

УДК 53.096+ 541.64+544.77+537.226.
 EDN: RTYYGX

PACS: 182.45.Hk

Влияние стехиометрии и условий синтеза на фазовый состав, структуру и электрофизические свойства тонких пленок халькопиритов $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ – перспективных электродов для фотоэлектрохимического разложения воды

© В. В. Ракитин^{1,*}, И. Д. Кулеметьев^{1,2}, У. Р. Бакланова^{1,2}, Д. С. Луценко¹,
 А. В. Станчик³, Е. В. Рабенюк¹, М. В. Гапанович^{1,2,4}

¹ ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, 142432 Россия
 * E-mail: domi-tyan@yandex.ru

² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, ФФФХИ, Москва, 119991 Россия

³ ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
 г. Минск, 220072 Республика Беларусь

⁴ Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
 Московская обл., г. Долгопрудный, 141701 Россия

Статья поступила в редакцию 29.10.2025; после доработки 12.11.2025; принята к публикации 20.02.2026
 Шифр научной специальности: 1.3.11

Изучено влияние стехиометрии и условий синтеза на фазовый состав, структуру и электрофизические свойства тонких пленок халькопиритов $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ на подложках Mo/MoO_x . Установлено, что для получения однофазных пленок наиболее оптимальны отжиг в парах селена при $T = 650^\circ\text{C}$ в течение времени от 15 мин до 30 мин. Для фотокатодов со структурой $\text{Mo/MoO}_x/\text{Ag}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{GaSe}_2$ получено рекордное значение плотности фототока 1.763 mA/cm^2 (при $E = -0.517 \text{ В}$ относительно 3M хлорсеребряного электрода) в условиях освещения, близких к AM1.5, по сравнению с устройствами на основе подобных халькопиритов, описанных в мировой литературе.

Ключевые слова: тонкие пленки, электроды, халькопириты CuGaSe_2 и AgGaSe_2 , фазовый состав, электрофизические свойства.

DOI: 10.51368/1996-0948-2026-1-72-80

Введение

В настоящее время одним из наиболее актуальных направлений развития фотовольтаики является получение водорода методом фотоэлектрохимического разложения воды. Для этой цели применяется большое количество различных соединений – таких, как $\text{Na-TiO}_3\text{:La}$, TiO_2 , $\text{WO}_3\text{@BiVO}_4$, соединения группы $\text{A}^{\text{III}}\text{-B}^{\text{IV}}$, халькопириты $\text{A}^{\text{I}}\text{-B}^{\text{III}}\text{-C}^{\text{VI}}_2$ и другие. Все они могут выступать в качестве фотокатодов или фотоанодов и иметь как определенные достоинства, так и характерные недостатки.

Так фотокатоды на основе $\text{NaTaO}_3\text{:La}$ имеют одну из самых высоких скоростей разложения воды ($9,7 \text{ ммоль/ч}$) и высокий квантовый выход (около 57 % при освещении 270–300 нм). Однако для этого необходимо использовать УФ-излучение, а поверхность фотокатода должна быть неравномерной и позволяющей адсорбировать выделяющийся водород [1]. Применение широкозонного полупроводника n -типа TiO_2 с $E_g = 3 \text{ эВ}$ также требует освещения в УФ-области. Кроме того, для данной системы необходимо наличие Pt или любого полупроводника p -типа в качестве вспомогательного электрода для целевой ре-

акции выделения водорода [1, 2]. По сравнению с TiO_2 соединение BiVO_4 имеет меньшую ширину запрещенной зоны ($E_g = 2,4$ эВ) и затрагивает видимую часть солнечного спектра [3]. В работе [4] показано, что фотоаноды на основе тонких плёнок BiVO_4 обладают эффективностью $\eta = 5,2\%$ (освещение AM1.5), а с применением наноструктур типа ядро-оболочка $\text{WO}_3@\text{BiVO}_4$ КПД таких устройств может составлять до $8,2\%$ [5, 6]. Однако для достижения таких значений и высоких плотностей фототока ($6,56 \text{ мА/см}^2$) требуется тандемная структура в виде $\text{WO}_3@\text{BiVO}_4$ (фотоэлектрохимическая ячейка) – GaAs/InGaAsP (гетеропереход), что очень сильно усложняет конструкцию и цену производства. Фотокатоды на основе тонких плёнок соединений типа $\text{A}^{\text{III}}\text{-B}^{\text{IV}}$ обладают эффективностью до 14% , однако они остаются достаточно сложными в производстве и дорогостоящими в цене. Кроме того, продолжительный срок эксплуатации таких фотокатодов в водных растворах небольшой [7]. Еще одним из видов полупроводников, которые потенциально могут быть использованы для получения водорода – порошки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ($0,2 \leq x \leq 0,35$), обладающие различной шириной запрещенной зоны $E_g = 2,49\text{--}2,68$ в зависимости от содержания цинка в пленках. Такие системы могут работать в видимом диапазоне солнечного света и генерировать водород со скоростью $0,35 \text{ ммоль/ч}\cdot\text{г}_{\text{кат}}$. Однако для эффективного процесса фоторазложения воды необходимо использовать постоянно расходуемый компонент $\text{SO}_3^{2-}/\text{S}^{2-}$, который выступает в качестве донора электронов и способствует процессу восстановления ионов водорода из раствора [8]. На сегодняшний момент более перспективный подход – создание гетероперехода с полупроводниками p -типа для увеличения плотности фототока и более простого переноса электронов к активным центрам на поверхности.

