Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби

УДК 66.017:537.222.22 На правах рукописи

ПУЗИКОВА ДАРЬЯ СЕРГЕЕВНА

Структура и физические свойства новых полупроводниковых материалов на основе сложнооксидных систем для фотоэлектрохимических солнечных элементов

6D071000 – Материаловедение и технология новых материалов

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты
д.ф.-м.н., профессор
Приходько О.Ю.
д.ф.-м.н., профессор
Юшкенас Р.

Республика Казахстан
Алматы, 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ 4
ВВЕДЕНИЕ 6
1 ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА И МОДИФИКАЦИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК $CuBi_2O_4$ ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ 11
1.1 Полупроводниковые соединения висмута 11
1.2 Структура сложнооксидного соединения $CuBi_2O_4$ 14
1.3 Свойства тонких полупроводниковых пленок $CuBi_2O_4$ 16
1.4 Методы получения пленок $CuBi_2O_4$ 18
1.4.1 Физические методы получения пленок $CuBi_2O_4$ 20
1.4.2 Химические методы получения 26
1.5 Улучшение полупроводниковых свойств тонких пленок $CuBi_2O_4$ с помощью методов легирования и модификации поверхности 42
1.6 Применение тонких пенок $CuBi_2O_4$ 48
1.7 Постановка задачи исследования 54
Выводы по разделу 1 55
2 ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И СТРУКТУРА ПЛЕНОК $CuBi_2O_4$, $CuBi_2O_4$(Ag) И $CuBi_2O_4$/Pt 57
2.1 Технология получения тонких пленок $CuBi_2O_4$ методом потенциостатического электроосаждения 57
2.2 Технология модифицирования тонких пленок $CuBi_2O_4$ благородными металлами (Ag, Pt) 61
2.2.1 Модификация матрицы тонких пленок $CuBi_2O_4$ атомами серебра 61
2.2.2 Модифицирование поверхности тонких пленок $CuBi_2O_4$ частицами платины 63
2.3 Структура тонких пленок $CuBi_2O_4$, $CuBi_2O_4$(Ag), $CuBi_2O_4$(Pt) по данным рамановской спектроскопии 68
2.3.1 Исследование структуры тонких пленок $CuBi_2O_4$ методом Рамановской спектроскопии 68
2.3.2 Исследование структуры тонких пленок $CuBi_2O_4$(Ag) методами Рамановской спектроскопии и рентгенофазового анализа 69
2.3.3 Исследование структуры тонких пленок $CuBi_2O_4$/Pt методами Рамановской спектроскопии 71
2.4 Исследование структуры тонких пленок $CuBi_2O_4$, $CuBi_2O_4$(Ag), $CuBi_2O_4$(Pt) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) 73
2.4.1 Обзорные спектры РФЭС тонких пленок $CuBi_2O_4$, $CuBi_2O_4$(Ag), $CuBi_2O_4$(Pt) 73
2.4.2 Химическое состояние элементов в тонких пленках $CuBi_2O_4$ 75
2.4.3 Химическое состояние элементов в тонких пленках $CuBi_2O_4$/Ag 79
2.4.4 Химическое состояние элементов в тонких пленках $CuBi_2O_4$/Pt 85
Выводы по разделу 2 92

3 ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК $CuBi_2O_4$, $CuBi_2O_4$(Ag), $CuBi_2O_4$/Pt 95
3.1 Фотоэлектрохимические свойства тонких пленок $CuBi_2O_4$ 95
3.2 Фотоэлектрохимические свойства тонких пленок $CuBi_2O_4$(Ag)..... 98
3.3 Фотоэлектрохимические свойства тонких пленок $CuBi_2O_4$/Pt..... 100
Выводы по разделу 3..... 102
4 ПРИМЕНЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК $CuBi_2O_4$, $CuBi_2O_4$(Ag), $CuBi_2O_4$/Pt В ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ..... 103
4.1 Фотоэлектрохимическая ячейка для исследования процессов выделения водорода 103
4.2 Использование фотокатодов $CuBi_2O_4$ и $CuBi_2O_4$(Ag) для фотоэлектрохимического разложения воды..... 105
4.3 Использование фотокатодов $CuBi_2O_4$/Pt для фотоэлектрохимического разложения воды 107
4.3.1 Использование фотокатодов $CuBi_2O_4$/Pt для фотоэлектрохимического разложения воды 107
4.3.2 Фотоэлектрохимическая стабильность $CuBi_2O_4$/Pt при фотокаталитическом процессе разложения воды..... 110
Выводы по разделу 4..... 113
ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... 114
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 116
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ 135

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ABX_3	–	Перовскитные многокомпонентные соединения
AE	–	Противоэлектрод в трехэлектродной ячейке
CBD	–	Химическое осаждение из раствора или расплава
$CuBi_2O_4$	–	Тонкие пленки сложнооксидной системы Cu-Bi, осажденные на FTO
$CuBi_2O_4$(Ag)	–	Тонкие пленки сложнооксидной системы Cu-Bi, модифицированные Ag
$CuBi_2O_4$/Pt	–	Тонкие пленки сложнооксидной системы Cu-Bi, модифицированные наночастицами Pt
CVD	–	Химическое осаждение из газовой фазы
DC	–	Постоянный ток
DFT	–	Модель, используемая при квантово-химических расчетах
Dropcoasting	–	Метод синтеза тонкопленочных покрытий путем капельного литья
EDLC	–	Электрическая двухслойная емкость
FTO	–	Стекло, покрытое фторированным оксидом олова
LIB	–	Литий-ионные аккумуляторы
Li-S	–	Литий-серные аккумуляторы
PECC	–	Фотоэлектрохимические солнечные элементы
PEG	–	Полиэтиленгликоль
PC	–	Фотокаталитические системы
PVD	–	Физическое осаждение из паровой фазы
PLD	–	Импульсное лазерное напыление
RE	–	Вспомогательный электрод
RF	–	Радиочастотное (RF) магнетронное распыление
RHE	–	Обратимый водородный электрод
RTP	–	Метод быстрой термической обработки
SARS-CoV-2	–	Разновидность коронавируса
SEM/СЭМ	–	Сканирующая электронная микроскопия
SIB	–	Натрий-ионные аккумуляторы
STH	–	Эффективность преобразования солнечного излучения в водород
TEM	–	Просвечивающая электронная микроскопия
TEOF	–	Триэтилортоформиат

VHN	–	Твердость по Виккерсу
WE	–	Рабочий электрод
XPS/ ВР РФЭС	–	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия высокого разрешения
РФА	–	Рентгенофазовый анализ
УНТ	–	Углеродные нанотрубки
УФ	–	Ультрафиолетовый спектр
ФЭХ	–	Фотоэлектрохимические элементы
C	–	концентрация в объеме раствора, моль/л
$E^0_{H_2O/\,H_2,O_2}$	–	Стандартный потенциал разложения воды
$E_{изм}$	–	Измеренный потенциал, В
$E_{стац}$	–	Стационарный потенциал, В
E	–	Потенциал, В
E_g	–	Ширина запрещенной зоны, эВ
F	–	Постоянная Фарадея
i_m	–	Плотность темнового тока
$i_{св}$	–	Плотность тока при освещении
$i_ф$	–	Плотность фототока, мкА/см^2
$i_{ф\,\max}$	–	Максимальный достигнутый фототок, мкА/см^2
$I_{св}$	–	Мощность источника излучения, мВт/см^2
I	–	Ток, мА
$+h\nu$	–	Режим освещения
$-h\nu$	–	Режим темноты
S	–	Площадь электрода, см^2
$\boldsymbol{t}$	–	Время
T	–	Температура, °C
U	–	Напряжение, В
Y	–	Квантовая эффективность
Y_{max}	–	Максимальная достигнутая квантовая эффективность
λ	–	Длина волны, нм
v	–	Скорость развертки потенциала, мВ/с
ω	–	Интенсивность света

ВВЕДЕНИЕ

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 PECC 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 ($1{,}2\cdot10^{-3}$ 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 возможно 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 возможна 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 публикаций (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.

1 ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА И МОДИФИКАЦИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК $CuBi_2O_4$ ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В данном разделе рассмотрены свойства, особенности структуры, методы получения и области применения тонких полупроводниковых пленок на основе сложнооксидной системы медь-висмут $CuBi_2O_4$. Проанализированы результаты модифицирования структуры и поверхности пленок $CuBi_2O_4$ различными металлами и, в частности, серебром и платиной. Рассмотрены современные тенденции модифицирования поверхности и структуры пленок $CuBi_2O_4$ металлами. Раскрыты вопросы применения пленок $CuBi_2O_4$ и их модифицированных аналогов.

1.1 Полупроводниковые соединения висмута

Полупроводниковые соединения в виде тонких пленок находят широкое применение в различных областях науки, техники, промышленности: оптоэлектроника, микро и наноэлектроника, светодиоды, датчики ионизирующего излучения, фотодетекторы, газовые сенсоры [1], [2], микроволновые диоды [3], транзисторы [4], фотовольтаика и фотокатализ [5], и т.д. При этом большое внимание уделяется устройствам, в основе функционирования которых лежит преобразование солнечной энергии в электрическую. К ним относятся уже привычные солнечные элементы и жидкостные фотоэлектрохимические ячейки. К преимуществам последних стоит отнести простоту изготовления, низкую стоимость по сравнению с кремниевыми солнечными элементами, возможность широкой настройки спектральной чувствительности, а также допустимость использования гибких подложек и прозрачных электродов [6], [7], [8], [9] .

Основным свойством полупроводниковых соединений, обуславливающим их активное использование в различных электронных, оптических, вольтаических, фотоэлектрических и фотоэлектрохимических и других устройствах является явление внутреннего фотоэффекта. Под действием электромагнитного излучения в таких материалах наблюдается возрастание электропроводности (фотопроводимости) и уменьшение сопротивления, что связано с генерацией дополнительных носителей заряда.

В последнее время одними из самых эффективных полупроводниковых соединений, исследуемых для применения в фотоэлектрохимических устройствах, являются различные перовскитные многокомпонентные соединения состава ABX_3, (A – метиламмоний CH_3NH_3), B - катион металла (обычно Pb^{2+}), X - галогенид (I^- или Br^-). Для лабораторных образцов с одним переходом коэффициент преобразования энергии достиг значения 25,7%, рекордной эффективности в 29,8% достигли тандемные перовскитно-кремниевые соединения [10]. Основными преимуществами перовскитных соединений являются высокие коэффициенты оптического поглощения, благодаря которым обеспечиваются превосходные фотоэлектрические

характеристики, включая высокую плотность фототока и эффективность преобразования энергии. Кроме того, эти материалы характеризуются значительной диэлектрической проницаемостью, благодаря которой происходит экранирование кулоновского взаимодействия между электронами и дырками, и снижение вероятности их рекомбинации. Это особенно важно в фотоэлектрических и фотокаталитических материалах, в которых увеличение времени жизни носителей заряда повышает эффективность преобразования энергии [11]. Однако, одним из самых главных недостатков, ограничивающих использование перовскитных соединений в различных устройствах, является их высокая токсичность ввиду наличия в составе свинца [12]. Вторым важным недостатком перовскитных соединений является быстрая деградация поверхности под влиянием ультрафиолета, влаги и температуры, что имеет непосредственное влияние на стабильность работы полупроводниковых соединений в различных устройствах [13]. Ввиду таких значительных недостатков предлагается использовать другие соединения с похожей электронной конфигурацией, которые могут проявлять схожие свойства. Перспективной альтернативой являются соединения на основе висмута [14].

Висмут с электронной конфигурацией $6s^2 6p^3$, является постпереходным пятивалентным элементом V группы (группы азота) с атомны номером 83 и объемной слоистой решеткой [15]. Активное применение висмута и полупроводниковых соединений на его основе в различных электронных, фотовольтаических, оптолектронных устройствах связано с тем, что висмут является наиболее диамагнитным элементом из всех металлов. Кроме того, висмут характеризуется низкой температурой плавления, самыми низкими значениями теплопроводности и объемного расширения при понижении температуры ниже нуля [16]. В ряду тяжелых металлов висмут является единственным нетоксичным металлом [17].

Полупроводниковые соединения висмута, природного происходения или синтезированные, проявляют широкий спектр свойств, таких как хорошая проводимость, высокие диэлектрические свойства, смещение характеристик от полуметалла к полупроводнику по мере уменьшения размера частиц, доступность (резервная база ~680 тыс. тонн), дешевизна, низкая токсичность, что обуславливает применение соединений висмута в фотокаталитических системах (PC) и в фотоэлектрохимических ячейках (PEC) [18]. В природе висмут встречается в виде химических соединений Bi_2S_3 и Bi_2O_3, а также, как сопутствующий элемент в медных, молибденовых, свинцовых и вольфрамовых рудах.

Большое количество соединений висмута не имеют простых молекулярных структур и в твердом состоянии существуют в виде полимерных цепочек или листов [19]. Висмут входит в состав большого количества полупроводниковых соединений, таких как сульфиды, галогениды, оксиды и сложные оксиды висмута, висмутаты, оксогалогениды, оксосульфиды, халькогениды, халькогалогениды, соли висмута и т.д. [14] .

Соединения висмута характеризуются слоистой структурой, высокой

химической стабильностью, большой удельной площадью, сильной окислительной способностью, шириной запрещенной зоны ~ 1,4-2,25 эВ, что обуславливает их эффективные абсорбирующие свойства в видимой части спектра, способность генерировать электронно-дырочные пары при поглощении фотонов света [20]. Химическая стабильность полупроводниковых соединений висмута связана с наличием непрямых запрещенных переходов, благодаря которым замедляется скорость рекомбинации электронов и дырок на поверхности [21].

Наибольшей химической стабильностью в водных средах обладают полупроводниковые оксиды различного состава, что позволило активно их использовать в различных PEC процессах: разложение воды для получения водорода и кислорода, преобразование солнечной энергии в электрическую и химическую энергию, разложение органических загрязнителей и т.д. Среди многокомпонентных полупроводниковых висмутсодержащих соединений наиболее широко изучены оксигалогениды (BiOI, BiOCl, BiOBr) [21], [22], [23], [24], [25], [26], оксиды, содержащие переходные металлы Bi_2MoO_6, Bi_2WO_6, $BiVO_4$ (оксиды фазы Ауривиля) [27], [28], [29], смешанные металл-оксиды $BiFeO_3$, $Bi_2Fe_4O_9$, $CuBi_2O_4$ [30], [31], [32], [33], [34].

