АННОТАЦИЯ

диссертационной работы на тему

«СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНООКСИДНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ»

представленной на соискание степени доктора философии (PhD)

по специальности

6D071000 (8D07110) – «Материаловедение и технология новых материалов»

ПУЗИКОВА ДАРЬЯ СЕРГЕЕВНА

Общая характеристика работы. В диссертационной работе представлены результаты экспериментального исследования структуры и фотоэлектрохимических свойств тонких пленок сложнооксидной системы медь-висмут, модифицированных примесью металлов.

Актуальность темы.

Фотоэлектрохимические солнечные элементы (PECC) представляют собой устройства, предназначенные для преобразования солнечной энергии в электрическую с использованием фотоэлектрохимических реакций. В отличие от традиционных солнечных панелей, принцип действия которых основан на фотоэлектрическом эффекте в полупроводниковых структурах, работа PECC обусловлена электрохимическими процессами, обеспечивающими генерацию электрического тока.

Функционирование PECC основано на способности фоточувствительных материалов (TiO_2, ZnO, CdSe и др.) поглощать солнечное излучение. Это приводит к образованию электронно-дырочных пар, разделение и транспорт которых в замкнутой электролитической системе сопровождаются протеканием окислительно-восстановительных (редокс) реакций и возникновением электрического тока.

Одним из ключевых преимуществ PECC является их экологическая безопасность – использование солнечной энергии и химических реакций без вредных выбросов делает PECC устойчивым и возобновляемым источником энергии. В отличие от традиционных кремниевых солнечных батарей, PECC характеризуются высокой эффективностью даже при рассеянном или слабом освещении, что расширяет области их применения, включая условия низкой освещённости. Дополнительным преимуществом является простота изготовления PECC с использованием малозатратных процессов, включая печатные и химические методы нанесения, а также возможность масштабирования и интеграции с различными устройствами.

Указанные свойства обуславливают широкий спектр применений PECC, включая преобразование солнечного света в электричество (например, в ячейках на основе TiO_2, таких как ячейки Гретцеля) и получение водорода путем фотоэлектрохимического расщепления воды — одного из наиболее перспективных направлений водородной энергетики. Современные

исследования направлены на разработку эффективных материалов, способных повысить производительность этого процесса.

Достаточно длительное время наиболее перспективными соединениями для РЕСС считались оксиды металлов (TiO_2, ZnO, SnO) и перовскиты, в состав которых входит метиламмоний (CH_3NH_3), металлический катион (чаще всего Pb^{2+}) и галогенид (I^- или Br^-). Однако, несмотря на высокие показатели эффективности, практическое применение данных соединений ограничивается двумя значимыми факторами. Во-первых, это токсичность, обусловленная присутствием свинца в их составе, что представляет потенциальную опасность для окружающей среды и здоровья человека. Во-вторых, низкая термодинамическая и химическая стабильность: под воздействием ультрафиолетового излучения, влаги и температурного воздействия перовскитные материалы склонны к быстрому разложению, что существенно снижает их эксплуатационные характеристики и надёжность функционирования в условиях реального применения. В связи с этим активно ведутся исследования по поиску альтернативных соединений с аналогичной электронной структурой, но без указанных недостатков.

Одним из актуальных направлений в разработке материалов для РЕСС является использование висмутсодержащих соединений, обладающих фотоэлектрическими характеристиками, сопоставимыми с традиционно применяемыми полупроводниками на основе теллура, кадмия или свинца, при этом обладающими повышенной химической стабильностью и экологической безопасностью. Так сложнооксидное соединение $CuBi_2O_4$ представляет особый интерес как перспективный материал для фотокатодов в РЕСС ввиду своей оптимальной для поглощения солнечной энергии в видимой части спектра шириной запрещенной зоны (1,6–1,8 эВ), высокой термической и химической стабильности, нетоксичности при производстве и использовании, доступности и дешевизны исходных реагентов.

Из анализа теоретических исследований можно сделать заключение, что в РЕСС с фотокатодом $CuBi_2O_4$ возможно достижение эффективности преобразования солнечного излучения до ~24%. Однако из анализа экспериментальных результатов следует, что достичь расчетных значений фототока и квантовой эффективности на практике пока не удается.