Для достижения данной цели можно использовать альтернативу дорогим фотокатодам на основе полупроводников III–V групп соединения типа $\text{A}^{\text{I}}\text{-B}^{\text{III}}\text{-C}^{\text{VI}}_2$ с кристаллической структурой халькопирита, в частности CuGaSe_2 (CGS) и AgGaSe_2 (AGS), а также твердые растворы на их основе. Главным преимуществом данных соединений является разнообразная ширина запрещенной зоны

($E_g \sim 1,6\text{--}1,8$ эВ), близкая к оптимальному значению для эффективного поглощения солнечного излучения и преодоления термодинамического порога разложения воды ($1,23 \text{ В}$), а также низкая цена по сравнению с соединениями группы $\text{A}^{\text{III}}\text{-B}^{\text{IV}}$ [9, 10, 11]. При учете высоких потенциалов реакций выделения водорода и кислорода, вызванных низкой поверхностной активностью полупроводника в качестве фотоэлектрода и рядом других потерь, оптимальным значением для разложения молекулы воды считается $E_g \sim 1,7$ эВ [12]. Наибольшее распространение для получения высокоэффективных фотокатодов на основе CuGaSe_2 получил метод термического испарения элементов в вакууме. Пленки CGS, полученные этим методом, демонстрируют высокую кристалличность и крупные зерна ($1\text{--}2 \text{ мкм}$), а эффективность фотоэлектрохимического разложения воды достигает $\eta \sim 10\%$ [13]. Известно, что важной особенностью этого метода является контроль состава, так как соотношение Cu/Ga значительно влияет на свойства фотокатодов. В работе [14] устройства на основе пленок с разным соотношением Cu/Ga обладали высокими значениями плотности фототока: $-19,0 \text{ мА/см}^2$ для $\text{Cu/Ga} = 0,85$ и $-12,1 \text{ мА/см}^2$ для $\text{Cu/Ga} = 0,33$ (при потенциале $E = -0,4 \text{ В}$ относительно обратимого водородного электрода, ОБЭ) и 0 мА/см^2 для $\text{Cu/Ga} = 0,85$ и $-8,2 \text{ мА/см}^2$ для $\text{Cu/Ga} = 0,33$ (при потенциале $E = 0 \text{ В}$ отн. ОБЭ) в $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 0,4$). Для чистого монокристалла CuGaSe_2 в работе [15] были достигнуты значения $j_{ph} = 0,3 \text{ мА/см}^2$ (при потенциале $E = 0 \text{ В}$ отн. ОБЭ, что соответствует $-0,517 \text{ В}$ отн. 3М ХСЭ).

Кроме того, авторы многих работ утверждают, что термический отжиг, особенно в атмосфере селена, является мощным инструментом для управления дефектной структурой и, как следствие, фотоэлектрофизическими свойствами. Основная цель такого типа отжига – компенсация потерь селена и устранение селен-дефицитных дефектов (вакансии V_{Se}), которые являются глубокими рекомбинационными центрами. Отжиг способствует пассивации акцепторных уровней, связанных с вакансиями меди V_{Cu} и галлия V_{Ga} [16]. Так, например, отжиг в атмосфере Se резко снижает удельное сопротивление пленок CGS p -типа до $1\text{--}10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ [17]. В некоторых случаях при-

менение быстрого термического отжига уже к готовым солнечным элементам на основе CGS позволило повысить их КПД с 10 % до 11,46 % за счет пассивации границ зерен и улучшения качества гетероперехода [18]. Для высокой эффективности фотокатодов на основе AGS обычно требуется отжиг в атмосфере селена при 600 °C [19], так как при низких температурах отжига образцы представляют собой смесь фаз Ag, Ga₂Se₃, GaSe и целевого AgGaSe₂. В [20] описывается получение фотокатодов на основе AGS без гетероперехода, значение плотности фототока было 0,2 мА/см² (при потенциале $E = -0,1$ В отн. ОБЭ) при освещении светом с длиной волны 420–800 нм (Хе лампа, мощность 300 Вт). Особый интерес представляют твердые растворы Ag_xCu_{1-x}GaSe₂, так как фотокатоды на их основе показывают большие значения фототока. В работе [20] описывают получение пленок смешанного состава, в котором ~6 % меди замещено атомами серебра. Полученный фотокатод со структурой FTO/Ag_{0,06}Cu_{0,94}GaSe₂/CdS/Pt обладал плотностью фототока 8,1 мА/см² (при потенциале $E = 0$ В отн. ОБЭ). В свою очередь фотокатод без гетероперехода FTO/Ag_{0,06}Cu_{0,94}GaSe₂ имел значения плотности фототока $j_{ph} \sim 1,4$ мА/см² (при потенциале $E = 0$ В отн. ОБЭ).

В наших предыдущих работах [21, 22] было установлено, что в системе порошков твердых растворов Ag_xCu_{1-x}GaSe₂ увеличение доли серебра приводит к росту времени жизни фотогенерированных носителей и лучшие значения фототока были характерны для порошков с большим содержанием серебра. Это явление объясняется замещением глубоких ловушек на более мелкие. Однако такие составы не исследовались в качестве фотокатодов для прямого разложения воды в фотоэлектрохимических ячейках.