Фотоэлектрохимическое исследование полупроводниковых соединений начиналось с исследования индивидуальных оксидов, таких как SnO_2, Cu_2O, ZnO, CdO, NiO, MgO, Fe_2O_3, MnO, Mn_3O_4, Al_2O_3, AgO, TiO_2, CeO_2, In_2O_3, WO_3, в том числе оксидов висмута (III) Bi_2O_3 и меди (II) CuO [35], [36], [37]. Для Bi_2O_3 характерна электронная проводимость (*n*-тип), достаточно большая ширина запрещенной зоны (E_g= 2,7 эВ) и протекание анодного фототока в водных растворах при воздействии излучения видимой части спектра [38]. Оксид меди (II) CuO характеризуется дырочным типом проводимости (*p*-тип), шириной запрещенной зоны ниже 1,45 эВ и протеканием катодного фототока в водных растворах электролитов при освещении [39]. Оксиды меди, в сравнении с другими оксидными полупроводниковыми соединениями, хорошо проводят электрический ток. Однако их главными недостатками являются склонность к фотоэлектрохимической коррозии поверхности и нестабильность работы во время эксплуатации [40]. Эти недостатоки можно минимизировать переходом от бинарных оксидов к сложным тройным оксидам, что позволит управлять зонной структурой полупроводников, типом проводимости, химическими и фотоэлектрохимическими свойствами.

Например, оксиды меди (II) CuO и висмута (III) Bi_2O_3 являются исходными соединениями для формирования сложного оксида меди и висмута $CuBi_2O_4$, который является перспективным полупроводниковым материалом для PEC разложения воды и преобразования солнечного излучения в электричество.

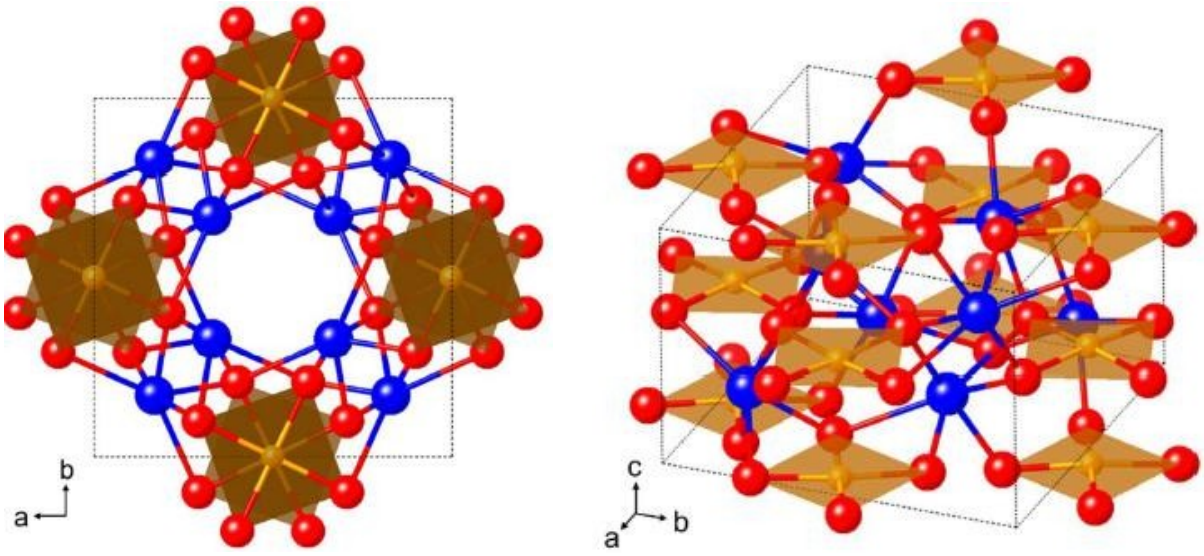
Главным отличием тройных оксидов меди от двойных оксидов (Cu_2O и CuO), определяющим химическую стабильность таких соединений в жидких средах, является особенности зонной структуры [41]. Зона проводимости в тройных оксидах меди образована электронными орбиталями второго металла

(вместо 3*d* орбиталей Cu), что сводит к минимуму реакции восстановления ионов Cu^{2+} до Cu^0 фотогенерированными электронами [42].

Таким образом, состав $CuBi_2O_4$ является перспективным полупроводниковым соединением для применения в качестве материала для фотокатода в фотоэлектрохимических солнечных элементах ввиду нетоксичности, доступности и дешевизны исходных реагентов, высокой термической и химической стабильности, оптимальной оптической ширины запрещенной зоны (1,6–1,8 эВ) для поглощения солнечной энергии в видимой части спектра [43].

1.2 Структура сложнооксидного соединения $CuBi_2O_4$

Двойной оксид $CuBi_2O_4$, также известный как кусачиит, является важным примером сложной структуры, в которой сочетаются свойства меди и висмута, а также их взаимодействие с кислородом. $CuBi_2O_4$ кристаллизуется в тетрагональной структуре с пространственной группой P4/ncc с параметрами элементарной ячейки a = 8.511 Å, c = 5.823 Å (рисунок 1.1) [44].



а б

а) вид сверху вдоль оси c; б) вид сбоку

Рисунок 1.1 - Кристаллическая структура $CuBi_2O_4$ [44]

Структура $CuBi_2O_4$ характеризуется высокой степенью симметрии. Каждый атом меди (II) связан с четырьмя атомами кислорода и расположен в центре плоского квадрата, образуя плоские фрагменты $[CuO_4]$, расположенные в шахматном порядке вдоль оси c и изолированные друг от друга, что отличается от слоистых структур, обнаруженных в некоторых полупроводниковых и высокотемпературных сверхпроводящих купратах [45]. При этом угол закручивания между верхними и нижними элементами $[CuO_4]$ составляет 33.3° [46].

Внутри комплексов [CuO_4] располагаются атомы Bi, каждый из которых соединен с шестью атомами O в искаженной октаэдрической конфигурации. Октаэдры [BiO_6] имеют общие углы и ребра, создавая трехмерную структуру, которая соединяет изолированные единицы [CuO_4]. Таким образом атомы кислорода служат связующими звеньями между медью и висмутом. Подобное расположение стабилизирует кристаллическую структуру и играет значительную роль в регулировании электронных свойств соединения [45], [47].

Отличительной особенностью $CuBi_2O_4$ является его идеальная спайность по плоскостям {110}, т.е. кристалл можно легко расколоть по этим плоскостям, которые параллельны диагоналям граней тетрагональной элементарной ячейки. Эти структурные особенности предопределяют перспективность использования соединения $CuBi_2O_4$ в виде тонких пленок в высокочувствительных приборах, поскольку данное свойство облегчает создание гладких поверхностей и интерфейсов, а также влияет на механическую стабильность и простоту интеграции в устройства.

В дополнение к структурной стабильности, особенности кристаллического строения $CuBi_2O_4$ существенно влияют на его оптоэлектронные характеристики, включая ширину запрещенной зоны и подвижность носителей заряда. Например, установлено, что точный контроль над методами осаждения (например, электрохимическое осаждение или реактивное совместное распыление) может влиять на структурные характеристики, что приводит к изменениям в эксплуатационных характеристиках материала [48].

Изменение структурных свойств тонких пленок $CuBi_2O_4$ достигается с помощью различных методов изготовления и последующей обработки. Варьирование параметров осаждения, таких как температура, давление и концентрация прекурсора, позволяет точно контролировать кристалличность и морфологию. Отжиг может улучшить состояния на границах зерен и уменьшить концентрацию структурных дефектов, повышая механическую стабильность и структурную однородность. Кроме того, применение легирующих добавок изменяет структуру решетки, позволяя управлять механическими и термическими свойствами. Когда в матрицу $CuBi_2O_4$ вводятся инородные атомы, они могут либо замещать существующие атомы, либо занимать междоузлия, вызывая расширение или сужение решетки в зависимости от атомного радиуса легирующей примеси. Это структурное искажение может повысить механическую стабильность и улучшить адгезию пленки к подложкам. Например, легирование ионами с большим радиусом, такими как Ag^+, как правило, приводит к увеличению параметров кристаллической решетки, тогда как введение ионов с меньшим размером, например Zn^{2+}, наоборот, способствует их уменьшению. Кроме того, легирующие примеси могут выступать в качестве центров зародышеобразования в процессе роста пленки, способствуя измельчению зерна и повышению кристалличности. Концентрация и тип легирующей

примеси имеют решающее значение для контроля этих эффектов, поскольку чрезмерное легирование может привести к образованию вторичных фаз или структурных дефектов, что ухудшает качество пленки.

Таким образом, уникальное сочетание квадратно-плоской координации [CuO_4], висмутового октаэдрического окружения и идеальных плоскостей спайности делает $CuBi_2O_4$ интересным материалом для передовых технологических решений. Понимание и контроль кристаллической структуры $CuBi_2O_4$ имеет важное значение для оптимизации его использования в фотокатализе и фотовольтаике.

1.3 Свойства тонких полупроводниковых пленок $CuBi_2O_4$

$CuBi_2O_4$ является бинарным оксидом меди (II) и висмута (III) и принадлежит к многокомпонетным смешанным метал-оксидным полупроводниковым соединениям. Отмеченные ранее особенности кристаллической структуры играют значительную роль в регулировании электронных свойств соединения. Квантово-химические расчеты (модель DFT) показали, что 3*d* орбитали O и 2*p*Cu определяют энергию валентной зоны (E_v) и зоны проводимости (E_c), а вакансии атомов Cu создают состояния, близкие к потолку валентной зоны, что приводит к появлению *p*-типа проводимости [44].

Значение оптической ширины запрещенной зоны варьируется от 1,5 до 1,8 эВ, а коэффициент оптического поглощения достаточно высок ($>10^4$ $см^{-1}$) [49], что способствует эффективному поглощению значительной доли энергии солнечного излучения в области видимого спектра (~700 нм) с максимальной теоретической плотностью фототока при стандартном освещении AM 1,5G около 19,7-29,0 $мА/см^2$ и эффективностью преобразования 24% [43], [50], [51], [52].

Стоит отметить, что потенциал начала фототока составляет 1 В относительно стандартного водородного электрода, а минимум зоны проводимости $CuBi_2O_4$, имеет более отрицательный потенциал, чем термодинамический потенциал для восстановления воды. В то же время максимум валентной зоны расположен при гораздо более положительном потенциале, чем у зарекомендовавших себя фотокатодов p-типа – Si, Cu_2O, $CuFeO_2$, которые в настоящее время считаются наиболее перспективными. В результате $CuBi_2O_4$ может иметь более положительный потенциал в плоской зоне (> 1,0 В) по отношению к обратимому водородному электроду (RHE) и, следовательно, имеет возможность достижения фотонапряжения (то есть разности между потенциалом термодинамического восстановления воды и потенциалом начала фототока), достаточного для выделения так называемого солнечного H_2 в реакциях разложения воды (рисунок 1.2) [44], [53].

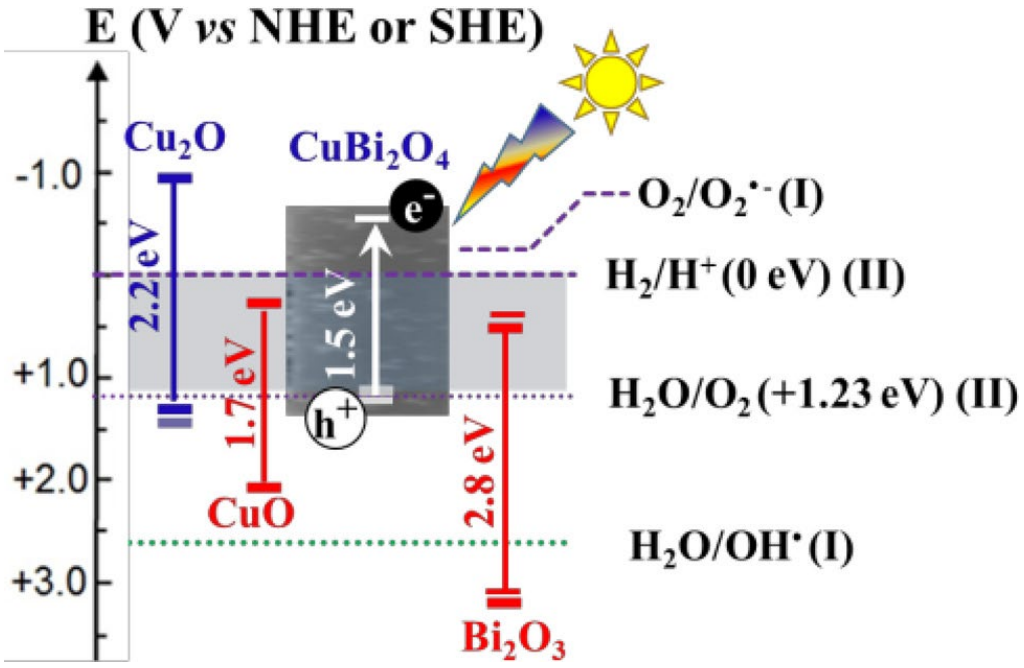


Рисунок 1.2 – Схема электронной потенциальной диаграммы для Cu_2O, CuO, Bi_2O_3, $CuBi_2O_4$ для расщепления воды [54]

Перенос заряда в $CuBi_2O_4$ происходит в основном посредством небольших поляронных прыжков, где носители заряда локализуются и перемещаются между соседними атомными участками. Этот механизм ограничивает подвижность носителей заряда – диффузионная длина носителей заряда в $CuBi_2O_4$ (10–52 нм) намного короче, чем глубина проникновения света [44], значения подвижности ($1{,}2 \cdot 10^{-3}$ см^2 В$^{-1}$с$^{-1}$) и времени жизни носителей заряда (32–819 нс) невысоки [55]. Собственные дефекты, такие как вакансии и междоузлия, дополнительно влияют на перенос заряда, выступая в качестве центров рекомбинации. По этой причине большинство электронно-дырочных пар, создаваемых в плотных, поглощающих свет пленках $CuBi_2O_4$, рекомбинируют до достижения границы полупроводник/электролит, что снижает эффективность фотопреобразования для данного полупроводника [44], [55].

Хотя теоретические расчеты показали, что для $CuBi_2O_4$ эффективность преобразования солнечного излучения в водород (STH) может достигать ~24% [43], [50], на практике не удается достичь расчетных значений фототока и квантовой эффективности.

Так, например, Ли с сотрудниками синтезировали фотокатод $CuBi_2O_4$ в виде матричной наноструктуры, которая показала в щелочном растворе (1 M NaOH) плотность фототока около 1,55 мА/см^2 при 0,5 В (RHE) и потенциал начала фототока <1 В (RHE) [56]. В присутствии перекиси водорода как поглотителя электронов, удалось достичь плотности фототока 2,0 мА/см^2 и 2,5 мА/см^2 при 0,6 В по сравнению RHE [49], [57].

