

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
ФОТОНИКА

УДК 53.096+541.64+544.77+537.226.1

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИБЕЛИ ФОТОГЕНЕРИРОВАННЫХ
НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Ag_{1-x}Cu_xGaSe_2$**

© 2023 г. Е. В. Рабенюк^а, М. В. Гапанович^{а, б, *}^а Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, проспект Н.Н. Семенова д. 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия^б Московский государственный университет им. Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Ленинские горы, д. 1, Москва, 119991 Россия

*E-mail: gmw1@mail.ru

Поступила в редакцию 25.10.2022 г.

После доработки 07.11.2022 г.

Принята к публикации 10.11.2022 г.

DOI: 10.31857/S0023119323020109, EDN: NHCOWF

В связи с развитием экологически чистой водородной энергетики в настоящее время возникает большой интерес к фотоэлектрохимическим ячейкам в качестве источников получения топлива. Для прямого разложения воды под действием света могут использоваться как фотоактивные аноды, так и катоды. При этом оптимально использование последних ввиду их существенно меньшей коррозии в фотоэлектрохимической ячейке [1]. Для осуществления разложения воды под действием света в фотоэлектрохимической ячейке необходимо, чтобы ширина запрещенной зоны полупроводника фотокатода превышала $E_g = 1.23$ эВ, но оптимальным значением является $E_g \sim 1.7$ эВ [1].

Эффективность данного процесса может превышать 20% при использовании эпитаксиальных слоев полупроводников группы III–V. Однако такие фотокатоды весьма дороги, к тому же содержат такие токсичные элементы как As в своем составе. Альтернатива им – тонкие (1–2 мкм) пленки соединения группы I–III–VI, имеющие структуру халькопирита (E_g в диапазоне от 1 до 2.4 эВ). Особый интерес представляет $CuGaSe_2$ ($E_g = 1.68$ эВ), поскольку он не содержит редкого и востребованного в промышленности индия в своем составе, а также $AgGaSe_2$ ($E_g = 1.6–1.8$ эВ) [1, 2].

Перспективность применения фотокатодов на основе твердых растворов $Ag_{1-x}Cu_xGaSe_2$ впервые продемонстрировано в работе [3]. Установлено, что фотокатоды на основе таких твердых растворов, в которых ~6% меди замещено серебром, демонстрируют значительно больший фототок по сравнению аналогами на основе $CuGaSe_2$. Однако детально механизм данного явления не исследовался.

Это может быть связано как с изменением электропроводности пленок $Ag_{1-x}Cu_xGaSe_2$, так

и времен жизни фотогенерированных носителей тока в них. Частично такие исследования описаны в работах [4, 5]. Однако в данных работах исследовались лишь образцы с содержанием серебра от 1 до 38 мол. %. Кроме того, при их синтезе использовался иод, что вполне могло создавать дополнительные дефекты в решетке.

В данной работе проведены исследования кинетики гибели фотогенерированных носителей тока методом времязрешенной микроволновой фотопроводимости, 36 ГГц (TRMP) [6, 7], в порошках $Ag_{1-x}Cu_xGaSe_2$ в широком диапазоне x . Временное разрешение электрической цепи было ~5 нс. Фотопроводимость возбуждали азотным лазером ЛГИ 505 (длина волны $\lambda = 337$ нм, длительность импульса 8 нс). Максимальная плотность светового потока, падающего на образец была 10^{16} фотон/см² за импульс. Интенсивность света в экспериментах изменяли светофильтрами.

Высокочистые порошки $Ag_{1-x}Cu_xGaSe_2$ ($x = 0; 0.30; 0.64; 1$) были получены методом твердофазного синтеза из элементных Cu, Ag, Ga и S (чистота 4N) в вакуумированных кварцевых ампулах. Синтез осуществлялся в несколько этапов на первом этапе получали $CuGaSe_2$ и $AgGaSe_2$ ($T = 1100^\circ\text{C}$, $t = 48$ ч). После гомогенизации полученных соединений в агатовых ступках, требуемые количества данных соединений спекались в течение 100 ч при $T = 650^\circ\text{C}$ в вакуумированных кварцевых ампулах для получения $Ag_{1-x}Cu_xGaSe_2$.

Исследование данных образцов методом РФА (PANalitical Aeris, излучение Cu-K α) показало, что они однофазны и представляют собой твердые растворы $CuGaSe_2$ – $AgGaSe_2$.