Это связано тем, что диффузионная длина носителей заряда в $CuBi_2O_4$ (10–52 нм) намного короче, чем глубина проникновения света, значения подвижности ($1{,}2 \cdot 10^{-3} см^2 В^{-1} с^{-1}$) и времени жизни носителей заряда (32–819 нс) невысоки, а возможное наличие собственных дефектов способствует увеличению процесса рекомбинации носителей зарядов. Введение контролируемых примесей в пленки $CuBi_2O_4$, а также структурирование их поверхности является одним из эффективных подходов для решения данной проблемы. Таким образом, с учетом вышесказанного разработка простой технологии получения и модифицирования фоточувствительных тонких полупроводниковых пленок $CuBi_2O_4$, а также изучение их структуры и фотоэлектрохимических свойств является важной фундаментальной и прикладной задачей материаловедения.

Цель диссертационной работы заключалась в изучении структуры и фотоэлектрохимических свойств тонких пленок сложнооксидной системы медь-висмут $CuBi_2O_4$, модифицированных примесью серебра (Ag) и платины (Pt), для их использования в фотоэлектрохимических солнечных элементах.

Задачи исследования:

– разработать и оптимизировать технологию получения тонких плёнок сложнооксидной системы медь-висмут $CuBi_2O_4$ методом электроосаждения с последующей модификацией структуры путём введения примесей серебра (Ag) методом электрохимического соосаждения и поверхностной модификацией посредством нанесения наночастиц платины (Pt).

– изучить структуру тонких пленок $CuBi_2O_4$, а также тонких пленок $CuBi_2O_4$ после модификации состава примесью серебра (Ag) и модификации поверхности частицами платины (Pt) с использованием спектроскопических и дифракционных методов.

– исследовать фотоэлектрохимические свойства тонких пленок сложнооксидной системы медь-висмут до и после их модификации.

– исследовать перспективы использования тонких пленок $CuBi_2O_4$, пленок $CuBi_2O_4$ модифицированных примесью серебра (Ag) и частицами платины (Pt) в фотоэлектрохимических солнечных элементах.

Объект исследования. Пленки сложнооксидной системы медь-висмут состава $CuBi_2O_4$, полученные методом электрохимического осаждения, а также пленки $CuBi_2O_4$, модифицированные примесью серебра путем соосаждения, и наночастицами платины на поверхности методом dip coating.

Предмет исследования. Состав, структура и фотоэлектрохимические свойства пленок сложнооксидной системы медь-висмут, модифицированные примесью серебра в матрице и наночастицами платины на поверхности.

Положения, выносимые на защиту:

1. Получение тонких пленок на основе сложнооксидной системы медь-висмут состава $CuBi_2O_4$ модифицированных серебром с заданной структурой достигнуто в результате одностадийного процесса методом совместного электроосаждения. В пленках $CuBi_2O_4$(Ag) серебро частично встраивается в кристаллическую решетку, замещая атомы висмута, а также присутствует на поверхности пленок $CuBi_2O_4$ в виде смеси оксидов Ag_2O и Ag-O.

2. Эффективная модификация поверхности пленок $CuBi_2O_4$ примесью платины достигнута оптимизированным методом dip coating с использованием H_2PtCl_6. При этом на поверхности пленок $CuBi_2O_4$ образуются игольчатые структуры платины с размерами длиной ~100-200 нм и диаметром до 40 нм в химическом состоянии Pt^0, не образующие связи с матрицей.

3. Существенное увеличение квантовой эффективности (в 4 раза) фотокатодов на основе тонких пленок сложнооксидной системы медь-висмут $CuBi_2O_4$ достигается путем модифицирования матрицы пленок серебром с концентрацией до 1 ат. %.

4. Модифицирование поверхности тонких пленок сложнооксидной системы медь-висмут $CuBi_2O_4$ наночастицами платины (до 10 ат %) методом

dip coating существенно увеличивает выход водорода (в 7 раз) при фотокаталитическом процессе.

Экспериментальные и теоретические методы. Состав и структура пленок исследовались энергодисперсионным анализом (EDS), электронной дифракцией, методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рамановской спектроскопии; методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения (ВР РФЭС), также использовались РЕС методы исследования фотоэлектрохимических свойств.