Оценка собственных свойств этого материала, проведенная Berglund et al. [48] указала, что уровень оптического поглощения и низкоэффективный перенос носителей заряда являются ограничивающими факторами для

достижения высокого фототока с этим материалом. В качестве решения этой проблемы авторы предлагают наноструктурирование и легирование исходных образцов [58]. В работе [43] также указывалось на нестабильность этого материала при длительном тестировании PEC, что также отмечено и в других экспериментальных работах [59] Таким образом, поглощение света, накопление носителей заряда и стабильность фотокатодов $CuBi_2O_4$ должны быть усовершенствованы для устранения ключевых ограничений [60]. В работе [44] также было высказано предположение, что для получения высоких плотностей фототока в $CuBi_2O_4$ исследовательские усилия должны быть нацелены на получение наноструктурированных электродов с развитой площадью поверхности, их легирование для улучшения электропроводности и повышение электрокаталитической активности границы раздела полупроводник/электролит [44].

Для смягчения этих эффектов и улучшения переноса дырок были исследованы возможности легирования серебром (Ag), платиной (Pt) и другими элементами. Так Канг и соавт. продемонстрировали стабильный фототок от их электроосажденного $CuBi_2O_4$, легированного Ag, при испытании на восстановление O_2, которое показало, что как катодная, так и анодная фотокоррозия $CuBi_2O_4$ могут быть кинетически подавлены [61]. При условии, что скорость инжекции электронов из $CuBi_2O_4$ повышена до уровня восстановления O_2, стабильное восстановление воды остается возможным вариантом. Более того, Цао и соавт. также сообщили об относительно стабильном фототоке (около -0,6 мА/см^2 при 0,4 В отн. RHE) в течение 50 минут для их электроосажденного $CuBi_2O_4$ с катализатором Pt в 0,1 M Na_2SO_4 (pH 6,8) [62]. При использовании полученного фотокатода максимальные зафиксированные значения фототока составляли 1,2 мА/см^2, а фарадеевская эффективность (параметр, который показывает, какая часть электронов тратится на восстановление водорода) - 84,49% в течение 80 минут измерения. [63].

Таким образом, исследованиями установлено, что свойства тонких пленок $CuBi_2O_4$ можно изменить несколькими способами. Легирование позволяет изменить оптическую ширину запрещенной зоны, улучшая поглощение света и динамику носителей заряда. Изменение толщины плёнки оказывает влияние на глубину проникновения света и эффективность его поглощения материалом. Более того, методы дефектной инженерии (defect engineering) посредством контролируемого введения или пассивации вакансий могут уменьшить рекомбинацию носителей, увеличивая общую проводимость и повышая эффективность устройства. Более подробно способы повышения эффективности тонких пленок $CuBi_2O_4$ будут рассмотрены в разделе 1.5.

1.4 Методы получения пленок $CuBi_2O_4$

Разнообразные методы синтеза тонкопленочных полупроводниковых соединений можно отнести к трем группам процессов: физические методы,

проводимые в газовой фазе, химические методы, проводимые в жидкой фазе и физико-химические методы [64], [65].

Физические методы получения тонких пленок полупроводниковых материалов основаны на переносе (трансфере) атомов вещества от твердофазного источника или мишени к поверхности подложки, с дальнейшей конденсацией из пара и формированием покрытия, без осуществления химических реакций [66]. К этой группе относятся методы физического осаждения из паровой фазы (PVD), состоящие из методов распыления мишени (ионно-лучевое, ионно-плазменное, катодное, магнетронное и распыление в несамостоятельном газовом разряде), и испарения мишени (лазерное испарение, индукционное испарение, резистивное термическое испарение, электронно-лучевое испарение, электродуговое испарение), молекулярно-лучевая эпитаксия (MBE). К преимуществам физических методов относятся возможность получения пленок заданного состава с наименьшим количеством нежелательных примесей, возможность четко регулировать состав полученных пленок путем изменения параметров процесса (температура, давление газа, скорость подачи газа и т.д). Существенными недостатками всех физических методов синтеза тонких полупроводниковых пленок является использование сложного высоковакуумного оборудования и образование газообразных отходов [67].

Принцип химических методов синтеза тонких полупроводниковых пленок заключается в протекании химической реакции между прекурсорами в растворе или газовой фазе и осаждении продуктов реакции на поверхности подложки. К этой группе относятся методы химического осаждения из раствора или расплава (CBD), химическое осаждение из газовой фазы (CVD), погружение (dipcoating), спрей-пиролиз, золь-гель осаждение, метод молекулярных предшественников, сольвотермальный и гидротермальный синтез, центрифугирование (spincoating), осаждение по каплям (dropcoasting), разновидности электрохимического осаждения – катодное и анодное электроосаждение, электрофорез, электроконверсия [65]. К преимуществам метода электроосаждения относится простота процесса, возможность получения пленок сложного состава, контроль морфологии пленок, возможность осаждения пленок на больших площадях поверхности.

Физико-химические методы основаны на комбинировании физических процессов создания паровой фазы из компонентов прекурсора (испарением или распылением) и процессов химического взаимодействия его в паровой или жидкой фазе с другими компонентами материала: термическое испарение и конденсация в высоком вакууме с последующей термообработкой сконденсированной фазы в соответствующей активной газовой среде, катодное распыление в активном газе (реактивное катодное распыление), термическое испарение и конденсация в активной газовой среде.

1.4.1 Физические методы получения пленок $CuBi_2O_4$

Среди физических методов получения пленок $CuBi_2O_4$ наиболее часто применяют методы импульсного лазерного напыления и методы реактивного магнетронного со-распыления.

1.4.1.1 Импульсное лазерное напыление (PLD)

Импульсное лазерное осаждение является разновидностью методов физического осаждения из паровой фазы (PVD), применяемое для получения плотных однородных тонких пленок, не требующий процесса последующего отжига полученных покрытий. Сущность метода импульсного лазерного напыления заключается в распылении материала мишени мощным импульсным лазерным лучом с образованием шлейфа испаренных материалов, с последующей его конденсацией и осаждением на противоположно расположенную подложку. При этом поддерживается пониженное атмосферное давление 10^{-1}–10^{-5} кПа [65]. На рисунке 1.3 представлено схематическое изображение процесса.

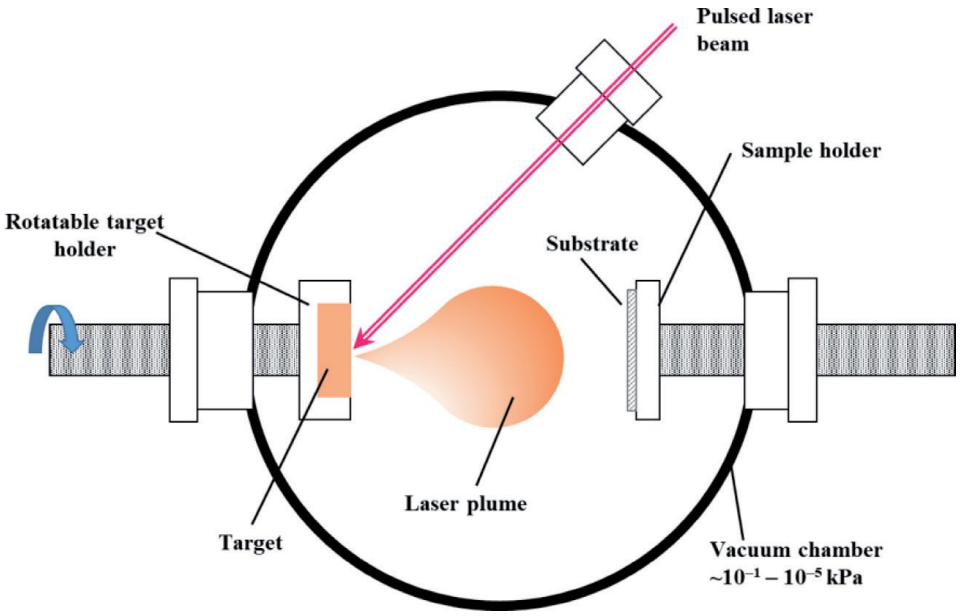


Рисунок 1.3 - Схематическое изображение установки PLD [65]

Преимуществами метода является возможность синтеза покрытий стехиометрического состава, возможность синтеза тонких пленок из высокотемпературных сверхпроводников, возможность создания многослойных тонких пленок, создание резких границ гетеропереходов. К недостаткам относится сложное оборудование для достижения высокого вакуума, наличие загрязнений (нежелательных примесей) в пленке, трудность получения пленок на большой площади поверхности.

Метод импульсного лазерного напыления использовали для синтеза тонких пленок $CuBi_2O_4$ и тонких гетероструктурных пленок $CuBi_2O_4$/NiO на FTO подложках [68]. В качестве мишеней использовали высокоплотные (>85%) объемные керамические мишени $CuBi_2O_4$ и NiO, полученные

механохимическим способом из порошков CuO и Bi_2O_3. Тонкие пленки $CuBi_2O_4$ и $CuBi_2O_4$/NiO наносились на FTO при плотности энергии лазера 2,0 Дж/см^2 и частоте 10 Гц, парциальное давление кислорода составляло 40 Па. Анализ микрофотографий сканирующей электронной микроскопии (SEM) полученных пленок показал формирование однородных плоских плотных покрытий с толщиной слоя 800 нм для $CuBi_2O_4$ и 50 нм для NiO, равномерно покрывающих всю площадь подложки. РФА анализ полученных пленок показал наличие чистой фазы $CuBi_2O_4$, и отсутствие примесей Bi_2O_3, CuO, Cu_2O, Cu, Bi и CuBi. Оптическая ширина запрещенной зоны для $CuBi_2O_4$ составляет 1,7 эВ (indirect) и 3,7 эВ (direct). PEC исследование полученных тонкопленочных $CuBi_2O_4$и $CuBi_2O_4$/NiO фотокатодов в фосфатном буферном растворе при освещении (AM 1.5G, 100 мВт/см^2) показало плотность фототока 1,0 и 1,5 мА/см^2 соответственно.

Следует отметить, что использование H_2O_2 в качестве поглотителя электронов приводит к эффекту удвоения тока из-за инжекции носителей в результате химической реакции. Различие фототока при добавлении H_2O_2 указывает на то, что рекомбинация поверхностного заряда доминирует в кинетике реакции фотокатода $CuBi_2O_4$.

Авторы [69] продолжили исследование влияния температуры отжига и парциального давления кислорода на фотоэлектрохимические характеристики (PEC) тонких пленок $CuBi_2O_4$, начатые ранее [68]. Синтез пленок $CuBi_2O_4$на FTO подложки толщиной 120 нм проводили методом импульсного лазерного осаждения. Для получения мишени порошки CuO и Bi_2O_3 в соотношении 1:2 смешивали в шаровой мельнице в течение часа, и прессовали в таблетку. Далее таблетку отжигали при температуре 700 °C в течении 2 часов, с последующим спеканием при 800 °C в течении 10 часов. Для синтеза однородных тонких пленок $CuBi_2O_4$ использовали высокоплотные (≥85%) мишени состава $CuBi_2O_4$ и эксимерный лазер KrF (λ = 248 нм) с плотностью энергии 2 Д/см^2, при фоновом давлении $5 \cdot 10^{-7}$ мбар. Синтезированные пленки отжигали в трубчатых печах в течение 2 часов варьируя парциальное давление кислорода (0,1 мбар - 1 бар) и температуру отжигают 450 до 650 °C. РФА анализ пленок $CuBi_2O_4$, отожженных при разных температурах, показал чистую тетрагональную фазу $CuBi_2O_4$ (пространственная группа P4/nnc, (JCPDS 01-080-0994), без присутствия рефлексов оксидных соединений (например, CuO и Bi_2O_3). Кристалличность пленок увеличивается при увеличении температуры отжига. Фотоэлектрохимическое (PEC) исследование пленок $CuBi_2O_4$, отожженных при разных температурах, проведенное в 0,1M калий-фосфатном буферном растворе (pH=7) с добавлением H_2O_2 в качестве поглотителя электронов, показало, что с увеличением температуры отжига величина фототоков увеличивается более чем в три раза. Установлено, что фототок AM1,5 при 0,6 В относительно RHE примерно на 65% выше при освещении со стороны подложки по сравнению с фототоком при освещении со стороны пленки. Это объясняется тем, что большее количество фотогенерированных электронов находятся далеко от границы раздела

$CuBi_2O_4$/электролит при освещении с тыльной стороны. Высокие показания фототока могут быть связаны с более эффективным переносом электронов, чем дырок в пленке $CuBi_2O_4$. Эффективность преобразования поглощенных фотонов (APCE) пленок $CuBi_2O_4$ так же увеличивается с увеличением температуры отжига, достигая 45% при длине волны <400 нм для пленки, отожженной при 650 °C. Из результатов сканирующей электронной микроскопии следует, что с увеличением температуры отжига увеличивается размер зерен $CuBi_2O_4$ с 41 нм при температуре отжига 450 °C до 210 нм при температуре отжига 650 °C. Было установлено, что увеличение фототока пленок связано с появлением в их структуре при отжиге островков, кристалличность которых возрастает с увеличением температуры отжига. Таким образом, авторы исследования доказали, что температура отжига имеет существенное влияние на физико-химические характеристики пленок $CuBi_2O_4$.

Метод импульсного лазерного напыления использовали для синтеза монокристаллических тонких пленок $CuBi_2O_4$ [70]. В качестве подложки применяли монокристалл $SrTiO_3$ (STO) с нанесенным промежуточным слоем NiO. Исследовано влияние толщины слоя NiO на формирование слоя $CuBi_2O_4$. Напыление проводили при парциальном давлении кислорода 40 Па и температуре роста 670 °C. Результаты РФА анализа показали, что для пленок $CuBi_2O_4$, осажденных на пленки NiO толщиной 20, 40, 70 и 100 нм, наблюдаются рефлексы (200), (400) и (600), характерные для кристаллического $CuBi_2O_4$. Для пленок CBO, осажденных на промежуточный слой NiO толщиной 0 и 5 нм, наблюдаются рефлексы (211), (220) и (212) фаз $CuBi_2O_4$ и рефлекс (220) вторичной фазы β-Bi_2O_3. Анализ микрофотографий поверхности показал формирование однородного равномерного сплошного покрытия подложки частицами $CuBi_2O_4$. Пленки $CuBi_2O_4$, осажденные без промежуточного слоя NiO, покрыты неравномерно. Оптическая ширина запрещенной зоны пленок $CuBi_2O_4$ и NiO, составила ≈1,9 и 3,4 эВ, соответственно. При проведении PEC исследований были зафиксированы значения плотности фототока -0,4 и -0,7 мА $см^{-2}$ даже при 0 VRHE при освещении в 0,1 м буферном растворе фосфата калия без и с H_2O_2 в качестве поглотителя электронов соответственно. Исследование стабильности полученного фотокатода показало небольшое снижение плотности фототока в течение 3 часов, что позволяет использовать фотокатод на основе $CuBi_2O_4$ в системах разложения воды.