На рис. 1 приведены спады микроволновой фотопроводимости в порошках $CuGaSe_2$ (кривая 1),

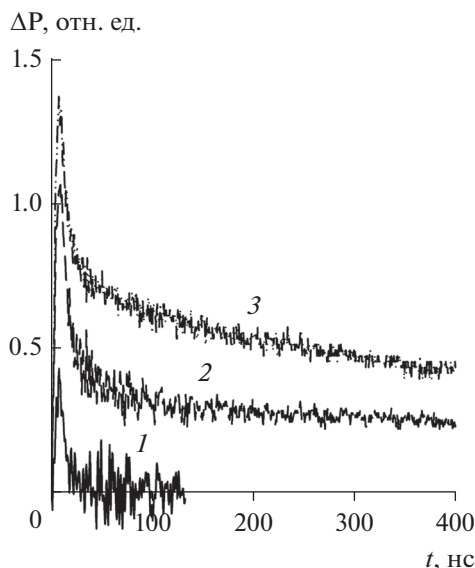


Рис. 1. Спады микроволновой фотопроводимости в порошках CuGaSe_2 (1), AgGaSe_2 (2) и $\text{Ag}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{GaSe}_2$ (3). $I = 10^{16}$ фотон/см² за импульс.

AgGaSe_2 (кривая 2) и $\text{Ag}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{GaSe}_2$ (кривая 3). Из рисунка видно, что 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. 1 приведены сводные экспериментальные данные по характеристическим временам спадов “быстрой” и “медленной” компонент микроволнового фотоотклика. Из таблицы видно, что при увеличении содержания серебра в твердых растворах $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{GaSe}_2$ характеристическое время спада “быстрой” компоненты находится в пределах погрешности, тогда как время спада “медленной” компоненты растет.

На зависимостях амплитуды фотоотклика “быстрой” компоненты от интенсивности падаю-

Таблица 1. Характеристические времена спада “быстрой” и “медленной” компонент микроволнового фотоотклика в порошках $\text{Ag}_{1-\delta}\text{Cu}_\delta\text{GaSe}_2$

Образец	Время спада быстрой компоненты, нс	Время спада медленной компоненты, нс
CuGaSe_2	8 ± 5	—
$\text{Cu}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{GaSe}_2$	12 ± 5	680 ± 20
$\text{Cu}_{0.34}\text{Ag}_{0.63}\text{GaSe}_2$	10 ± 5	850 ± 20
AgGaSe_2	12 ± 5	910 ± 20

щего света, $\Delta P_{\max}(I)$, для всех исследуемых образцов наблюдается нелинейность, что может говорить о наличии процесса рекомбинации свободных электронов и дырок. В этом случае “медленная” компонента микроволнового фотоотклика обусловлена либо захватом носителей тока на акцепторные ловушки, либо вторичными процессами, связанными с повторным выходом из них.

Увеличение времени спада “медленной” компоненты микроволнового фотоотклика может быть связано как с уменьшением концентрации акцепторных ловушек в $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{GaSe}_2$, так и изменением их глубины. Согласно данным работы [8] глубокими акцепторными ловушками в CuGaSe_2 являются дефекты $\text{Ga}_{\text{Cu}}^{2+}$. Тогда, как следует из [5] при увеличении содержания серебра в $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{GaSe}_2$ увеличивается количество донорных дефектов — V_{Se} . Можно предположить, что данные дефекты могут связываться в ассоциаты, например, $\text{Ga}_{\text{Cu}}^{2+} \cdot V_{\text{Se}}^{2-}$, которые являются либо неглубокими акцепторными ловушками, либо нейтральными. Это приводит к уменьшению количества исходных дефектов $\text{Ga}_{\text{Cu}}^{2+}$. Для подтверждения сделанного предположения необходимо дополнительно исследовать полученные образцы методом низкотемпературной люминесценции, что будет сделано нами в следующей работе.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена с использованием УНУ “Установка для измерения времен жизни фотогенерированных носителей тока методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц” в рамках государственного задания № АААА-А19-119070790003-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yubin Chen, Xiaoyang Feng, Maochang Liu et al. // *Nanophotonics*. 2016. V. 5. № 4. P. 524.
2. Valderrama R.C., Sebastian P.J., Enriquez J.P. et al. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2005. V. 88. P. 145.
3. Li Zhang, Tsutomu Minegishi, Jun Kubota, Kazunari Domen // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 6167.
4. Weiss T., Birkholz M., Saad M., et al. // *J. Cryst. Growth*. 1999. V. 198/199. P. 1190.
5. Beck M.E., Weiss T., Fischer D. et al. // *Thin Solid Films*. 2000. V. 361–362. P. 130.
6. Рабенюк Е.В., Калимуллина Д.Р., Гапанович М.В. // *Химия высоких энергий*. 2022. Т. 56. № 6. С. 500–501.
7. Гапанович М.В., Рабенюк Е.В., Голованов Б.И., Седловец Д.М., Новиков Г.Ф. // *Физика и техника полупроводников*. 2021. Т. 55. С. 1176.
8. Su-Huai Wei, Zhang S.B. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2005. V. 66. P. 1994.