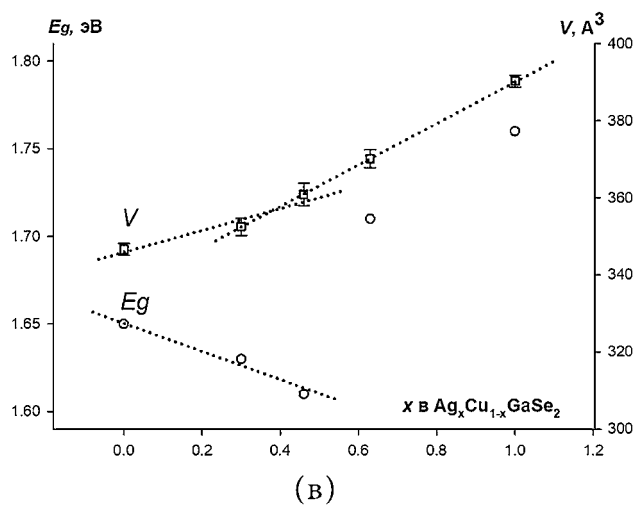
На рис. 3в представлены зависимости ширины запрещенной зоны E_g и объема элементарной ячейки V в зависимости от содержания серебра в порошках $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$. Из рис. 3в видно,



(а)



(б)



(в)

Рис. 3. Спектры отражения (а) и спектры поглощения в координатах Тауца (б): 1 – CuGaSe_2 , 2 – $\text{Ag}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$, 3 – $\text{Ag}_{0.46}\text{Cu}_{0.54}\text{GaSe}_2$, 4 – $\text{Ag}_{0.63}\text{Cu}_{0.37}\text{GaSe}_2$, 5 – AgGaSe_2 . Зависимости ширины запрещенной зоны E_g и объема элементарной ячейки V от содержания серебра в порошках $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ (в).

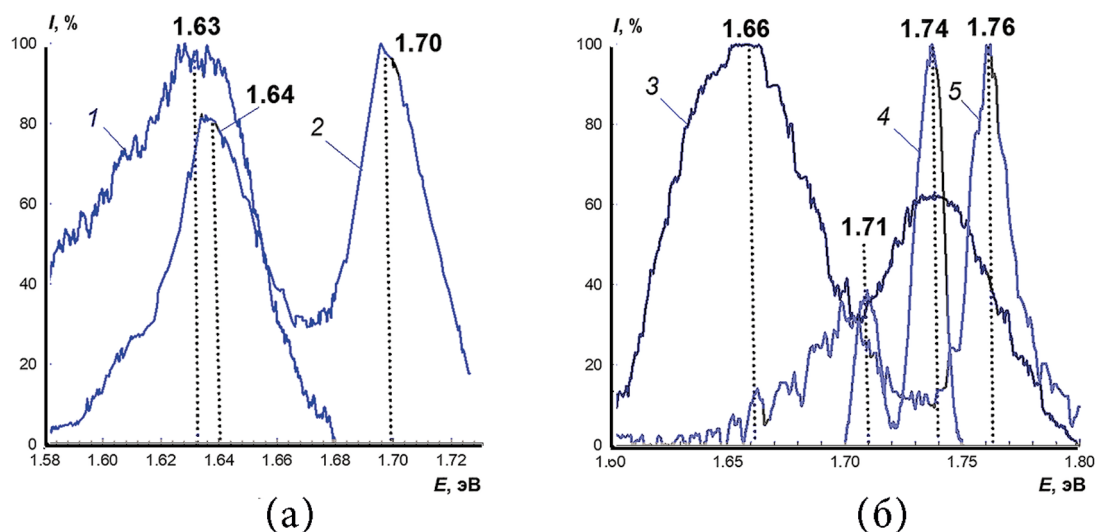


Рис. 4. Спектры люминесценции при $T = 77$ К для $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$: 1 – CuGaSe_2 , 2 – $\text{Ag}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$, 3 – $\text{Ag}_{0.46}\text{Cu}_{0.54}\text{GaSe}_2$, 4 – $\text{Ag}_{0.63}\text{Cu}_{0.37}\text{GaSe}_2$, 5 – AgGaSe_2 .