Однофазные фотоэлектроды $CuBi_2O_4$ были получены методом импульсного лазерного напыления с последующим отжигом при температуре 650 °C, используя метод быстрой термической обработки (RTP) [71]. Проведено исследование влияния параметров отжига на морфологию поверхности пленок, состав, кристаллическую структуру и физико-химические характеристики проведено. Мишень готовили в шаровой мельнице, смешивая эквимолярные количества порошков Bi_2O_3 и CuO в течение часа, и далее спрессовывали в пластинку диаметром 30 мм под

вакуумом в 100 кН. Далее пластинку спекали на воздухе при температуре 700 °C в течение 24 часов. Пленки $CuBi_2O_4$ были синтезированы на подложки, нагретые до температуры 400 или 500 °C. С целью исследования влияния процесса отжига на формирование кристаллической структуры синтезированных пленок применялось два процесса отжига пленок – отжиг в обычной печи при температуре 400-500 °C при скорости нагрева 10 °C/мин и быстрая термическая обработка (RTP) при температуре 650 °C при атмосферном давлении чистого кислорода со скоростью нагрева 10 °C/с. Установлено, что отжиг в обычной печи при температурах 400-500 °C приводит к образованию фотоактивных примесей (Bi_4O_7, $Cu_{0,84}Bi_{2,08}O_4$, α- и β-Bi_2O_3), что подтверждается результатами РФА анализа. При отжиге в установке быстрого термического отжига наблюдается формирование чистого однофазного соединения $CuBi_2O_4$. Анализ микрофотографий поверхности показал, что свежеосажденные пленки состоят из плохоочерченных некомпактных зерен. Отожженные пленки выглядят более компактными, а пленки, отожженные в установке быстрого термического отжига, обладают более плотноупакованными, одинаковыми по размеру зернами. Ширина запрещенной зоны фотоэлектродов, отожженных в обычной печи и в RTP равна 1,9 ± 0,05 эВ, эффективность поглощенных фотонов по току (APCE) обоих фотоэлектродов составила 640 ± 10 нм (1,93 ± 0,03 эВ). PEC измерения, проводились в водном электролите 0,3M K_2SO_4 и 0,2M фосфатном буфере (pH 7). Плотности фототока были одинаковыми для обоих пленок, -0,38 мА/см^2 при 0,6 В по сравнению с RHE (освещение с обратной стороны), с начальными потенциалами при ≈ + 1,2 В по сравнению с RHE. Испытания стабильности, проведенные для обоих фотокатодов в течение 4 часов, показали, что фотоэлектрод из монофазового $CuBi_2O_4$ сохраняет более высокий фототок на протяжении всего периода измерений, что свидетельствует о его повышенной фотостабильности. Фазово-чистые фотоэлектроды $CuBi_2O_4$ продемонстрировали лучшие характеристики, включая более высокий коэффициент заполнения, повышенную эффективность фотопреобразования, улучшенную стабильность и увеличенное время жизни носителей заряда по сравнению с полифазовыми образцами. Кроме того, для «чистого» $CuBi_2O_4$ наблюдалось увеличение плотности фототока с ростом толщины пленки, пока не достигалось насыщение при примерно 150 нм. В то же время, полифазовые фотоэлектроды демонстрировали максимальные фототоки уже при минимальной толщине пленки (25 нм), что объясняется улучшенной эффективностью разделения заряда в примесных фазах и их высокой фотоактивностью, подтвержденной TRMC и фотоэлектрохимическим анализом.

1.4.1.2 Магнетронное напыление

Методы магнетронного напыления широко используются в промышленности для синтеза тонкопленочных покрытий из металлов,

полупроводниковых соединений и сплавов [72]. На рисунке 1.4 представлено схематическое изображение процесса магнетронного напыления [65].

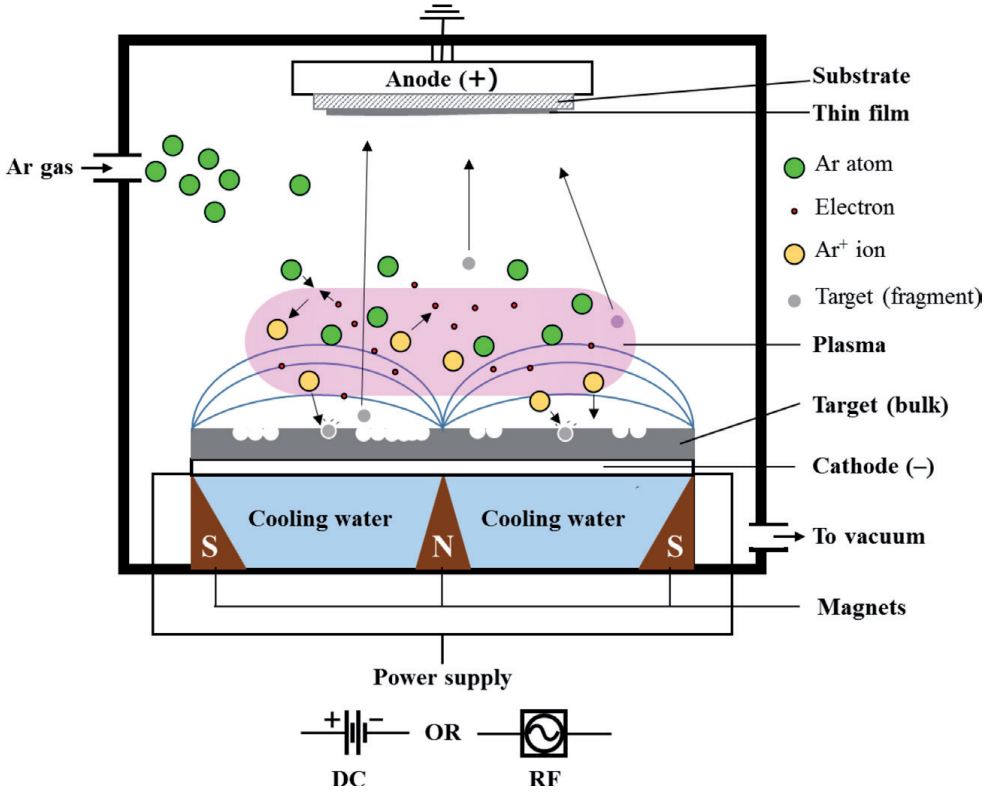


Рисунок 1.4 - Схематическое изображение оборудования для магнетронного распыления и процесса осаждения [65]

Суть процесса магнетронного распыления с применением сильных магнитных и электрических полей заключается в бомбардировке ионами Ar^+ поверхности мишени. Ионы Ar^+ образуются в результате столкновения атомов газа Ar с электронами, захваченными в магнитном поле. В результате ионы Ar^+ притягиваются к отрицательно заряженной мишени (катод), что приводит к выбросу частиц мишени и их осаждении в виде тонкой пленки на подложке (анод), которая размещена напротив мишени. Магнетронное распыление подразделяется на два вида в зависимости от типа используемого источника питания: магнетронное распыление на постоянном токе (DC) и радиочастотное (RF) распыление. Для получения тонких пленок оксидов или нитридов металлов используют совместно с распылением металлов активные газы, такие как газообразные кислород или азот, метод называется «реактивным магнетронным распылением». Преимуществом метода является возможность синтеза тонкопленочных покрытий высокого качества заданного состава. Недостатками процесса является применение дорогого, сложного сверхвакуумного оборудования, медленная скорость осаждения пленок, дороговизна синтеза мишеней заданного состава.

Тонкие пленки $CuBi_2O_4$ получали методом реактивного совместного распыления авторы [73]. Синтез тонких пленок $CuBi_2O_4$ осуществляли на вращающиеся нагретые до 400 °C FTO-подложки из двух радиочастотных

источников мишеней Cu и Bi, с фиксированной мощностью в 20 и 25 Вт для Cu и Bi соответственно. Рабочая атмосфера в камере состояла из 86% Ar и 14% O_2. Свежеосажденные пленки отжигали на воздухе при температуре 550 °C в течение двух часов. Анализ микрофотографии поверхности пленки показал наличие однородного, компактного слоя с зернистой морфологией. Размер зерен составлял 280 нм. Результаты РФА анализа и интегрированного дифракционного профиля показывают рефлексы, отвечающие кристаллическому $CuBi_2O_4$ и FTO подложки. Фазы примесей не обнаружены. Анализ Раман спектров подтверждает образование чистой фазы $CuBi_2O_4$. PEC измерения в растворе электролита 0,1M $KHCO_3$ (pH 7) и 0,1M $Na_2S_2O_8$ при фиксированном потенциале 0,8В RHE показали значение фототока -0,24 мА/см^2.

Тонкие пленки кусачиита $CuBi_2O_4$ получали реактивным совместным распылением на FTO-стекло [55]. Для синтеза пленок $CuBi_2O_4$ использовали два радиочастотных источника питания для управления мощностью распыления на круглых мишенях из Cu (20 Вт) и Bi (25 Вт). Рабочая атмосфера состояла из 9 мТорр Ar и 1 мТорр O_2. Подложка нагревалась до 400 °C. Осажденные пленки отжигали в воздушной атмосфере при температуре 550 °C в течение 1 часа. В результате получены гомогенные светло-коричневые пленки. SEM-анализ показал формирование сплошного покрытия, размер гранул 200 нм. Раман спектры и РФА спектры подтвердили образование чистой кристаллической структуры $CuBi_2O_4$, без присутствия вторичных фаз. Стехиометрическое соотношение Cu/Bi было проанализировано с помощью ICP-MS и составило 1:2,06, что почти идентично ожидаемому составу 1:2.

Метод радиочастотного магнетронного распыления использовали авторы [74] для синтеза тонких пленок оксида меди висмута ($CuBi_2O_4$ или Bi_2CuO_4). Мишень с чистой фазой $CuBi_2O_4$ получали путем смешивания порошков CuO и Bi_2O_3 и дальнейшего нагревания в течение 48 часов при температуре 770 °C. Поликристаллический порошок $CuBi_2O_4$ спрессовывали в таблетку диаметром 10 см и спекали в течение 12 часов при температуре 770 °C. Перед проведением процесса осаждения пленки распылительная камера и мишень продувалась аргоновой плазмой для очистки поверхности мишени от примесей. Процесс осаждения $CuBi_2O_4$ на предметные стекла проводился при давлении 0,5 Па, при продувке аргоном на охлаждаемую водой подложку. В результате получены пленки толщиной 25 - 700 нм. Отжиг свежеосажденных пленок проводили при температурах 400 °C и 450 °C в течение 12 часов. Согласно данным РФА анализа, для свежеосажденных пленок не наблюдается рефлексов, соответствующих кристаллической фазе $CuBi_2O_4$, что указывает на аморфное или нанокристаллизованое состояние пленки. После отжига при температуре 400 °C на дифрактограмме наблюдаются низкоинтенсивные пики, соответствующие кристаллической структуре $CuBi_2O_4$ и рефлексы аморфной фазы. При отжиге при температуре 450°C на дифрактограмме наблюдаются рефлексы, соответствующие чистому поликристаллическому $CuBi_2O_4$ с тетрагональной кристаллической структурой (пространственная

группа P4/nnc). Размер кристаллитов 70 нм. Рамн спектры подтвердили образование кристаллического $CuBi_2O_4$. Установлено, что с увеличением толщины пленки увеличивается размер кристаллитов, микрструктура приобретает однородность.

1.4.2 Химические методы получения

Для синтеза тонких полупроводниковых пленок $CuBi_2O_4$ наиболее часто применяются химические методы, такие как spin coating, осаждение по каплям (drop coasting), электроосаждение, осаждение в химической ванне (CBD), спрей пиролиз.

1.4.2.1 Осаждение в химической ванне (CBD)

Осаждение в химической ванне является сравнительно простым методом синтеза тонких пленок, состоящим из 4 основных стадий: приготовление растворов реагентов, нанесение раствора на поверхность подложки, низкотемпературная обработка сообразованием аморфной фазы и удалением лишней влаги, высокотемпературная обработка, с образованием кристаллической пленки заданного состава [66]. Для синтеза тонких пленок $CuBi_2O_4$, подложки, покрытые широкозонными полупроводниковыми соединениями, опускают в раствор, содержащий металлические и халькогенидные реагенты. В связи с гидротермальным или сольвотермальным разложением халькогенидного прекурсора, анионы X^{2-} (X = S, Se, Te) медленно высвобождаются из соединения. Образование тонких пленок $CuBi_2O_4$, происходит в результате химической реакции между анионами халькогена и ионами металлов, связанных в различные комплексные соединения, с целью предотвращения стремительного образования осадка и выравнивания скорости образования анионов X^{2-} и халькогенидных пленок [75].

Авторы [33] исследовали влияние мольного соотношения исходных реагентов в растворе на морфологию поверхности пленок $CuBi_2O_4$, полученных методомхимического осаждения в щелочном растворе без применения поверхностно активных веществ. Установлено, что молярное соотношение исходных реагентов влияет на морфологию поверхности синтезированной на FTO подложке пленки $CuBi_2O_4$. При низкой концентрации ионов меди ($[Cu^{2+}]$: 0,038M, $[Bi^{3+}]$: 0,1M) получаются пленки $CuBi_2O_4$, состоящие из квадратных колонок субмикронного размера, длинной 400 нм, при концентрации ионов $[Cu^{2+}]$: 0,225M и $[Bi^{3+}]$: 0,6M, соединение $CuBi_2O_4$ осаждается в виде наноразмерных квадратных колонок, в более концентрированном растворе ($[Cu^{2+}]$: 0,266M и $[Bi^{3+}]$: 0,7M) $CuBi_2O_4$, осаждается в виде наночастиц. При большей концентрации ионов прекурсора в растворе ($[Cu^{2+}] > 0,338M$ и $[Bi^{3+}] > 0,9M$) происходит подавление роста пленки $CuBi_2O_4$. Данные РФА анализа показывают образование тетрагональной фазы кусачиита$CuBi_2O_4$, без наличия вторичных примесных фаз (CuO, Bi_2O_3, CuOH, Cu(OH), $Bi(OH)_3$). Ширина запрещенной зоны

полученных пленок составляет 1,82,1,83 и 1,85 эВ, соответственно для микро $CuBi_2O_4$, нано $CuBi_2O_4$ и наночастиц $CuBi_2O_4$. Исследовано влияние источника ионов меди на формирование соединения $CuBi_2O_4$. Установлено, что при использовании сульфата или нитрата меди в качестве источника ионов меди, соединение $CuBi_2O_4$ осаждается на FTO подложку в виде сплавленных колонок с размером больше 300 нм. Исследовано влияние концентрации ацетат ионов на образование наностержней $CuBi_2O_4$. Результаты рентгеноструктурного анализа и микрофотографий поверхности свидетельствуют об образовании пучков наностержней $CuBi_2O_4$, без примесных фаз. Отсутствие примесных фаз подтверждают результаты РФЭС анализа. Фотоэлектрохимические исследования PEC, проведенные для нано $CuBi_2O_4$ в атмосфере кислорода и азота, показали, что в атмосфере азота отклик фототока начинается при 1,05 В (отн. RHE), достигает значения 0,23 мА/см^2 при приложенном потенциале 0,4 В (отн. RHE). Полученный фотоотклик сопоставим с фотоокликом для чистого $CuBi_2O_4$. Исследование спектров IPCE для нано $CuBi_2O_4$ при потенциале 0,7 В (отн. RHE) в деаэрированном растворе 0,1M NaOH показало заметное увеличение при длине волны <650 нм, IPCE достигло максимального значения 14,6% при 330 нм.