Поэтому в данной работе изучалось влияние условий синтеза тонких пленок Ag_xCu_{1-x}GaSe₂ на их фазовый состав, структуру и их применимость в качестве фотокатодов для прямого разложения воды в фотоэлектрохимических ячейках.

Экспериментальная часть

Синтез тонких пленок Ag_xCu_{1-x}GaSe₂ проводился в несколько стадий. На первой

стадии методом высокотемпературного твердотельного синтеза были получены интерметаллиды различного состава CuGa₂, Ag₂Ga₃. На следующей стадии синтеза металлы и интерметаллиды необходимой массы термически испарялись в вакууме на предварительно нагретую подложку Мо/МоО_x. Заключительной стадией синтеза являлся отжиг полученных пленок в активной атмосфере селена. Такой способ синтеза халькопиритных пленок иных составов был разработан нами ранее [23] и хорошо себя зарекомендовал. Полученные пленки представляли собой следующую структуру Мо (500 мкм)/МоО_x (0,05 мкм)/Ag_xCu_{1-x}GaSe₂ (1,50 мкм).

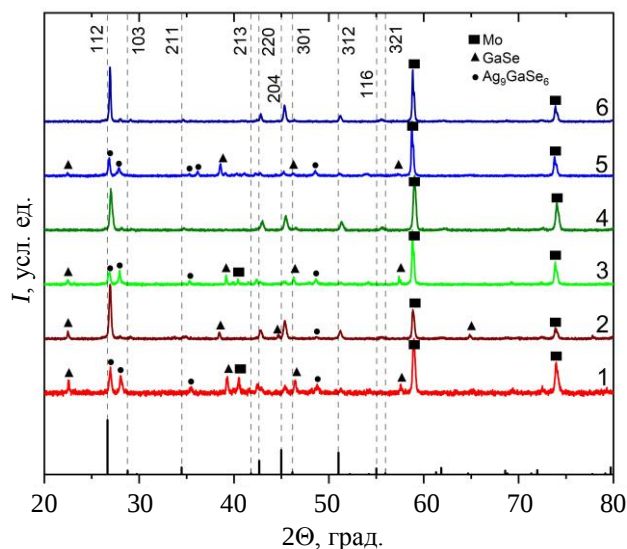
Исследование фазового состава пленок проводилось методом РФА (PANalitical Aeris, излучение Cu-K_α). Исследование применимости полученных пленок в качестве фотокатодов проводилось в трехэлектродной электрохимической ячейке с рабочим электродом стекло/Мо/МоО_{3-x}/пленка Ag_xCu_{1-x}GaSe₂, графитовым противoeлектродом и электродом сравнения 3 М хлорсеребряным электродом (ХСЭ) в условиях импульсного освещения, близких к АМ1.5 (металлогалогенная лампа, $P = 0,1$ Вт/см²). Для увеличения шунтирующего сопротивления осуществлялась изоляция краев образца. В качестве электролита использовался раствор, содержащий CH₃COOH (0,1 М) + CH₃COOK (0,175 М) + K₂SO₄ (0,1 М) (ацетатный буфер с pH = 5), позволяющий уменьшить коррозию подложек Мо/МоО_x. Скорость развертки потенциала 5 мВ/с.

Результаты и их обсуждение

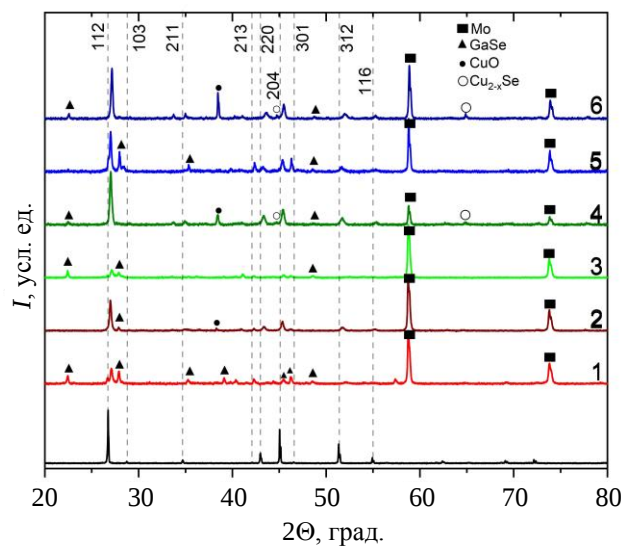
На рис. 1а представлены дифрактограммы пленок AgGaSe₂, полученные при различных условиях. Для пленок AgGaSe₂, полученных при температуре 550 °C, было характерно уменьшение количества примесных фаз с увеличением длительности отжига. В пленках присутствуют примесная кубическая фаза халькопирита Ag₉GaSe₆ (P231), обогащенного серебром, гексагональная фаза GaSe (P63mc) и некоторые фазы, которые не удалось идентифицировать. Интенсивность линий основной фазы AgGaSe₂ с ростом времени отжига уменьшалась. Такое изменение интенсивностей можно связать с термическим разложени-