Научная новизна заключается в следующем:

1. Впервые разработан одностадийный электрохимический метод получения тонких плёнок $CuBi_2O_4$, модифицированных серебром. Установлено, что атомы серебра частично замещают атомы висмута в кристаллической решётке и одновременно присутствуют на поверхности в виде оксидных форм Ag_2O и Ag–O.
2. Предложен и реализован оптимизированный способ модификации поверхности плёнок $CuBi_2O_4$ платиной методом dip coating с использованием прекурсора H_2PtCl_6, что обеспечивает формирование на поверхности игольчатых наноструктур металлической Pt^0, не взаимодействующих химически с матрицей.
3. Впервые показано, что легирование тонких плёнок $CuBi_2O_4$ серебром в концентрации до 1 ат. % приводит к четырёхкратному увеличению квантовой эффективности фотокатодов. Повышение фотоэлектрохимической активности связано с замещением ионов Bi^{3+} одновалентным серебром Ag^+, что сопровождается формированием анионных вакансий, ростом концентрации дырок и снижением скорости рекомбинации носителей заряда.
4. Впервые установлено, что модификация поверхности плёнок $CuBi_2O_4$ наночастицами Pt в концентрации до 10 ат. % обеспечивает семикратное увеличение выхода водорода в фотокаталитическом процессе за счёт повышения межфазной активности и катализаторной эффективности платины.

Связь диссертационной работы с научно-исследовательскими программами. Диссертационная работа выполнялась в рамках НИР по программе грантового финансирования научных исследований КН МОН РК по темам: AP05130392 «Повышение энергоэффективности фотоэлектрохимических солнечных элементов за счет применения новых полупроводниковых материалов» (2018-2020 гг.), AP08856338 «Фотоэлектрохимические солнечные элементы на основе тонкопленочных полупроводниковых соединений висмута» (2020-2022 гг.).

Апробация работы проведена на семинарах КФТТиНФ КазНУ им. аль-Фараби и на 15 международных научных конференциях, в том числе: The 70th Annual Meeting of the ISE. Electrochemistry: Linking Resources to Sustainable Development (Durban, South Africa); Объединенная конференция "Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике"(г. Черноголовка, Россия); III Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии» (г. Тамбов, Россия) - доклад награжден в номинации «Филигранная техника

эксперимента»; 6^{th}/ 7^{th}/8^{th}/10^{th}/12^{th} International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (Almaty/Nur-Sultan, Kazakhstan) – в 2020 г. доклад награжден в номинации «Лучший постерный доклад» и др.

По материалам диссертации опубликовано 25 печатных работ, в том числе 4 публикации в журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science (2 articles (Q2-Q3)+2 proceedings), 5 публикации (включая 1 патент) в изданиях, рекомендуемых КОКНВО, 15 в материалах международных конференций.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обусловлена проведением исследований на современном сертифицированном оборудовании с привлечением современных методик. По результатам исследования получен патент на полезную модель № 4771, 11.03.2020 г. Способ изготовления композиционного медь-висмут оксидного электрода для фотоэлектрохимического применения.

Практическая значимость исследования

В работе получено четырехкратное увеличение значений плотности фототока при использовании полученных пленок сложнооксидной системы медь-висмут $CuBi_2O_4$(Ag), а также получено увеличение выхода водорода в 7 раз при использовании полученных пленок сложнооксидной системы медь-висмут $CuBi_2O_4$/Pt, при использовании в качестве фотоэлектродов в фотокаталитическом процессе. Таким образом, на основе разработанных технологий и анализа полученых результатов исследования структуры тонких пленок сложнооксидной системы медь-висмут $CuBi_2O_4$ и их модифицированных аналогов $CuBi_2O_4$(Ag) и $CuBi_2O_4$/Pt можно сделать заключение о возможности их использования качестве фотоэлектродов в фотоэлектрохимичском и фотокаталитическом процессах, что является важным для развития фундаментальной и прикладной задачи материаловедения и технологии новых материалов.

Личный вклад диссертанта

Автором в составе исследовательской группы отработана технология получения и методика примесной и поверхностной модификации тонких пленок сложнооксидной системы медь-висмут ($CuBi_2O_4$). Проведены исследования структуры, состава и фотоэлектрохимических свойств тонких пленок $CuBi_2O_4$ до и после модификации состава и поверхности с использованием спектроскопических и дифракционных методов. Автором лично изучена структура методом РФЭС и проведен анализ результатов, полученных методами СЭМ, электронной дифракции, РФЭС, рамановской спектроскопии, методом РЕС. Защищаемые положения, основные результаты и выводы сформулированы совместно с научными консультантами.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа содержит список обозначений и сокращений, введение, основную часть из четырех разделов, заключение и список использованных источников. Объем диссертации составляет 138 страниц машинописного текста, включая 50 рисунков, 18 таблиц и 219 источников использованной литературы.