1.4.2.2 Капание по каплям (drop coasting)

Метод синтеза тонкопленочных покрытий путем капельного литья (drop coasting) является одним из самых простых методов, не требующих сложного оборудования. Суть метода заключается в капании капель раствора прекурсора на подложку, распределения раствора по подложке и высыхание раствора при определенных температуре и давлении (рисунок 1.5). Толщина слоя нанесенной пленки зависит от концентрации частиц и объема жидкости. Преимуществами способа является простота и дешевизна метода, быстрая скорость получения покрытий, малый расход реагентов. Недостатками этого метода являются неоднородность толщины слоя и структуры ввиду неравномерной скорости испарения раствора и сложность контроля толщины слоя [76].

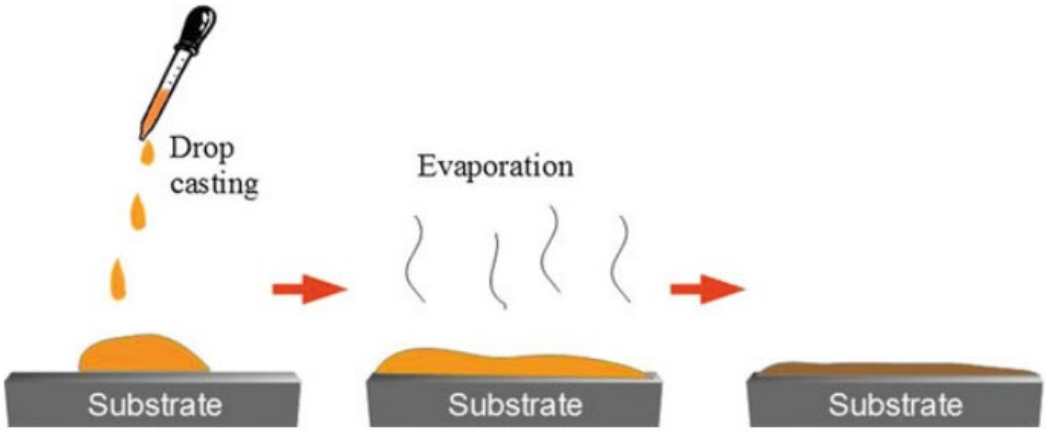


Рисунок 1.5 – Схема метода литья по каплям [76]

Для улучшения фотохарактеристик исследовано влияние модификации поверхности тонких пленок $CuBi_2O_4$ слоями ZnSe и P25 [77]. Для синтеза тонких пленок $CuBi_2O_4$ раствор, содержащий 0,1M Bi $(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ в уксусной кислоте и 0,0125M $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ в этаноле, приготовленный с атомным соотношением Bi:Cu=2:1, капали по каплям на FTO подложку, горизонтально лежащую в муфельной печи. Подложку сразу нагревали до 60 °C в течение 1 часа, затем нагревали до температуры 450 °C в течении 2 часов. Также изготовили фотоэлектроды с двухцикличным нанесением $CuBi_2O_4$. Слои ZnSe и P25 наносили на поверхность $CuBi_2O_4$ методом вращения (spin coating). Нанесение на поверхность пленки $CuBi_2O_4$ слоя ZnSe с высокой подвижностью электронов способствует улучшению проводимости фотокатода, слой P25 положительно влияет на PEC характеристики путем подавления рекомбинации электронов и дырок, улучшает стабильность и коррозионную устойчивость фотокатода. Согласно SEM-анализу, тонкие пленки $CuBi_2O_4$ состоят из наночастиц с определенной шероховатостью, толщина слоя 455 нм. После нанесения слоя ZnSe и P25, толщина слоя увеличивается до 567 нм и 697,5 нм, соответственно, морфология поверхности пленки изменяется. Структура, морфология поверхности и кристалличность осажденных тонких пленок $CuBi_2O_4$ и $CuBi_2O_4$/ZS/P25 исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (TEM) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM). Результаты анализа указывают на формирование фазы $CuBi_2O_4$ и $CuBi_2O_4$ покрытых соединениями ZnSe и P25. XPS и РФА анализ подтверждают образование соединения $CuBi_2O_4$ и композитов ZnSe и P25. Анализ УФ-видимого спектра поглощения показал, что для чистой фазы $CuBi_2O_4$ характерен широкий диапазон поглощения света от 300 до 700 нм, ширина запрещенной зоны 1,73 эВ. Нанесение слоя ZnSe незначительно влияет на диапазон поглощения света и ширину запрещенной зоны. После нанесения P25, интенсивность поглощения УФ-спектра увеличивается, а в видимой области уменьшается. Такой эффект может заключаться в том, что для тонкого слоя пленки ZnSe характерен высокий коэффициент пропускания света, а для широкозонного полупроводника характерно поглощение в УФ-области спектра. PEC характеристики, измеренные в 0,3M K_2SO_4/0,2M фосфатном буферном растворе (pH = 6,65) при моделировании солнечного света AM 1.5G (100 мВт/см^2), показали, что для чистого фотоэлектрода $CuBi_2O_4$ плотность фототока составила 0,21 мА/см^2 при 0,3 В (отн. RHE), что связано с низкой эффективностью поглощения света и низкого разделения носителей заряда. Значение фототока для трехслойного фотокатода $CuBi_2O_4$/ZS/P25 увеличилось до 0,43 мА/см^2 при 0,3 В (отн. RHE). Такое увеличение фототока может объясняться, тем, что $CuBi_2O_4$ действует как слой извлечения дырок, а между ZnSe и P25 создается p-n-гетеропереход, ускоряющий разделение зарядов и перенос электронов. Результаты измерения токов фотоэлектродов показали, что эффективность разделения чистого $CuBi_2O_4$ составляла 23%, эффективность разделения $CuBi_2O_4$/ZS/P25 была

увеличена до 38% при 0,2 В по сравнению с RHE. Таким образом, модификация поверхности пленки $CuBi_2O_4$ двухслойным гетеропереходом ZS/P25 улучшает фотоэлектрохимические показатели, слой P25 способствует улучшению переноса заряда в электролит.

Авторы [78] получали тонкие пленки $CuBi_2O_4$ методом капания раствора прекурсора на подложку, исследуя влияние применения флюса на морфологию поверхности и физико-химические параметры синтезированных пленок. Прекурсоры получали методом флюсового однореакторного процесса растворения, основанном на металлорганическом разложении (MOD). Для этого растворы 0,045M $Cu(C_5H_7O_2)_2$ и 0,15M $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ в уксусной кислоте смешивали в мольном соотношении 1:2 и добавляли 20 мл ацетилацетона и добавляли 10 мол % флюса $Li(CH_3COO) \cdot 2H_2O$. Тонкие пленки $CuBi_2O_4$ готовили путем трехциклового капания раствора прекурсора по каплям на подложку FTO и последующим отжигом при температуре 550 °C в течение 4 часов. Исследование морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) показало формирование частиц сферической формы диаметром 250 нм без применения флюса, и диаметром 1 мкм и толщиной слоя около 250 нм при добавлении в раствор прекурсоров 0,5 мол % флюса. С увеличением количества флюса до 2 мол % наблюдается более четкая структура зерен $CuBi_2O_4$. При увеличении количества флюса более 5 мол % наблюдается образование пластинчатой структуры. Данные РФА анализа показали формирование чистой поликристаллической фазы $CuBi_2O_4$ с тетрагональной пространственной структурой (P4/ncc). С применение флюса интенсивности рефлексов возрастают, что говорит о лучшей кристалличности пленки. Ширина запрещенной зоны у пленок $CuBi_2O_4$, полученных без флюса 1,71 эВ, для пленок полученных во флюсе (0,5 и 5 мол %) составляла 1,75 эВ. Фотоэлектрохимические характеристики (PEC) исследовали в растворе в 0,5M водном растворе Na_2SO_4 (pH 6). Плотность фототока, для пленок $CuBi_2O_4$, полученных с 0,5 мол % флюса и без флюса, составляла 76 и 70 мкА/см^2 соответственно, что превышает показатели, достигнуты в других работах. Авторы установили, что применение флюса существенно влияет на рост кристаллов, улучшает PEC характеристик пленок, что может быть связано с улучшением морфологии и стехиометрии пленки, увеличения плотности дырок и переноса заряда.

Тонкие пленки пористых наночастиц $CuBi_2O_4$ получены в растворе методом металлорганического разложения [79].

Раствор готовили по методике, описанной в [78] без добавления флюса. Пленку $CuBi_2O_4$ получали капанием раствора прекурсора на стеклянную подложку из микропипетки по 5 капель с последующим отжигом при 550 °C в течение 4 ч на воздухе. Морфология поверхности пленки представляет собой взаимосвязанные не плотно упакованные частицы диаметром 200-300 нм. Результаты РФА исследования подтверждают формирование чистой кристаллической фазы $CuBi_2O_4$ без примесей. Результаты XPS анализа

показали наличие небольшого количества дефектов в пленке $CuBi_2O_4$, характеризующихся компонентом Cu(I) и кислородной вакансией. Пленки $CuBi_2O_4$ с такой дефектной структурой проявляют высокую чувствительность к газам, и нашли применение в получении газовых сенсоров.

Исследование влияния толщины слоя и параметров отжига на фотоэлектрохимические характеристики тонких пленок $CuBi_2O_4$ проведено авторами [80]. Тонкие пленки $CuBi_2O_4$ на FTO-подложки получали простым методом литья под давлением. Раствор прекурсоров готовили, растворяя 0,04 М $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (0,243 г) и 0,02 М $Cu(NO_3)_2 \cdot 2{,}5H_2O$ (0,0604 г) в 2,5 мл уксусной кислоты и 10 мл этанола. 120 мкл раствора наносили методом капания на предварительно очищенные FTO-подложкис последующей сушкой при температуре 60 °С. Готовили образцы с разным количеством циклов нанесения пленки $CuBi_2O_4$. Далее пленки отжигались со скоростью нагрева 60 °С/мин при различных температурах в течение 4 часов. Согласно результатам SEM-анализа, подложка FTO равномерно покрыта наноструктурами $CuBi_2O_4$, состоящими из большого количества микросфер разного размера (100-600 нм). Формирование наночастиц происходит вертикально, с образованием решетчатых структур. Согласно данным РФА-анализа, наблюдаются рефлексы кристаллического $CuBi_2O_4$ и FTO подложки.

1.4.2.3 Метод центрифугирования (Spin coating)

Синтез тонких пленок методом центрифугирования (spin coating) является одним из простых методов, позволяющих получать тонкие равномерные покрытия на больших площадях поверхности. В этом методе на вращающуюся с определенной высокой скоростью подложку капается в центр необходимый объем раствора. Под действием центробежных сил раствор прекурсора равномерно растекается по подложке. Далее раствор испаряется, на подложке остается тонкая полупроводниковая пленка (рисунок 1.6).

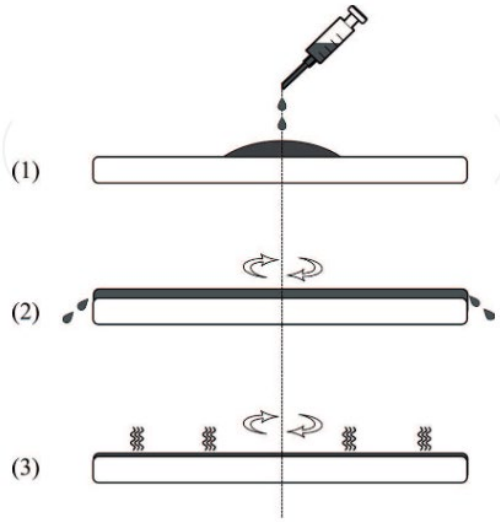


Рисунок 1.6 – Схематическое изображение метода spin coating [81]

На толщину получаемой пленки влияет объем и концентрация раствора, скорость вращения подложки [81], [82], [83], [84], [85], [86]. К недостаткам относится потеря раствора прекурсора. Метод spin coating широко применяется для синтеза тонких пленок $CuBi_2O_4$.