ем AgGaSe_2 до Ag_9GaSe_6 и легколетучей фазы Ga_2Se_3 при увеличении времени термической обработки. Плёнки AgGaSe_2 , полученные при 650°C , содержали наименьшее количество примесных фаз, чем при 550°C . С увеличени-

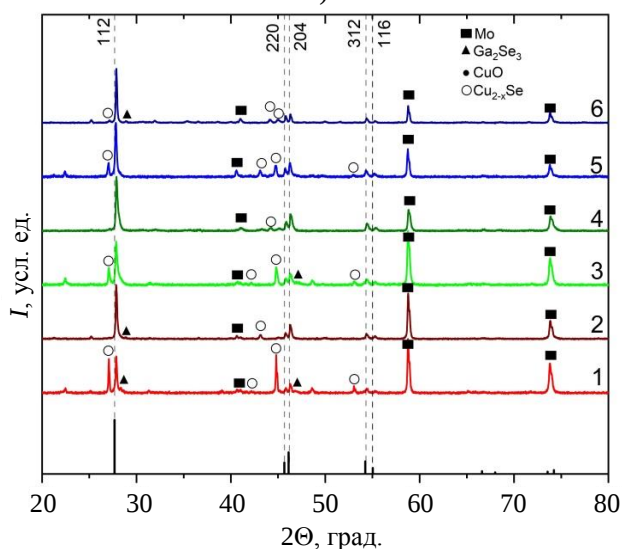
ем длительности термической обработки увеличивается интенсивность линий основной халькопиритной фазы и уменьшается количество примесной фазы GaSe гексагональной модификации (*P63mc*).



а)



б)



в)

Для пленок $\text{Ag}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{GaSe}_2$ (рис 1б), отожженных при 550°C , наблюдается увеличение интенсивности основной фазы и уменьшение интенсивности примесной фазы GaSe . Для пленок, полученных при 650°C , с увеличением времени отжига хоть и наблюдается увеличение интенсивности линий основной халькопиритной фазы, все же присутствуют примесные фазы Cu_{2-x}Se кубической модификации (*F-43m*) и GaSe гексагональной модификации (*P63mc*). Это может быть связано с тем, что, хотя при повышенной тем-

пературе и образуется целевая фаза $\text{Ag}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{GaSe}_2$, но при слишком длительном времени отжига начинает распадаться.

Для пленок CuGaSe_2 (рис. 1в), отожженных при 550°C , было характерно наличие примесных фаз кубической модификации (*F-43m*) Cu_{2-x}Se и Ga_2Se_3 при различной длительности отжига. Вероятно, этого времени при данной температуре недостаточно для формирования однофазной пленки, так как медь с селеном образуют большое количество промежуточных селенидов и равновесия в си-

Рис. 1. Дифрактограммы плёнок AgGaSe_2 (а), $\text{Ag}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{GaSe}_2$ (б) и CuGaSe_2 (в), полученных при условиях: 1) 550°C , 10 мин; 2) 650°C , 10 мин; 3) 550°C , 15 мин; 4) 650°C , 15 мин; 5) 550°C , 30 мин; 6) 650°C , 30 мин. Пунктирными линиями указаны рефлексы эталона AgGaSe_2 и CuGaSe_2 , а также порошка $\text{Ag}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{GaSe}_2$ [21]

системе не успевает установиться. Для пленок AgGaSe_2 , например, такого не наблюдается, так как существует только фаза Ag_2Se и требуется меньше времени для достижения равновесия в системе. Более высокая температура отжига 650°C , как и увеличение длительности термической обработки также не особо влияет на состав получаемых пленок CuGaSe_2 .

Параметры кристаллической решетки a , c и объема элементарной ячейки V для пленок $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$, полученных при различных условиях, менялись нелинейно. При этом для образцов CuGaSe_2 только пленки, полученные при 650°C со временем отжига 30 мин, имеют

самые близкие значения параметров кристаллической решетки $a = 5,611(6) \text{ \AA}$, $c = 10,989(25) \text{ \AA}$ и $V = 346,0(6) \text{ \AA}^3$ по сравнению с порошками того же состава [21, 22]. Среди образцов, содержащих серебро, только пленки $\text{Ag}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{GaSe}_2$, полученные при 650°C со временем отжига 15 мин, и пленки AgGaSe_2 , полученные при 650°C со временем отжига 30 мин, имели схожие значения параметров кристаллической решетки $a = 5,937(9) \text{ \AA}$, $c = 10,87(7) \text{ \AA}$ и $V = 380,0(21) \text{ \AA}^3$ и $a = 5,976(4) \text{ \AA}$, $c = 10,702(23) \text{ \AA}$ и $V = 382,3(5) \text{ \AA}^3$, соответственно, по сравнению с порошками того же состава [21, 22].