что E_g при увеличении x сначала уменьшается, а затем растет. Такая аномалия была предсказана в теоретической работе [20], она обусловлена различием в атомных радиусах Cu и Ag и отталкиванием уровней между анионными и катионными p - и d -орбиталями, соответственно. Если учесть, что параметры кристаллической решетки также меняются нелинейно, можно предположить, что и другие свойства $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$, должны меняться немонотонно в диапазоне $0 \leq x \leq 1$. При этом плавное изменение свойств можно ожидать независимо на участке для значений x менее и более ≈ 0.4 .

Спектры низкотемпературной люминесценции

Для изучения дефектной структуры были получены низкотемпературные спектры люминесценции (77 К) для образцов с малыми значениями x и большими значениями x (рис. 4а и б соответственно).

Кривая 1 соответствует образцу CuGaSe_2 и содержит один ярко выраженный максимум при $E = 1.63$ эВ. При внесении серебра на спектрах порошков смешенного состава появляется дополнительный пик. Кривая 5 соответствует крайнему составу AgGaSe_2 и содержит два пика при 1.70 и 1.76 эВ. Значения максимумов приведены в табл. 1. При этом наблюдается постепенное снижение интенсивности пика E_1 и увеличение таковой для E_2 .

По-видимому, первый пик соответствует глубокому акцепторному уровню, второй – межзонному переходу или мелкому донорному уровню. При этом экситонных пиков, которые однозначно могли свидетельствовать о межзонном переходе на спектрах, не наблюдалось. Однако если эти пики

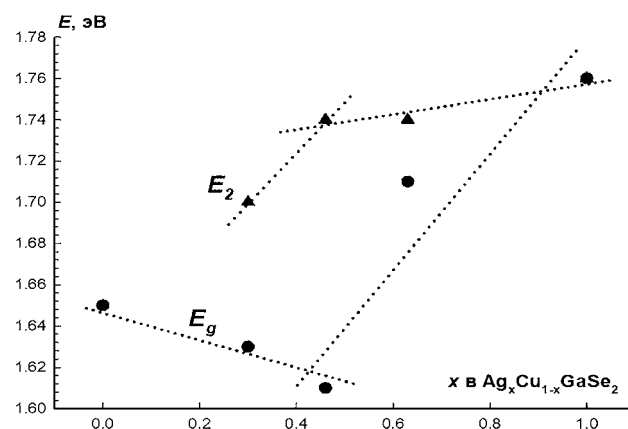


Рис. 5. Зависимости максимума пика E_2 при 77 К из табл. 1 и ширины запрещенной зоны E_g , определенных из спектров отражения при комнатной температуре, от содержания серебра в порошках $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$.

Таблица 1. Значения максимумов E_1 и E_2 на спектрах люминесценции для порошков $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$

Образцы	E_1 , эВ (77 К)	I , %	E_2 , эВ (77 К)	I , %
CuGaSe_2	1.63	100	–	–
$\text{Ag}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$	1.64	80	1.70	100
$\text{Ag}_{0.46}\text{Cu}_{0.54}\text{GaSe}_2$	1.66	100	1.74	62
$\text{Ag}_{0.63}\text{Cu}_{0.37}\text{GaSe}_2$	1.71	38	1.74	100
AgGaSe_2	1.70	32	1.76	100

соответствуют межзонному переходу, то кривая зависимости максимума данных пиков от состава должна иметь такой же ход, как и аналогичная зависимость ширины запрещенной зоны при комнатной температуре. На рис. 5 представлены

зависимости максимума пика E_2 при 77 К и ширины запрещенной зоны E_g , определенных из спектров отражения при комнатной температуре, от содержания серебра в порошках $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$.

Бóльшие значения энергии для пика E_2 по сравнению с E_g , измеренной при комнатной температуре, обусловлены температурным эффектом увеличения ширины запрещенной зоны полупроводника при уменьшении температуры. Например, по данным работы [21] для AgGaSe_2 характерно значение $E_g = 1.824$ эВ при 4 К. Как видно из рис. 5, ход кривых отличается существенным образом. Поэтому можно предположить, что пик E_2 обусловлен не межзонным переходом, а мелким донорным уровнем. По данным работы [22] 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} . При этом авторы работ [23, 24] предполагают, что оба уровня дефектов являются акцепторами с энергией активации 15 и 50 МэВ соответственно. Можно предположить, что наблюдаемые нами пики E_1 и E_2 (табл. 1) на спектрах люминесценции для $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ отвечают тем же дефектам. При этом, как видно из рис. 5 и табл. 1, сначала наблюдается смещение пика E_2 в область высоких энергий до $x \approx 0.4$, после чего его положение меняется незначительно. Это может быть связано с немонотонным изменением структуры образцов. При этом если учесть, что интенсивность пика E_1 постепенно уменьшается, а интенсивность E_2 растет, можно предположить, что при увеличении содержания серебра происходит замещение V_{Se} — глубоких акцепторных уровней мелкими донорными уровнями, такими как V_{cat} .