Однородные тонкие пленки $CuBi_2O_4$ получали методом spin coating [87]. Для этого раствор, содержащий 0,25 М $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ в этаноле и 2 М $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ в уксусной кислоте, с соотношением Cu:Bi = 1:2, наносили методом центрифугирования в течение 20 секунд при скорости вращения 1000 об/мин. После окончания процесса, FTO-подложку с нанесенным слоем $CuBi_2O_4$ сушили при температуре 150 °С в течение 10 минут и отжигали при температуре 450 °С в течение 2 часов в присутствии и отсутствии кислорода. В результате осаждения получена полупрозрачная тонкая пленка $CuBi_2O_4$. Анализ микрофотографий поверхности и среза показывает, что соединение $CuBi_2O_4$. осаждается в виде структур, напоминающих камни. Толщина слоя 350 нм. EDX-анализ показал, что атомное соотношение Cu: Bi в синтезированных пленках близко к 1:2. РФА анализ показал наличие рефлексов, соответствующих фазе кусачиита $CuBi_2O_4$ (PDF 48-1886), без наличия фаз примесей (CuO, Cu_2O и Bi_2O_3). Ширина запрещенной зоны равна 1,77 эВ. PEC исследование, проведенное в электролите 0,132 М KOH и 0,05 М KCl, pH = 13 при мощности освещения 100 мВ/см^2 показало протекание катодного фототока 0,42 мА/см^2 для пленки, отожженной на воздухе и фототок 0,7 мА/см^2 при 0,25 RHE для пленки, отожженной в безвоздушной атмосфере. Пленки, отожженные при обоих условиях, продемонстрировали потенциал начала фототока выше 1В RHE, что делает возможным применение $CuBi_2O_4$ в качестве широкозонного материала в Z-схемах. Для получения информации о переносе заряда на границе фотокатод/электролит, были сняты спектры электрохимического импеданса. Пленки, отожженные без доступа воздуха, показали меньшие значения, что указывает на более эффективную передачу зарядов через границу $CuBi_2O_4$/электролит, улучшая фотоотклик и уменьшая рекомбинацию зарядов. Для определения стабильности фотоэлектрода проводили хроноамперометрические измерения при 0,65 В RHE, при освещении. Как показало исследование, фототок уменьшается в течение первых 10 минут на 32%. После 30 минутного освещения фотоэлектрода в растворе, наблюдается фотокоррозия, пленки становятся черного цвета, SEM-микрофотографии подтверждают изменение морфологии поверхности. Для защиты полупроводникового фотоэлектрода $CuBi_2O_4$ от коррозии, на его поверхность наносили тонкий слой оксида титана. Такая пленка демонстрирует стабильный фототок в течение 10 минут.

Простой метод синтеза высококачественных нанопористых пленок $CuBi_2O_4$ методом spincoating предложили авторы [88]. Авторы установили, что электронная структура пленки и ее фотоэлектрические характеристики зависят от соотношения Cu/Bi. Для синтеза нанопористой пленки $CuBi_2O_4$ с примерной толщиной 300 нм, 0,54 ммоль $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ добавляли к 0,5 мл этиленгликоля и 0,5мл уксусной кислоты, и обрабатывали в УЗ-ванне до

полного растворения соли висмута. В приготовленный раствор добавляли 0,5 мл этанола и 0,27 ммоль $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ и обрабатывали в УЗ-ванне. К получившемуся раствору добавляли 250 мг триблок-сополимера Pluronic F-108, который служил в качестве агента, определяющего структуру, для создания нанопористой структуры и также обрабатывали ультразвуком в течение 30 минут. Далее раствор светло-голубого цвета в два этапа наносили методом центрифугирования на предварительно очищенную FTO-подложку со скоростью 1500 об/мин в течение 15 секунд и 3500 об/мин в течение 40 секунд. Далее полученные пленки высушивали на плитке при 150 °C в течение 10 минут и отжигали на воздухе при 450 °C в течение 1 часа со скоростью нагрева 5 °C/мин. После отжига пленки остужали до комнатной температуры. Было отмечено, что в отсутствии полимеров в растворе прекурсоров после многократного нанесения, полученные пленки неровные. Применение различных концентраций полимера способствует получению равномерных темно-коричневых пленок. Установлено, что с увеличением концентрации полимера, растет толщина слоя. При отжиге выше 350 °C полимер разлагается, оставляя пустоты, следовательно, регулируя концентрацию полимера, можно контролировать морфологию и размер пор. Это предположение подтверждают микрофотографии пленок, соединение $CuBi_2O_4$ осаждаются в виде червеобразных частичек, плотно и равномерно распределенных по подложке. С увеличением концентрации полимера увеличивается размер пор, при маленькой концентрации мест, не покрытых $CuBi_2O_4$ практически нет. Было замечено, что раствор прекурсора нестабилен, со временем наблюдается гидролиз солей висмута. Для предотвращения гидролиза, в раствор добавляли этиленгликоль. Микрофотографии пленок $CuBi_2O_4$ с добавлением 0,1М полимера и разных концентраций этиленгликоля показали, что червеобразные частицы равномерно и плотно покрывают подложку, частицы растут перпендикулярно плоскости подложки. С увеличением количества этиленгликоля пленки становятся более прозрачными. Анализ РФА спектров показал наличие рефлексов, соответствующих тетрагональному $CuBi_2O_4$.

Фотоэлектрохимические характеристики измеряли в 0,2М фосфатном буфере и 0,3М K_2SO_4 (pH=6,65) с H_2O_2 в качестве поглотителя электронов. Все фотокатоды показывают начало фототока выше 1 В RHE при добавлении в электролит H_2O_2 при освещении AM1,5 со стороны подложки. При низкой концентрации полимера плотность фототока составляет 0,9 мА/см^2 при 0,6 В RHE, при увеличении концентрации полимера, плотность фототока уменьшается до 0,75 мА/см^2 при 0,6 В RHE. Установлено, что увеличение концентрации полимера приводит к значительному уменьшению фототока, что связано с неполным покрытием поверхности пленки соединением $CuBi_2O_4$. Максимальное значение фототока, равное 1,4 мА/см^2 при 0,6 В RHE, достигается при 0,1М концентрации полимера, что подтверждает предположение о влиянии морфологии поверхности на PEC-характеристики фотоэлектрода. При добавлении этиленгликоля, плотность фототока возрастает до 2 мА/см^2 при 0,6 В RHE для освещения со стороны подложки и

до 1,65 мА/см^2 при 0,6 В RHE, при освещении со стороны пленки. При исследовании PEC-характеристик без добавления перекиси водорода, плотность фототока для освещения со стороны подложки равна 0,3 мА/см^2 при 0,6 В RHE, что говорит о рекомбинации электронов и дырок на поверхности фотоэлектрода. Исследование влияния толщины слоя на PEC-характеристики показало, что пленка толщиной 300 нм демонстрирует самую высокую плотность фототока до 2,45 мА/см^2 при 0,6 В RHE. Исследование влияния концентрации висмута и меди в пленке показало, что при соотношении Cu/Bi (0,55) наблюдается оптимальная плотность фототока AM1,5 до 2,66 мА/см^2 при 0,6 VRHE при задней подсветке с помощью H_2O_2, что является одним из лучших показателей для этого материала.

Исследование влияния дефектов пленки на фотовольтаические свойства $CuBi_2O_4$ проведено в работе [89]. Пленка $CuBi_2O_4$ на FTO-подложке наносилась методом spin coating из раствора нитратов меди и висмута в соотношении 1:1, растворенных в уксусной кислоте. Далее пленки сушили в печи при 200 °C, и отжигали при 500 °C в течение 5 часов. В результате получены пленки $CuBi_2O_4$, которые исследованы в качестве фотокатодов. Для проведения PEC-исследования, готовили дегазированный раствор 200 мМ сульфата натрия и 100 мМ натрий-фосфатного буфера при pH 6,8 с добавлением 50 мМ пероксида водорода. Исследовали два варианта работы фотокатода – чистой пленки $CuBi_2O_4$ и пленки $CuBi_2O_4$, и той же пленки $CuBi_2O_4$ после облучения лампой Xe 100 мВт/см^2 в течение 30 минут при постоянном барботировании N2 непосредственно перед испытанием рабочих характеристик. При предварительном облучении фотоэлектрода наблюдается увеличение фотоотклика на 28%, плотность фототока достигает 0,8 мА/см^2 при 0,6 В RHE. Установлено, что в процессе предварительного облучения пленки $CuBi_2O_4$ с энергией $h\nu \geq 2,7$ эВ в инертной атмосфере происходит восстановление пленки, фотоиндуцированные частицы локализуются на поверхности пленки, происходит улучшение переноса носителей заряда в соединении. Это доказывается увеличением поверхностного фотоэдс и улучшению эффективности PEC свойств.

Тонкие пленки $CuBi_2O_4$ с фазовой сегрегацией CuO, полученные методом spincoating, исследовали авторы [90]. Пентагидрат нитрат висмута (III) и тригидрат нитрат меди (II) в разных мольных соотношениях растворяли в 2-метоксиэтилене и добавляли триэтилортоформиат в качестве поглотителя воды. Профильтрованный раствор равномерно наносили на подложку, вращающуюся со скоростью 150 об/мин. После осаждения подложки отжигались в течение 20 минут при температуре 550 °C. Процедуру нанесения раствора и отжига проводили 5 раз. После последнего повторения подложку отжигали в течение 2 часов при температуре 550 °C для получения готовых образцов пленок $CuBi_2O_4$. Для сравнения подготовлен образец с одним слоем CuO и 5 слоями $CuBi_2O_4$. Установлено, что при соотношении Bi:Cu = 2:10 толщина слоя составляла 152 нм, при уменьшении количества висмута Bi:Cu = 1,38, толщина слоя увеличивается до 195 нм. Согласно SEM-изображениям,

размер зерен составляет 200 нм. РФА-анализ подтверждает наличие фазы кусачиита для всех пленок, однако, спектры комбинационного рассеяния демонстрируют наличие вторичных фаз CuO в образцах с соотношением Bi:Cu = 1,38, что может быть вызвано фазовой сегрегацией в неидеальной пленке. Спектры EDX демонстрирует элементную чистоту. Спектры КР показывают, что области, богатые Cu, сосредоточены на границе $CuBi_2O_4$/FTO. Установлено, что пленки с более низким соотношением Bi:Cu показали более высокие результаты при PEC измерении. Уменьшение отношения Bi: Cu с 1,97 до 1,38 приводило к увеличению фототока от 0,82 до 1,17 мА/см^2 при 0,58 В RHE, положительный сдвиг в начальном потенциале от 1,218 до 1,244 В RHE, что напрямую связано с появлением, так и с преобладанием межфазных сегрегаций CuO. Улучшение свойств PEC может быть связано с дополнительным сбором световой энергии частицами CuO и последующим переносом электронов через слой $CuBi_2O_4$ к границе раздела полупроводник/электролит, увеличивая фототок. Исследование PEC характеристик пленок методом IPCE показало, что при фронтальном освещении и использовании солнечного освещения AM1.5G расчетная плотность тока составила 0,57 и 0,71 мА/см^2 для образцов 1,98 и 1,38, соответственно, демонстрируя увеличение значений фототока на 25%. Установлено, что частицы CuO действуют как дырочно-селективные контакты, улучшая эффективность сбора заряда. Полученные гетеропереходы увеличивают фотоэдс примерно на 35 мВ, а также фототок на 25%, как измерено SPV и PEC.

Авторы [91] исследовали влияние температуры отжига на PEC характеристики тонких пленок $CuBi_2O_4$, полученных методом центрифугирования. Для этого раствор, состоящий из 9,7 г $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (0,02 моль), растворенных в 6,4 мл молочной кислоты и 1,51 г $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0,00625 моль), растворенных в этаноле, смешанных вместе с образованием синего раствора, наносили на FTO-подложку при скорости 1000 об/мин в течение 30 с. Далее пленки сушили на горячей плите при 120 °C и проводили отжиг при температуре 450 °C в течение 2 часов. Для сравнения были установлены четыре различных скорости линейного изменения температуры, включая 1 °C/мин, 2 °C/мин, 10 °C/мин и 20 °C/мин. Такое исследование с различными скоростями нагрева при отжиге позволяет обнаружить внутреннюю связь между различными скоростями нарастания и характеристиками PEC пленок $CuBi_2O_4$. Согласно микрофотографиям, $CuBi_2O_4$ осаждается в виде уплотненных зерен с четкой границей, с размерами от 50 до 200 нм. РФА-анализ показал наличие рефлексов, характерных для фаз $CuBi_2O_4$ и FTO. Ширина запрещенной зоны пленки $CuBi_2O_4$, отожженной со скоростью 10 °C/мин составляет 1,77 эВ. PEC исследование показало, что для пленок $CuBi_2O_4$ со скоростью нагрева 1 °C/мин, 2 °C/мин, 10 °C/мин и 20 °C/мин составляют 0,41 мА/см^2, 0,68 мА/см^2, 0,49 мА/см^2 и 0,37 мА/см^2 при 0,25 В RHE, соответственно. Начальный потенциал всех четырех фотокатодов $CuBi_2O_4$ превышал 1,0 В RHE. Проведенное исследование также подтверждает

перспективность использования материала в фотоэлектрохимических устройствах.

Синтез тонких пленок $CuBi_2O_4$ и $CuWO_4$ исследовали для создания тандемного элемента для систем расщепления воды [92]. Для получения тонких пленок $CuBi_2O_4$, 40 мкл раствора, приготовленного путем смешивания 0,002 М $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ и 0,001 М $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ в 1 мл 2-метоксиэтанола в течение 2 часов, капали в течение 3 минут на очищенную FTO-подложку, вращающуюся со скоростью 1500 об/минуту. Полученную пленку прокаливали при температуре 550 °C в течение 1 часа. Циклы синтеза повторялись от 1 до 5 раз для получения тонких пленок $CuBi_2O_4$ разной толщины. Пленки $CuBi_2O_4$ модифицировали наночастицами платины методом фотоосаждения. Пленки $CuBi_2O_4$ погружали в раствор 0,01 М H_2PtCl_6 в 5 мл метанола. Далее пленки освещали ксеноновой лампой мощностью 300 Вт (PerfectLight, PLX-SXE300) в течение 1 ч для восстановления и осаждения Pt. Осажденные Pt пленки $CuBi_2O_4$ трижды промывали деионизованной водой и сушили в печи. Синтез тонких пленок $CuWO_4$ на FTO-подложках осуществляли по такой же технологии методом spincoating. Раствор (0,1 моль $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ и 0,1 М $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot 4H_2O$ в 1 мл этиленгликоля, содержащего 20 мклTriton-X 100) двухступенчато капали на подготовленные FTO-подложки, при скорости вращения 1000 об/мин в течение 15 минут и 2000 об/мин в течение 10 секунд. Далее подложку с нанесенным слоем отжигали при 550 °C в течение 1 часа для образования пленки $CuWO_4$. В результате получены прозрачные, равномерные пленки, красновато-коричневые для $CuBi_2O_4$ и желтые для $CuWO_4$. РФА анализ синтезированных пленок показал наличие чистых фаз $CuBi_2O_4$ и $CuWO_4$, без наличия рефлексов примесных фаз. Микрофотографии, полученные с помощью автоэмиссионной сканирующей электронной микроскопии (FESEM), указывают на разную морфологию пленок. Поверхность пленки $CuBi_2O_4$ представляет собой сетку из частиц $CuBi_2O_4$, размером 100 нм с крупными порами (500 нм). Поверхность пленки $CuWO_4$ более гладкая, наблюдаются мелкие поры (50 нм). Толщина пленок 400 нм. Анализ картирования SEM-EDS демонстрирует равномерное распределение элементов соединений $CuBi_2O_4$ и $CuWO_4$, по поверхности пленки. Исследование полученных пленок методами абсорбционной спектроскопии в УФ-видимом диапазоне показало, что пленка $CuBi_2O_4$ демонстрирует довольно широкое поглощение в видимой области света с краем поглощения вплоть до 650 нм, что соответствует красно-коричневому цвету пленки. Для пленки $CuWO_4$ в видимой области наблюдается хвост поглощения до 550 нм. Такие большие различия в светопоглощении удачны для создания тандемной структуры для поглощения большого количества фотонов. Ширина запрещенной зоны составляла 1,79 эВ и 2,23 эВ соответственно для $CuBi_2O_4$ и $CuWO_4$. Состояние поверхности пленок, определенное методом XPS, показало наличие пиков гидроксильных групп в обоих пленках, что говорит о сильной гидрофильности поверхности. Известно, что гидроксильные группы принимают участие в реакциях