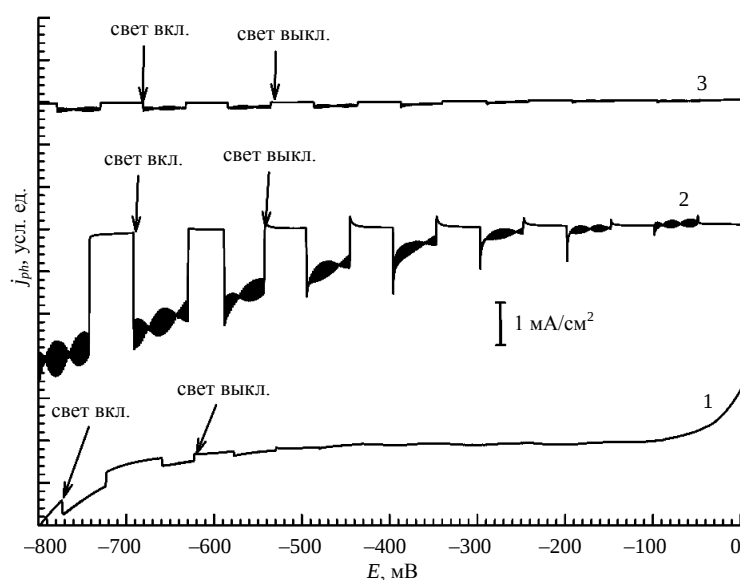


Рис. 2. Вольтамперные зависимости (отн. 3М ХСЭ) в условиях прерывистого освещения светом пленок $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$, полученных при разных условиях:
(1) – CuGaSe_2 (550°C , 30 мин);
(2) – $\text{Ag}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{GaSe}_2$ (550°C , 15 мин);
(3) – AgGaSe_2 (650°C , 10 мин)

На рис. 2 представлены вольтамперные зависимости в условиях прерывистого освещения, наилучшим образом отображающие электрофизические свойства пленок $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$, полученных при разных условиях. Как видно из рисунка пленки различного состава имеют p -тип темновой проводимости, о чем свидетельствует увеличение амплитуды фототока при смещении в отрицательную область потенциала. При этом возрастание плотности фототока коррелируется с увеличением времени жизни фотогенерированных носителей тока для порошков аналогичного состава, описанных нами в [21, 22].

На основе изученных вольтамперных кривых были получены значения плотности фототока j_{ph} для пленок с наилучшими фотоэлектрофизическими характеристиками. Кро-

ме того, на основе изученных вольтамперных кривых были рассчитаны последовательное (R_s) и шунтирующее (R_{sh}) сопротивления исходя из соотношений: $\frac{1}{R_{sh}} \sim \left[\frac{dI}{dE} \right]$ при $E \rightarrow 0$,

$\frac{1}{R_{sh}} \sim \left[\frac{dI}{dE} \right]$ при $I \rightarrow 0$, где I – ток, E – потенциал [24]. Исходя из известной толщины и площади синтезированных пленок рассчитывались значения удельного сопротивления (ρ). В таблице представлены сводные данные с этими значениями для пленок $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$, полученных при разных условиях. Для сравнения с данными, имеющимися в литературе [14, 20], также приведены значения плотностей фототока, пересчитанные относительно 3М ХСЭ.

Таблица

Значения плотности фототока j_{ph} , последовательного R_s и шунтирующего R_{sh} сопротивлений для пленок $Ag_xCu_{1-x}GaSe_2$, полученных при разных условиях

Состав пленки	Условия синтеза	j_{ph} , мА/см ² (при $E = -0,517$ В отн. 3М ХСЭ)	R_s , кОм	R_{sh} , кОм	ρ , МОм·см
CuGaSe ₂	550 °С 10 мин	0,017	2,8	6,6	0,9
	550 °С 15 мин	0,026	71,3	92,2	23,8
	550 °С 30 мин	0,015	39,1	53,5	13,0
	650 °С 10 мин	0,066	5,0	0,5	1,7
	650 °С 15 мин	0,026	4,4	7,3	1,5
	650 °С 30 мин	0,011	5,4	4,9	1,8
Ag _{0,9} Cu _{0,1} GaSe ₂	550 °С 10 мин	0,049	147,5	37,8	49,2
	550 °С 15 мин	1,763	0,5	2,2	0,2
	550 °С 30 мин	0,16	7,9	4,8	2,6
	650 °С 10 мин	0,029	6,0	17,3	2,0
	650 °С 15 мин	0,075	65,3	2,9	21,8
	650 °С 30 мин	0,0074	8,2	5,8	2,7
AgGaSe ₂	550 °С 10 мин	0,014	1,2	12,3	0,4
	550 °С 15 мин	0,029	0,7	16,2	0,2
	550 °С 30 мин	0,132	0,5	7,4	0,2
	650 °С 10 мин	0,012	26,2	59,7	8,7
	650 °С 15 мин	0,035	0,5	2,6	0,2
	650 °С 30 мин	0	–	–	–

Как видно из таблицы, для состава CuGaSe₂ наилучшими значениями плотности фототока $j_{ph} = 0,066$ мА/см² (при $E = -0,517$ В отн. 3М ХСЭ) обладают образцы CuGaSe₂, отожженные при 650 °С в течение 10 мин, что хорошо согласуется с литературными данными для данного типа полупроводниковых материалов [14, 15]. Для образцов на основе AgGaSe₂ лучший фототок $j_{ph} = 0,132$ мА/см² (при $E = -0,517$ В отн. 3М ХСЭ) был получен для пленок, которые отжигались при 550 °С в течение 30 мин. При этом значения шунтирующего и последовательного сопротивлений имеют довольно низкие значения. Полученные данные по плотности фототока хорошо согласуются с [20]. Для фотокатодов со структурой Мо/МоО_х/Ag_{0,9}Cu_{0,1}GaSe₂, отожженных при 550 °С в течение 15 мин, получено рекордное значение плотности фототока 1,763 мА/см² (при $E = -0,517$ В относительно 3М ХСЭ) в условиях освещения, близких к АМ1.5, по сравнению с устройствами на основе подобных халькопиритов, описанных в мировой литературе [14, 15, 20]. При этом материалы об-