В литературе имеются сведения о низкотемпературной люминесценции монокристаллов CuGaSe_2 , полученных методом химического транспорта. Например, в работе [25] для спектров при $T = 2$ К наблюдалось два типа люминесценции. Для первого была характерна одна линия с максимумом около 1.675 эВ, который авторы идентифицировали как переход электрона из связанного состояния в свободное. Для второго типа спектров наблюдались еще три дополнительные пика: с максимумом около 1.725 эВ, который отвечает за межзонный переход, при 1.710 эВ, отвечающий так же как в первом случае за переход электрона из связанного состояния в свободное, и при 1.640 эВ, который авторы идентифицируют как фононную реплику. В работе [26] при изучении порошков нелегированной системы CuGaSe_2 методом низкотемпературной люминесценции при 10 К авторы выделяют преобладающее излучение при $E = 1.67$ эВ, что хорошо согласуется

с работой [25] и также объясняется переходом от свободного состояния к связанному, которое характеризуется вакансиями меди. При этом наблюдаемый нами пик с максимумом 1.63 эВ на спектре низкотемпературной люминесценции CuGaSe_2 в литературе не описан. Также стоит отметить, что монокристаллы CuGaSe_2 , описанные в работах [25, 26], были получены методом химического транспорта с использованием галогенсодержащих газов-носителей. Поэтому наблюдаемые авторами пики на спектрах могут быть обусловлены уровнями, которые создают галогены в запрещенной зоне CuGaSe_2 . Можно предположить, что, как и в случае твердых растворов $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$, пик $E_1 = 1.63$ эВ на спектре 1 рис. 4а обусловлен вакансиями селена V_{Se} .

Влияние дефектной структуры на времена жизни фотогенерированных носителей тока

Как было нами показано ранее в кратком сообщении [11], при переходе от CuGaSe_2 к AgGaSe_2 характеристические времена спада микроволновой фотопроводимости увеличиваются. Детальный анализ экспериментальных данных показал, что практически все спады микроволновой фотопроводимости хорошо аппроксимировались двумя экспоненциальными компонентами: “быстрой” и “медленной”. В табл. 2 приведены сводные экспериментальные данные по характеристическим временам спадов “быстрой” и “медленной” компонент микроволнового фотоотклика, полученные нами в работе [11].

Таблица 2. Времена спада фотооткликов в порошках $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ [11]

Образец	t_f , ns	t_s , ns
CuGaSe_2	8 ± 5	–
$\text{Ag}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$	12 ± 5	680 ± 20
$\text{Ag}_{0.46}\text{Cu}_{0.54}\text{GaSe}_2$	6 ± 5	–
$\text{Ag}_{0.63}\text{Cu}_{0.37}\text{GaSe}_2$	10 ± 5	850 ± 20
AgGaSe_2	12 ± 5	910 ± 20

Данные в таблице разделены на две части: для малых значений x до 0.4 и больших значений до 1. На указанных участках наблюдалось линейное изменение E_g . Из таблицы видно, что для каждого участка характерно увеличение времени быстрой компоненты при возрастании концентрации серебра в порошках. Как следует из данных по низкотемпературной люминесценции, при увеличении содержания серебра в порошках для каждой из серий образцов происходит замещение глубоких акцепторных уровней мелкими донорными. Таким образом, увеличение времен жизни фотогенерированных носителей тока

может быть обусловлено уменьшением глубины и количества ловушек для носителей заряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза синтезирована серия твердых растворов $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ с $x = 0; 0.3; 0.46, 0.63; 1$. Установлено, что структура всех полученных образцов тетрагональная (пространственная группа $I-42d$), при этом параметры их кристаллической решетки не соответствуют закону Вегарда до $x \approx 0.4$. Таким образом, изменение свойств твердых растворов $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ на данном участке составов должно быть также различным, что подтверждается зависимостями ширины запрещенной зоны, низкотемпературной люминесценции и времен жизни фотогенерированных носителей тока от состава порошков. Установлено, что E_g образцов меняется нелинейно: сначала уменьшается, а затем возрастает, что подтверждают теоретические расчеты в работе [20].