расщепления воды, и наличие большого количества таких групп на поверхности улучшает PEC характеристики пленки. При измерении PEC характеристик, пленки $CuBi_2O_4$ и $CuWO_4$ демонстрируют протекание катодного и анодного фототоков при освещении AM 1.5 соответственно, что хорошо согласуется с их полупроводимостью p-типа и n-типа. Начальные потенциалы фототока пленок $CuBi_2O_4$ и $CuWO_4$ составляют около 1,2 В и 0,8 В относительно RHE. Измерение IPCE согласуются со спектрами поглощения света в УФ и видимой областях. Тандемный элемент на основе пленок $CuBi_2O_4$ и $CuWO_4$ генерировал фототок до 0,3 мА при моделируемом освещении AM 1.5 и проявил стабильность при повторяющихся циклах освещения и темноты. РФА анализ после PEC измерений показал, что структура обоих пленок не изменилась. Для подтверждения типа проводимости пленок, исследовали зонные структуры полученных пленок путем анализа Мотта-Шоттки и сканирования валентной зоны. Результаты исследований подтвердили p-тип проводимости для $CuBi_2O_4$ и n-тип проводимости для $CuWO_4$. Потенциал плоской зоны составил 1,37 В и 0,84 В относительно RHE для $CuBi_2O_4$ и $CuWO_4$, соответственно. Такая большая разница (0,53 В) имеет решающее значение для модуляции разделения зарядов и миграции внутри тандемной ячейки.

1.4.2.4 Спрей пиролиз

Метод спрей-пиролиза аэрозоля, сочетающий в себе использование аэрозольных технологий с процессами дегидратации и разложения солей металлов, считается простым и дешевым методом получения тонких пленок полупроводниковых соединений. В зависимости от типа распылителя, способа подвода энергии, существует несколько разновидностей процесса: спрей-пиролиз в пламени, электро-спрей-пиролиз, распылительная сушка, спрей-сушка с вымораживанием. Сущность метода заключается в растворении солей исходных веществ в растворителе, образование суспензии и распыление полученного раствора или суспензии с образованием аэрозольных капель. Под воздействием прикладываемой энергии растворитель выпаривается, возможно протекание химических реакций разложения, взаимодействия с газами окружающей среды или веществами раствора. Применяются растворы с низкой вязкостью для образования мелких капель (рисунок 1.7).

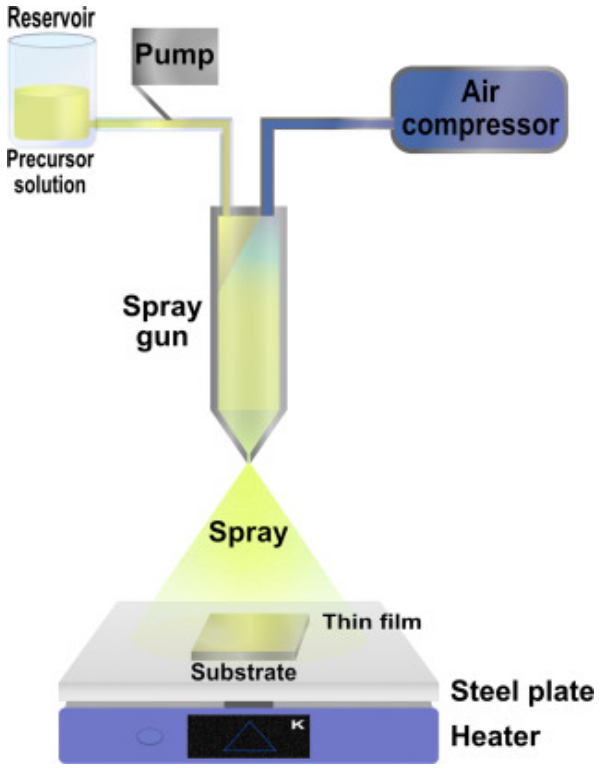


Рисунок 1.7 - Общая схема процесса напыления пиролизом [93]

Преимуществами метода является возможность получения тонкопленочных покрытий заданного состава и чистоты на поверхностях с разной морфологией, высокая скорость процесса, экономное расходование реагентов, создание непрерывного производства, различная морфология получаемых покрытий [94].

Метод пиролиза спрея широко применяется для синтеза полупроводниковых тонких пленок.

Авторы [49] синтезировали гомогенные плотные пленки $CuBi_2O_4$ методом пиролиза спрея. Раствор готовили путем смешивания растворов $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ в уксусной кислоте и $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ в спирте. Для получения $CuBi_2O_4$ стехиометрического состава молярное соотношение Cu:Bi в растворе составляло 1:2. Наличие спирта и уксусной кислоты ухудшают стабильность раствора, поэтому в раствор добавлены небольшие количества триэтилортоформиата (TEOF) и полиэтиленгликоля (PEG). В статье рассмотрено влияние состава раствора (без добавок, с добавкой TEOF и с добавкой TEOF и PEG) на морфологию тонких пленок $CuBi_2O_4$. Микрофотографии поверхности пленок, полученных без добавок, показывают формирование равномерной пленки в центре, а по краям поверхность пленки покрыта крупными частицами, диаметром 1-3 мкм, толщина пленки 50 нм. С увеличением объема распыленного раствора, количество порошка увеличивается, что возможно связано с изменением в химическом составе исходного раствора, с образованием непрозрачного твердого осадка Bi_2O_3. Ионы висмута в водных растворах подвергаются гидролизу. РФА-анализ подтверждает образование тетрагональной кристаллической фазы $CuBi_2O_4$. Морфология пленок, полученных с добавкой TEOF, отличается

равномерностью и плотностью по всей площади поверхности, что связано с замедлением гидролиза солей висмута в присутствии добавок. Пленки, полученные с добавлением TEOF и PEG, так же отличаются равномерностью и гомогенностью. Средний коэффициент поглощения синтезированных пленок $CuBi_2O_4$ $3{,}57 \cdot 10^4$ $см^{-1}$ на длине волны 550 нм. Ширина запрещенной зоны находиться в пределах 1,41 – 1,50 эВ. Плотность поглощенного фототока при AM 1.5 составляла 15,1 $мА/см^2$. Фотоэлектрохимические измерения, проведенные в 0,3 M K_2SO_4 и 0,2 M фосфатном буфере (pH 6,65), показал, что при барботировании аргоном плотность фототока низкая, 0,3 $мА/см^2$. Для фотокатода $CuBi_2O_4$ зафиксировано начало фототока при ~ 1,0 В, и достижение плотности фототока 2,0 $мА/см^2$, значения IPCE и APCE 14,0% и 23,1% соответственно для света 550 нм (при 0,6 VRHE с H_2O_2 в качестве поглотителя электронов).

Авторы работы исследуют фотокаталитическую активность восстановления CO_2 над пленками $CuBi_2O_4/Bi_2O_3$ в присутствии водяного пара [95]. Синтез пленок $CuBi_2O_4$, Bi_2O_3 и $CuBi_2O_4/Bi_2O_3$ проводили методом спрей пиролиза. Два раствора готовили растворением 0,4484 г $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ в 2 мл уксусной кислоты и 0,0960 г $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ в 38 мл этанола соответственно. Затем растворы смешивали и распыляли на стеклянные подложки при 260 °C, полученные пленки $CuBi_2O_4$, Bi_2O_3 и $CuBi_2O_4/Bi_2O_3$ отжигали при 500 °C в течение 2 часов. РФА анализ полученных пленок показал наличие рефлексов, отвечающих тетрагональной фазе $CuBi_2O_4$ для чистой пленки $CuBi_2O_4$, наличие рефлексов моноклинной фазы Bi_2O_3 для пленки Bi_2O_3, и наличие рефлексов соединений $CuBi_2O_4$, Bi_2O_3 для композитной пленки $CuBi_2O_4/Bi_2O_3$. XPS измерения подтвердили формирование фаз $CuBi_2O_4$ и Bi_2O_3. Изображения поперечного сечения показывают, что толщина пленок составляет 1,1 мкм, EDS анализ указывает на равномерное распределение элементов Cu, Bi, O по поверхности пленки. Морфология осажденных пленок представляет собой шарообразные частицы, соединенные вместе в разветвленные цепи. Размер частиц для пленок $CuBi_2O_4/Bi_2O_3$ больше размера частиц для пленок $CuBi_2O_4$ и Bi_2O_3. Комбинируя методы SEM, XRD и TEM установлено, что более мелкие частицы Bi_2O_3 осаждаются на более крупные частицы $CuBi_2O_4$. Все полученные образцы композита и образец $CuBi_2O_4$ показали широкий диапазон фотоотклика до 650 нм. Прямые запрещенные зоны (Eg) образцов $CuBi_2O_4$ и Bi_2O_3, составили 1,86 и 2,87 эВ, соответственно. Изучение фотокаталитической активности по восстановлению CO_2 показало, что композиты $CuBi_2O_4/Bi_2O_3$ обладают самой лучшей фотокаталитической активностью. Переходные плотности фототока композитов были примерно в 3 и 9 раз выше, чем у $CuBi_2O_4$ и Bi_2O_3, соответственно. Следовательно, образование гетероперехода играет ключевую роль в способствовании разделению фотогенерированных электронов и дырок.

1.4.2.5 Электрохимическое осаждение

Метод электрохимического осаждения является одним из самых дешевых методов получения тонких пленок, представляет собой основную технологию нанесения различных защитных покрытий на металлические изделия. При электрохимическом осаждении используют реакции восстановления и окисления химических реагентов в водных и органических электролитах и в растворах солей [65]. Ионы в электролите восстанавливаются и осаждаются на поверхность рабочего электрода, когда к системе прикладывают соответствующее напряжение. В рабочей системе, помимо рабочего электрода и электролита, присутствует электрод сравнения, позволяющий контролировать потенциал рабочего электрода, и противоэлектрод, замыкающий цепь и позволяющий протекать электрическому току. На рисунке 1.8 представлено схематическое изображение электрохимической ячейки [96].

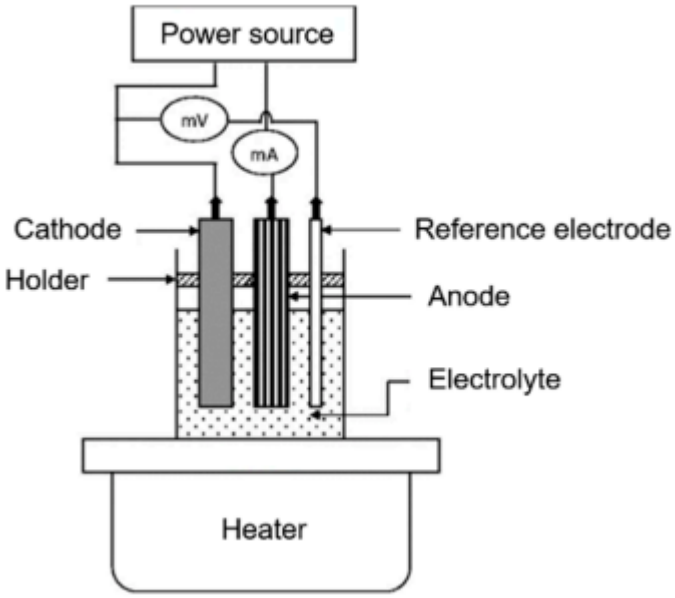


Рисунок 1.8 – Типичная конфигурация электрохимической ячейки [96]

К преимуществам метода относятся простота реализации процесса, применение простых реактивов, возможность синтеза пленок заданного состава и морфологии, возможность получения пленок на больших площадях поверхности, возможность применения фотоэлектроосаждения (осаждения полупроводниковых пленок под действием освещения), возможность проведения процессов доппирования и легирования с процессом электроосаждения. К недостаткам относятся необходимость применения проводящих подложек и возможное восстановление наряду с заданными полупроводниками примесных фаз, осаждающихся на поверхности пленок.

Электрохимическое осаждение наиболее часто применяется для синтеза тонких пленок $CuBi_2O_4$.

Авторы [32] применяли метод электроосаждения для синтеза тонких пленок $CuBi_2O_4$ на подложках FTO и FTO/Au. Замечено, что наличие тонкого

слоя Au способствует разделению фотогенерированных зарядов в соответствующем материале и снизить сопротивление системы. Перед электроосаждением FTO подложки очищались, на часть из них наносили золото методом физического осаждения из паровой фазы. Тонкие пленки $CuBi_2O_4$ на FTO и FTO/Au подложках синтезировали в стандартной трехэлектродной ячейке из раствора 8 мМ $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ и 4 мМ $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ в 10%-ной азотной кислоте, при потенциале E = -0,4 В относительно Ag/AgCl, при температуре 45 °C. Значение pH раствора 12 (после добавления 3M NaOH). После проведения осаждения, пленки промывали деионизированной водой и высушивали в токе воздуха. Для улучшения кристалличности пленки отжигали при 550 °C в течение 120 мин на воздухе. Изображения сканирующей электронной микроскопии показывают размытые частицы, неравномерно распределенные по поверхности. Для пленок, выращенных на FTO/Au, характерно более равномерное распределение. Результаты EDS анализа показали, что для пленок FTO/Au/$CuBi_2O_4$ не наблюдается наличия частичек Au в $CuBi_2O_4$, что говорит о том, что тонкая пленка Au обеспечивает равномерное распределение электрического поля, пониженное сопротивление и энергию активации для равномерного электрохимического осаждения тонкой пленки $CuBi_2O_4$. Анализ РФА изображений показал наличие рефлексов, характерных для кристаллического $CuBi_2O_4$ и для FTO-подложки и Au. Ширина запрещенной зоны, рассчитанная на основе спектров пропускания, показала значение 1,6 эВ. Фотоэлектрохимические измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке врастворе 0,1 M Na_2SO_4 (pH = 6,8) при освещении AM 1,5. Для фотокатода на основе подложек FTO фотокатод достигает более -0,2 мА/см^2. Значение фототок в фотоэлектрохимической ячейке с электродом на основе FTO/Au/$CuBi_2O_4$ достигает -0,5 мА/см^2, что более чем вдвое превышает значение для электрода без слоя Au. Потенциал холостого хода обоих образцов около 1 В относительно RHE, что способствует протеканию реакций восстановления воды без дополнительного внешнего смещения. Исследования показывают, что фотокатод на основе FTO/Au обладает более высоким квантовым выходом по сравнению с электродом на FTO, что свидетельствует о повышенной эффективности преобразования энергии. Эти результаты подтверждают, что $CuBi_2O_4$-пленки, сформированные на FTO/Au, характеризуются большей эффективностью по сравнению с пленками, полученными на FTO.