разца обладают низкими значениями последовательного $R_s = 0,5$ кОм и удельного $\rho = 0,2$ МОм·см сопротивлений. Таким образом, на основе совокупности полученных нами и литературных [20] данных, можно заключить, что эффективность в твердых растворах $Ag_xCu_{1-x}GaSe_2$ меняется нелинейно. В диапазоне $0 \leq x \leq 0,06$ наблюдается значительное увеличение плотности фототока, далее при $0,06 \leq x \leq 0,2$ наблюдается сильное уменьшение j_{ph} , а затем – снова рост до $x = 0,9$. Полученные электрофизические характеристики пленок хорошо коррелируются с данными по временам жизни для порошков схожего смешенного состава $Ag_xCu_{1-x}GaSe_2$, в которых лучшие значения были получены для образцов с большими концентрациями серебра [21, 22]. Наблюдаемое явление может быть обусловлено изменением дефектной структуры образцов, а именно – уменьшением глубины и количества ловушек для носителей заряда. При увеличении содержания серебра в образцах происходит последовательное замещение глубоких акцепторных уровней мелкими донорными.

Заключение

Проведено исследование влияния стехиометрии и условий синтеза на фазовый состав, структуру и электрофизические свойства тонких пленок халькопиритов $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ на подложках Mo/MoO_x . Установлено, что для синтеза пленок состава $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($x = 0, 0,9$ и 1) на подложках Mo/MoO_x наиболее оптимален отжиг в парах селена при $T = 650^\circ\text{C}$ в течение времени от 15 мин до 30 мин. При данных условиях образуются пленки со структурой халькопирита пространственной группы $I-42d$ с параметрами кристаллической решетки наиболее близкими к таковой для порошков аналогичного состава. При этом наилучшими электрофизическими свойствами и наибольшей эффективностью обладают электроды на основе халькопиритов состава $\text{Ag}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{GaSe}_2$, полученные при $T = 550^\circ\text{C}$ и $t = 15$ мин. При этом наличие в пленках малых количеств данных примесных фаз, по нашему мнению, не влияют существенно образом на фототок, более значительный вклад при этом вносит стехиометрия фотоактивной фазы. На таких образцах в условиях импульсного освещения, близких к АМ1.5, удалось достигнуть рекордной плотности фототока $j_{ph} = 1,763 \text{ мА/см}^2$ (при $E = -0,517 \text{ В}$ относительно 3М ХСЭ). При этом эффективность электродов на основе твердых растворов $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ на всем диапазоне x меняется нелинейно. Возрастание j_{ph} коррелирует с увеличением времен жизни фотогенерированных носителей тока для порошков аналогичного состава, что может быть обусловлено изменением дефектной структуры образцов, а именно – уменьшением глубины и количества ловушек для носителей заряда.