Комбинацией методов низкотемпературной люминесценции и времязрешенной микроволновой фотопроводимости показано, что для серий 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, по видимому, обусловлено заменой глубоких ловушек для носителей заряда, таких как вакансии селена, более мелкими катионными вакансиями.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят к. ф.-м. н. Е.В. Рабенюк за консультации и интерпретацию данных по времязрешенной микроволновой фотопроводимости, к. х. н. Д.В. Корчагина и к. ф.-м. н. Г.Ф. Шилова за предоставление рентгенограмм, и к. ф.-м. н. Д.М. Седловца за предоставление спектров КР.

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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Turner J.A. // Science. 2004. V. 305. P. 972.
2. Barreto L., Makihira A., Riahi K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2003. V. 28. P. 267.
3. Chen Y., Feng X., Liu M. et al. // Nanophotonics. 2016. V. 5. № 4. P. 524.
4. Valderrama R.C., Sebastian P.J., Enriquez J.P. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2005. V. 88. P. 145.
5. Marsen B., Dorn S., Cole B. et al. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2007. V. 974:0974_CC09–05.
6. Jacobsson T.J., Platzter-Björkman C., Edoff M. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 15027.
7. Moriya M., Minegishi T., Kumagai H. et al. // J. American Chemical Society. 2013. V. 135. № 10. P. 3733.
8. Yokoyama D., Minegishi T., Maeda K. et al. // Electrochem. Commun. 2010. V. 12. P. 851.
9. Zhang L., Minegishi T., Kubota J., Domen K. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16 P. 6167.
10. Huang D., Persson C., Ju Z. et al. // EPL: A letters journal exploring the frontiers of Physics. 2014. V. 105. № 3. P. 37007.
11. Rabenok E.V., Gapanovich M.V. // High Energy Chemistry. 2023. V. 57. № 2. P. 174.
12. Barman B., Handique K.C., Kalita P.K. // Materials Letters. 2024. V. 357. № 15. P. 135638.
13. Ikeda S., Fujita W., Katsube R. et al. // Electrochimica Acta 2023. V. 454. P. 142384.
14. Karaagac H., Parlak M. // Applied Surface Science. 2009. V. 255. P. 5999.
15. Karaagac H., Parlak M. // Applied Surface Science. 2011. V. 257 P. 5731.
16. Beck M.E., Weiss T., Fischer D. et al. // Thin Solid Films. 2000. V. 361. P. 130.
17. Holleman A.F., Wiberg E., Wiberg N. // Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Germany, Berlin: Walter de Gruyter, 1985. 508 p.
18. Theodoropoulou S., Papadimitriou D., Doka S. et al. // Thin Solid Films. 2007. V. 515. P. 5904.
19. Cui Y., Roy U.N., Bhattacharya P. et al. // Solid State Communications. 2010. V. 150. P. 1686.
20. Chen S., Gong X.G., Wei S.H. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 205209.
21. Nigge K.M., Baumgartner F.P., Bucher E. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 1996. V. 43. P. 335.
22. Artus L., Bertrand Y. // Solid State Comm. 1987. V. 61. P. 733.
23. Schon J.H., Baumgartner F.P., Arushanov E. et al. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 6961.
24. Schon J.H., Baumgartner F.P., Arushanov E. et al. // Cryst. Res. Technol. 1996. V. 31. P. 155.
25. Schon J.H., Riazzi-Nejad H., Kloc Ch. et al. // Journal of Luminescence. 1997. V. 72–74. P. 118.
26. Weiss T., Birkholz M., Saad M. et al. // Journal of Crystal Growth. 1999. V. 198/199. P. 1190.

**STUDY OF THE INFLUENCE OF THE COMPOSITION
ON THE CRYSTALLINE STRUCTURE, THE OPTICAL PROPERTIES
AND THE LIFETIME OF PHOTOGENERATED CURRENT CARRIERS
IN $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) SOLID SOLUTIONS**

**V. V. Rakitin^a, M. V. Gapanovich^{a,b*}, D. S. Lutsenko^{a,b}, V. B. Nazarov^a, A. V. Stanchik^c,
V. F. Gremenok^c, A. V. Koblyatskiy^c**

^a *Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry,
RAS, Chernogolovka, Russia*

^b *Moscow State University, Moscow, Russia*

^c *State Scientific and Production Association, Scientific-Practical Materials Research Center
of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

*E-mail: gmw1@mail.ru

In this paper, a series of $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solution powders were prepared by solid-phase synthesis. The single-phase tetragonal structure of the samples (space group I-42d) was determined by a combination of X-ray phase analysis and Raman spectroscopy. It is shown that their lattice parameters do not conform to the Vegard's law up to $x \approx 0.4$. It is found that the width of the forbidden band of the samples also changes nonlinearly: first decreases and then increases. The study of the spectra of low-temperature luminescence and microwave photoconductivity decay has shown that for a series of samples with x from 0 to ≈ 0.4 , and then at the section with $x > 0.4$, an increase in the lifetime of photogenerated current carriers in $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ powders is characteristic. The observed phenomenon seems to be due to the replacement of deep traps for charge carriers, such as selenium vacancies, by smaller cationic vacancies.

Keywords: $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$, lifetime of photogenerated current carriers, doping, structure, properties

REFERENCES

1. Turner J.A. // *Science*. 2004. V. 305. P. 972.
2. Barreto L., Makihira A., Riahi K. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2003. V. 28. P. 267.
3. Chen Y., Feng X., Liu M. et al. // *Nanophotonics*. 2016. V. 5. № 4. P. 524.
4. Valderrama R.C., Sebastian P.J., Enriquez J.P. et al. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2005. V. 88. P. 145.
5. Marsen B., Dorn S., Cole B. et al. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2007. V. 974:0974_CC09–05.
6. Jacobsson T.J., Platzer-Björkman C., Edoff M. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013. V. 38. P. 15027.
7. Moriya M., Minegishi T., Kumagai H. et al. // *J. American Chemical Society*. 2013. V. 135. № 10. P. 3733.
8. Yokoyama D., Minegishi T., Maeda K. et al. // *Electrochem. Commun.* 2010. V. 12. P. 851.
9. Zhang L., Minegishi T., Kubota J., Domen K. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 6167.
10. Huang D., Persson C., Ju Z. et al. // *EPL: A letters journal exploring the frontiers of Physics*. 2014. V. 105. № 3. P. 37007.
11. Rabenok E.V., Gapanovich M.V. // *High Energy Chemistry*. 2023. V. 57. № 2. P. 174.
12. Barman B., Handique K.C., Kalita P.K. // *Materials Letters*. 2024. V. 357. № 15. P. 135638.
13. Ikeda S., Fujita W., Katsube R. et al. // *Electrochimica Acta* 2023. V. 454. P. 142384.
14. Karaagac H., Parlak M. // *Applied Surface Science*. 2009. V. 255. P. 5999.
15. Karaagac H., Parlak M. // *Applied Surface Science*. 2011. V. 257 P. 5731.
16. Beck M.E., Weiss T., Fischer D. et al. // *Thin Solid Films*. 2000. V. 361. P. 130.
17. Holleman A.F., Wiberg E., Wiberg N. // *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Germany, Berlin: Walter de Gruyter, 1985. 508 p.
18. Theodoropoulou S., Papadimitriou D., Doka S. et al. // *Thin Solid Films*. 2007. V. 515. P. 5904.
19. Cui Y., Roy U.N., Bhattacharya P. et al. // *Solid State Communications*. 2010. V. 150. P. 1686.
20. Chen S., Gong X.G., Wei S.-H. // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 75. P. 205209.
21. Nigge K.-M., Baumgartner F.P., Bucher E. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1996. V. 43. P. 335.
22. Artus L., Bertrand Y. // *Solid State Comm.* 1987. V. 61. P. 733.
23. Schon J.H., Baumgartner F.P., Arushanov E. et al. // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 79. P. 6961.
24. Schon J.H., Baumgartner F.P., Arushanov E. et al. // *Cryst. Res. Technol.* 1996. V. 31. P. 155.
25. Schon J.H., Riazi-Nejad H., Kloc Ch. et al. // *Journal of Luminescence*. 1997. V. 72–74. P. 118.
26. Weiss T., Birkholz M., Saad M. et al. // *Journal of Crystal Growth*. 1999. V. 198/199. P. 1190.