Работа выполнена при финансовой поддержки РНФ (Соглашение № 24-43-10003) и БРФФИ (грант № T23РНФМ-029).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kudo A., Miseki Y. / Chemical Society Reviews. 2009. Vol. 38. P. 253.
2. Eidsvåg H., Bentouba S., Vajeeston P., Yohi S., Velauthapillai D. / Molecules. 2021. Vol. 26. P. 1687.
3. Shafiq I., Hussain M., Shehzad N., Maafa I. M., Akhter P., Shafique S., Razzaq A., Yang W., Tahir M., Russo N. / J. Environmental Chemical Engineering. 2019. Vol. 7. № 4. P. 103265.
4. Abdi F. F., Han L., Smets A. H., Zeman M., Dam B., Van De Krol R. / Nat. Commun. 2013. Vol. 4. № 1. P. 2195.
5. Pihosh Y., Turkevych I., Mawatari K., Uemura J., Kazoe Y., Kosar S., Makita K., Sugaya T., Matsui T., Fujita D., Tosa M. / Scientific reports. 2015. Vol. 5. № 1. P. 11141.
6. Kosar S., Pihosh Y., Turkevych I., Mawatari K., Uemura J., Kazoe Y., Makita K., Sugaya T., Matsui T., Fujita D., Tosa M. / Japanese journal of applied physics. 2016. Vol. 55. № 4S. P. 04ES01.
7. May M. M., Lewerenz H. J., Lackner D., Dimroth F., Hannappel T. / Nature Communications. 2015. Vol. 6. № 1. P. 8286.
8. Del Valle F., Ishikawa A., Domen K., De La Mano J. V., Sánchez-Sánchez M. C., González I. D., Herreras S., Mota N., Rivas M. E., Galván M. Á., Fierro J. L. G. / Catalysis Today. 2009. Vol. 143. № 1-2. P. 51–56.
9. Turner J. A. / Science. 2004. Vol. 305. P. 972.
10. Barreto L., Makihira A., Riahi K. / Int. J. Hydrogen Energy. 2003. Vol. 28. P. 267.
11. Leijtens T., Bush K. A., Prasanna R., McGehee M. D. / Nat. Energy. 2018. Vol. 3. P. 828.
12. Jacobsson J., Fjällström V., Edoff M., Edvinsson T. / Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2015. Vol. 138. P. 87.
13. Ishizuka Sh., Okamoto R., Ikeda Sh. / Adv. Mater. Interfaces. 2022. Vol. 9. № 25. P. 2201266.
14. Mahmoudi B., Caddeo F., Lindenberg T., Schneider T., Hölscher T., Scheer R., Maijenburg A. W. / Electrochim. Acta. 2021. Vol. 367. P. 137183.
15. Ikeda S., Fujita W., Katsube R., Nose Y., Suzuki H., Abe R., Yoshino K. / Electrochimica Acta. 2023. Vol. 454. P. 142384.
16. Пономарева И. П., Серов А. Ю., Боднарь И. В. / Физика твердого тела. 2007. Т. 49. № 1. С. 23–27.
17. Ramakrishna Reddy K. T., Jayarama Reddy P. / Thin Solid Films. 1994. Vol. 253. P. 238–242.
18. Karthikeyan S., Hwang S., Sibakoti M., Bontrager T., Liptak R. W., Campbell S. A. / Appl. Surf. Sci. 2019. Vol. 493. P. 105–111.
19. Jung S., Kim J. / J. Nanosci. Nanotechnol. 2016. Vol. 16. № 5. P. 5279–5284.
20. Zhang L., Minegishi T., Kubota J., Domen K. / Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. Vol. 16. P. 6167.
21. Rakitin V. V., Gapanovich M. V., Lutsenko D. S., Nazarov V. B., Stanchik A. V., Gremenok V. F., Kabyliatski A. V. / High Energ. Chem. 2024. Vol. 58. № 5. P. 492–498.
22. Ракитин В. В., Гапанович М. В., Рабенюк Е. В., Калимуллина Д. Р., Луценко Д. С., Кулеметьев И. Д., Кольцов Е. Н., Станчик А. В., Гременок В. Ф. / Конденсированные среды и межфазные границы. 2025. Т. 27. № 3. С. 441.
23. Алдошин С. М., Бочарова С. И., Новиков Г. Ф., Гапанович М. В. Способ изготовления фоточувствительных халькопиритных пленок. Патент на изобретение № RU 2567191 C1 (РФ). 2015.
24. Das D., Damodare L. / Mater. Chem. Phys. 1998. Vol. 56. Iss. 2. P. 116–124.

Effect of stoichiometry and synthesis conditions on the phase composition, structure, and electrophysical properties of thin films of $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ – chalcopyrites, promising electrodes for photoelectrochemical decomposition of water

V. V. Rakitin^{1,*}, I. D. Kulemetyev^{1,2}, U. R. Baklanova^{1,2}, D. S. Lutsenko¹, A. V. Stanchik³, E. V. Rabenok¹, and M. V. Gapanovich^{1,2,4}

¹ Federal Research Center on Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Region, Chernogolovka, 142432 Russia

* E-mail: domi-tyan@yandex.ru

² Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

³ Scientific-Practical Materials Research Centre, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk 220072 Republic of Belarus

⁴ Moscow Institute of Physics and Technology, Moscow Region, Dolgoprudny, 141701 Russia

Received 29.10.2025; revised 12.11.2025; accepted 20.02.2026

The effect of stoichiometry and synthesis conditions on the phase composition, structure, and electrophysical properties of $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ chalcopyrite thin films on Mo/MoO_x substrates, promising electrodes for photoelectrochemical decomposition of water, is studied. It has been found that annealing in selenium vapor at $T = 650^\circ\text{C}$ for a period of 15 minutes to 30 minutes is most optimal for obtaining single-phase films. For the first time, for samples of the $\text{Ag}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{GaSe}_2$ composition synthesized at 550°C for 15 minutes, a record photocurrent density of 1.763 mA/cm^2 (at $E = -0.517\text{ V}$ relative to 3M SSCE) was obtained under lighting conditions close to AM1.5.

Keywords: thin films, electrodes, chalcopyrites CuGaSe_2 and AgGaSe_2 , phase composition, electrophysical properties.

REFERENCES

1. Kudo A. and Miseki Y., Chemical Society Reviews **38**, 253 (2009).
2. Eidsvåg H., Bentouba S., Vajeeston P., Yohi S., and Velauthapillai D., Molecules **26**, 1687 (2021).
3. Shafiq I., Hussain M., Shehzad N., Maafa I. M., Akhter P., Shafique S., Razzaq A., Yang W., Tahir M., and Russo N., J. Environmental Chemical Engineering **7** (4), 103265 (2019).
4. Abdi F. F., Han L., Smets A. H., Zeman M., Dam B., and Van De Krol R., Nature Communications **4** (1) 2195 (2013).
5. Pihosh Y., Turkevych I., Mawatari K., Uemura J., Kazoe Y., Kosar S., Makita K., Sugaya T., Matsui T., Fujita D., and Tosa M., Scientific reports **5** (1), 11141 (2015).
6. Kosar S., Pihosh Y., Turkevych I., Mawatari K., Uemura J., Kazoe Y., Makita K., Sugaya T., Matsui T., Fujita D., and Tosa M., Japanese journal of applied physics **55** (4S), 04ES01 (2016).
7. May M. M., Lewerenz H. J., Lackner D., Dimroth F., and Hannappel T., Nature Communications **6** (1) 8286 (2015).
8. Del Valle F., Ishikawa A., Domen K., De La Mano J. V., Sánchez-Sánchez M. C., González I. D., Herreras S., Mota N., Rivas M. E., Galván M. Á., and Fierro J. L. G., Catalysis Today **143** (1-2), 51–56 (2009).
9. Turner J. A., Science **305**, 972 (2004).
10. Barreto L., Makihiro A., and Riahi K., Int. J. Hydrogen Energy **28**, 267 (2003).
11. Leijtens T., Bush K. A., Prasanna R., and McGehee M. D., Nat. Energy **3**, 828 (2018).
12. Jacobsson J., Fjällström V., Edoff M., and Edvinssona T., Sol. Energy Mater. Sol. Cells **138**, 87 (2015).
13. Ishizuka Sh., Okamoto R., and Ikeda Sh., Adv. Mater. Interfaces **9** (25), 2201266 (2022).

14. Mahmoudi B., Caddeo F., Lindenberg T., Schneider T., Hölscher T., Scheer R., and Maijenburg A. W., *Electrochim. Acta* **367**, 137183 (2021).
15. Ikeda S., Fujita W., Katsube R., Nose Y., Suzuki H., Abe R., and Yoshino K., *Electrochimica Acta* **454**, 142384 (2023).
16. Ponomareva I. P., Serov A. Yu., and Bodnar I. V., *Physics of the Solid State* **49** (1), 23–27 (2007) [in Russian].
17. Ramakrishna Reddy K. T. and Jayarama Reddy P., *Thin Solid Films* **253**, 238–242 (1994).
18. Karthikeyan S., Hwang S., Sibakoti M., Bontrager T., Liptak R. W., and Campbell S. A., *Appl. Surf. Sci.* **493**, 105–111 (2019).
19. Jung S. and Kim J., *J. Nanosci. Nanotechnol* **16** (5), 5279–5284 (2016).
20. Zhang L., Minegishi T., Kubota J., and Domen K., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 6167 (2014).
21. Rakitin V. V., Gapanovich M. V., Lutsenko D. S., Nazarov V. B., Stanchik A. V., Gremenok V. F., and Kabyliatski A. V., *High Energ. Chem.* **58** (5), 492–498 (2024).
22. Rakitin V. V., Gapanovich M. V., Rabenok E. V., Kalimullina D. R., Lutsenko D. S., Kulemetev I. D., Koltsov E. N., Stanchik A. V., and Gremenok V. F., *Condensed Matter and Interphases* **27** (3), 441 (2025) [in Russian].
23. Aldoshin S. M., Bocharova S. I., Novikov G. F., and Gapanovich M. V. Method of manufacturing photosensitive chalcopyrite films. Patent for invention № RU 2567191 C1 (RF). 2015 [in Russian].
24. Das D. and Damodare L., *Mater. Chem. Phys.* **56** (2), 116–124 (1998).

Об авторах

Ракитин Владимир Валерьевич, к.х.н., старший научный сотрудник, ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН (142432, Россия, Московская обл., г. Черноголовка, пр. академика Семенова, 1). E-mail: domi-tyan@yandex.ru SPIN-код: 2273-0113, Author ID https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=897817, Orcid ID 0000-0001-6582-5212

Кулеметьев Иван Денисович, студент, ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН (142432, Россия, Московская обл., г. Черноголовка, пр. академика Семенова, 1); Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, ФФХИ (119991, Россия, Москва, Ленинские горы, 1). E-mail: ivan-2002@bk.ru

Бакланова Ульяна Руслановна, студент, ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН (142432, Россия, Московская обл., г. Черноголовка, пр. академика Семенова, 1); Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, ФФХИ (119991, Россия, Москва, Ленинские горы, 1). E-mail: ulyana.baklanova@mail.ru

Луценко Денис Сергеевич, младший научный сотрудник, ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН (142432, Россия, Московская обл., г. Черноголовка, пр. академика Семенова, 1). E-mail: rylah161den@mail.ru Orcid ID 0009-0000-5788-7763

Станчик Алёна Викторовна, к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник, ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению» (220072, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Петруся Бровки, 19). E-mail: alena.stanchik@bk.ru Orcid ID 0000-0001-8222-8030, Scopus Author ID www.scopus.com/authid/detail.uri?authorid=57200500542

Рабенок Евгения Витальевна, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН (220072, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Петруся Бровки, 19). E-mail: jane.rabenok@yandex.ru SPIN-код: 6923-7417, Author ID 123644, Orcid ID 0000-0002-3500-6918

Гапанович Михаил Вячеславович, к.х.н., руководитель группы ППИКМ, ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН (142432, Россия, Московская обл., г. Черноголовка, пр. академика Семенова, 1); Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, ФФХИ (119991, Россия, Москва, Ленинские горы, 1); Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет) (141701, Россия, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9). E-mail: gmw1@mail.ru Orcid ID 0000-0002-9109-6532, Scopus Author ID www.scopus.com/authid/detail.uri?authorid=6506377278