Чтобы улучшить PEC характеристики фотокатода FTO/Au/$CuBi_2O_4$, на поверхность $CuBi_2O_4$ наносили наночастицы Pt в качестве катализатора, с помощью процедуры осаждения атомного слоя. По сравнению с остальными $CuBi_2O_4$ фотокатодами, $CuBi_2O_4$ с платиной показывает более положительно смещенный потенциал холостого хода с 1,1 В относительно RHE. Фототок увеличивается до -1,2 мА/см^2 за счет модификации поверхности FTO/Au/$CuBi_2O_4$ наночастицами Pt, квантовый выход также увеличивается.

Нанопористые пленки $CuBi_2O_4$ синтезировали методом электроосаждения [97]. Перед синтезом, на поверхность FTO последовательно наносили 1 нм Cr и 5 нм Au методом электронно-лучевого испарения. Процесс электроосаждения $CuBi_2O_4$ проводили при 0,5В относительно SCE, из водного раствора HNO_3, содержащем 4М $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ и 8М $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. Контроль толщины пленок осуществляли, изменяя время электроосаждения (1, 2, 4, 8, 16 минут). Синтезированные пленки отжигали в атмосфере воздуха при температуре 600 °С в течение 2 часов. РФА анализ пленок до отжига показал наличие пиков, характерных для висмута. Отсутствие пиков, отвечающих Cu говорит о его аморфном состоянии. После отжига на дифрактограмме наблюдаются рефлексы, отвечающие тетрагональному $CuBi_2O_4$, интенсивность рефлексов увеличивается при увеличении времени электроосаждения. Микрофотографии показывают изменение морфологии поверхности при изменении времени осаждения. Полученные пленки $CuBi_2O_4$ нанопористые, размер частиц от нескольких нм до сотен нм. С увеличением времени осаждения увеличивается количество $CuBi_2O_4$ и толщина слоя пленки от 0,05 мкм до 1,7 мкм для 1 минуты и 16 минут осаждения, соответственно. EDX анализ показал равномерное распределение элементов в пленке, атомное отношение Cu к Bi составляет почти 1:2, что подтверждает стехиометрию полученных образцов. Химический состав поверхности $CuBi_2O_4$ исследуется методом XPS, по которому наблюдаются элементы Cu, Bi и O. Спектры поглощения в УФ-видимой области образцов $CuBi_2O_4$ после их приготовления показывают, что светопоглощение увеличивается с увеличением толщины слоя пленки, край поглощения практически не смещается, ширина запрещенной зоны составляла 2,1 эВ. Толщина нанопористого фотокатода $CuBi_2O_4$ может влиять на поверхностный заряд электрода. Переходное поведение фототока при 0 В относительно Ag/AgCl демонстрирует аналогичную тенденцию с фототоком до ~ 100 мкА/см^2 для $CuBi_2O_4$ - 4 мин при освещении белым светом 1000 Вт/м^2.

Метод импульсного лазерного осаждения применяется для синтеза тонких пленок $CuBi_2O_4$ [98]. Процесс проводили в 0,03 М $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 0,02 М $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ и 0,05 М винной кислоты, при перемешивании при температуре 65 °С. Значение pH раствора доводили до 13,0 с помощью раствора 2М NaOH. Электроосаждение проводили при постоянном потенциале 2,2 В (относительно Ag/AgCl). Полученные пленки промывали деионизированной водой и сушили в токе N_2. После осаждения пленку отжигали в муфельной печи при определенной температуре при скорости нагрева 10 °С/мин в течение 4 часов. Для получения лучшей пленки, варьировали время осаждения и температуру отжига. На полученную пленку наносили слой $BiVO_4$ методом импульсного лазерного осаждения. Анализ РФА-дифрактограмм показал, что для свежеосажденных пленок $CuBi_2O_4$ и отожженных при низкой температуре (200 °С) характерна аморфная структура, дифракционный пик $CuBi_2O_4$ не обнаружен. При увеличении температуры отжига появляется дифракционный пик $CuBi_2O_4$, интенсивность которого увеличивается с увеличением

температуры отжига. Для пленок $CuBi_2O_4$, отожженных при 500 °C и 400 °C, характерны дифрактограммы тетрагонального $CuBi_2O_4$ (карта JCPDS № 00-042-0334). Пленки с наилучшей кристалличностью получены при температуре отжига 500 °C. Для исследования влияния времени процесса на толщину слоя и морфологию и на фотоэлектрохимические свойства пленки, время электроосаждения варьировали от 5 до 30 мигнут. Согласно РФА исследованию, для всех пленок, полученных при разном времени осаждения характерна, кристаллическая структура $CuBi_2O_4$, без пиков примесей. Микрофотографии поверхности пленок, полученных при разном времени осаждения, показали образование плоских пленок с порами, диаметром 200 нм. С увеличением времени осаждения количество и размер пор уменьшается, пленки становятся более плотными, толщина пленок увеличивается. PEC измерения проводили в трехэлектродной ячейке в электролите 0,1 M Na_2SO_4 (pH = 6). Оптимальный фототок пленки $CuBi_2O_4$ составляет 0,14 мА/см^2 при -0,54 В по сравнению с Ag/AgCl при времени осаждения 20 минут, что может быть связано с компромиссом между поглощением света и рекомбинацией заряда. При меньшем времени осаждения, и, следовательно, более тонкой пленке, падающий свет не полностью поглощается, приводя к низким значениям фототока. В более толстых пленках увеличивается рекомбинация носителей заряда, приводя к уменьшению фототока.

1.5 Улучшение полупроводниковых свойств тонких пленок $CuBi_2O_4$ с помощью методов легирования и модификации поверхности

Тонкие пленки $CuBi_2O_4$ обладают рядом характеристик, которые можно целенаправленно изменять для улучшения их структурных, электронных и оптических свойств. Основные подходы к модификации характеристик включают контроль технологии осаждения, термическую обработку, легирование, изменение толщины, дефектную инженерию (defect engineering) и другие методы. Как было показано ранее, различные методы осаждения (например, химическое осаждение в ванне, импульсное лазерное осаждение) позволяют контролировать толщину пленки, кристалличность и размер**.** В свою очередь, регулирование толщины плёнки способствует увеличению её способности к поглощению света и снижению потерь, вызванных его отражением [99]. Термическая обработка после осаждения повышает степень кристалличности и уменьшает концентрацию дефектов, улучшая структурную целостность пленки [87], [100]. Контролируемое введение или пассивация вакансий уменьшает рекомбинацию и повышает проводимость [101], [102] . Однако наибольший научный интерес в настоящее время представляют такие подходы, как легирование, модификация поверхности и формирование гетероструктурных переходов, позволяющих целенаправленно управлять физико-химическими свойствами материалов [103], [104].

Легирование является важной стратегией улучшения полупроводниковых свойств тонких пленок $CuBi_2O_4$. Этот метод подразумевает преднамеренное введение контролируемых примесей в

решетку $CuBi_2O_4$ или формирование композитных материалов для изменения электрических и оптических характеристик. Введение инородных атомов может модифицировать структуру зон, улучшая подвижность носителей и уменьшая потери на рекомбинацию. Например, легирование серебром (Ag) или оловом (Sn) уменьшает ширину запрещенной зоны, увеличивая поглощение света в видимой области, что способствует повышению эффективности фотоэлектрохимических ячеек [105]. Также легирующие примеси могут компенсировать собственные дефекты, уменьшая концентрацию центров заряда и улучшая общую проводимость. Выбор легирующей примеси и ее концентрация имеют решающее значение для балансировки этих эффектов.

Легирование изменяет концентрацию носителей заряда, энергетические уровни и механизмы переноса заряда. Введение легирующих примесей может приводить к высвобождению свободных электронов (n-тип легирования) или созданию дырок (p-тип легирования), что способствует увеличению концентрации носителей заряда и повышению электропроводности. Легирование также способствует созданию локализованных энергетических состояний в запрещенной зоне, усиливая поглощение света и облегчая перенос заряда, а также пассивированию дефектных состояний, снижая рекомбинацию и увеличивая время жизни носителей. Для оптимизации этих свойств важно тщательно контролировать концентрацию легирующих примесей, предотвращая образование вторичных фаз или избыточных центров рассеяния.

Помимо электронных свойств, изменение ширины запрещенной зоны путем легирования оказывает влияние на оптические характеристики тонких пленок $CuBi_2O_4$, изменяя спектр поглощения и оптические константы. Например, переходные металлы (Fe, Co) создают локализованные состояния в запрещенной зоне, увеличивая поглощение видимого света, тогда как Zn увеличивает запрещенную зону, улучшая прозрачность [106], [107], [108] Легирование также влияет на показатель преломления и коэффициент экстинкции, что позволяет контролировать оптическую прозрачность и край поглощения, делая материал подходящим для фотоэлектрических и оптоэлектронных устройств.

По типу вводимой примеси легирование тонких пленок $CuBi_2O_4$ можно разделить на 4 группы**.**

- *Легирование p-типа.* Наиболее часто используемые элементы серебро (Ag) [105], олово (Sn) и натрий (Na) [109] вводятся для увеличения концентрации дырок и улучшения электропроводности. Эти легирующие примеси заменяют атомы меди или висмута, создавая акцепторные состояния, которые облегчают генерацию дырок [110].
- *Легирование n-типа.* Такие элементы, как цинк (Zn), индий (In) и алюминий (Al) могут создавать уровни доноров, увеличивая концентрацию электронов. Хотя $CuBi_2O_4$ по своей природе является материалом p-типа, контролируемое легирование n-типа может создать более сбалансированный

профиль носителей, улучшая фотоэлектрохимические характеристики и облегчая перенос электронов в фотоэлектрических приложениях [111].

- *Легирование переходными металлами.* Введение переходных металлов (железо (Fe), кобальт (Co) и марганец (Mn)) изменяет структуру зон путем введения локализованных электронных состояний. Это усиливает поглощение видимого света, позволяя поглощать больше фотонов, увеличивая фотокаталитическую эффективность и улучшая восприимчивость материала при солнечном излучении [111].
- *Легирование редкоземельными элементами.* Редкоземельные элементы лантан (La) и церий (Ce) способствуют увеличению времени жизни носителей заряда и снижению скорости рекомбинации путем пассивации дефектов и захвата носителей. Это увеличивает время, в течение которого носители остаются свободными для внесения вклада в ток, повышая эффективность оптоэлектронных устройств [112], [113], [114].

Также известны случаи введения примесного оксидного соединения для создания внутреннего гетероперехода или создания композитного материала с заданными свойствами. Формирование гетеропереходов с дополнительными материалами способствует лучшему извлечению заряда и снижает рекомбинацию электронов и дырок. Этот подход позволяет более точно контролировать ширину запрещенной зоны, подвижность носителей и время их жизни [115], [116].

Так легирование висмутсодержащими соединениями - ванадатом висмута ($BiVO_4$) или ферритом висмута ($BiFeO_3$) - улучшает фотокаталитические и фотоэлектрические приложения за счет повышения эффективности разделения зарядов и увеличения поглощения света. Это снижает рекомбинацию электронов и дырок, увеличивая фотоактивность при солнечном освещении [117], [118].

В свою очередь включение оксида меди (CuO) или сульфида меди (Cu_2S) может улучшить проводимость p-типа и уменьшить энергию запрещенной зоны, улучшая преобразование солнечной энергии. Это увеличивает плотность свободных носителей, улучшая плотность тока и производительность устройства [119], [120].

Ведение оксида цинка ZnO может сместить ширину запрещенной зоны и повысить термическую стабильность и оптическую прозрачность материала, что делает его пригодным для оптоэлектронных приложений. ZnO также улучшает свойства переноса носителей, снижая резистивные потери [100].

Модификация поверхности тонких пленок $CuBi_2O_4$ — еще один эффективный способ улучшения свойств полупроводника. Обработка поверхности может снизить плотность дефектов, улучшить разделение зарядов и увеличить поглощение света. Выделяют 6 основных методов:

1) *Пассивация поверхности.* Применение химической обработки или покрытий (например, оксида алюминия (Al_2O_3), диоксида титана (TiO_2) [108], [121], [122], [87] или оксида кремния (SiO_2)) позволяет уменьшить дефекты поверхности и подавить рекомбинацию, что приводит к увеличению времени

жизни носителей заряда. Это повышает эффективность устройства, предотвращая рекомбинацию пар электрон-дырка на дефектах поверхности [123].

2) *Наноструктурирование.* Создание наноструктурированных поверхностей (наностержней, наностолбиков или квантовых точек) увеличивает площадь поверхности, усиливает поглощение света и способствует лучшему сбору заряда. Такая модификация улучшает сбор света и увеличивает эффективный фототок [110], [124].

3) *Поверхностное легирование*. Селективное введение легирующих примесей на поверхность (магний (Mg), литий (Li) или калий (K)) позволяет усилить разделение зарядов и уменьшить поверхностную рекомбинацию, что повышает эффективность устройства [125].

4) *Плазменная обработка*. Использование плазмы для модификации поверхности создает больше активных участков для переноса заряда и улучшает общую фотоэлектрохимическую производительность. Плазменная обработка также увеличивает гидрофильность поверхности, улучшая адгезию и стабильность пленки [126], [127].

5) *Функционализация поверхности.* Покрытие органическими молекулами, такими как самоорганизующиеся монослои (SAM), увеличивает поверхностную проводимость и динамику носителей за счет снижения поверхностных состояний и улучшения переноса заряда. Этот подход уменьшает состояния ловушек, которые препятствуют потоку заряда, улучшая электронный отклик материала [128].

6) *Модификация поверхности платиной*. Нанесение наночастиц платины (Pt) на поверхность тонких пленок $CuBi_2O_4$ повышает их каталитическую активность и эффективность разделения зарядов. Платина действует как поглотитель электронов, способствуя более быстрому переносу электронов и уменьшая рекомбинацию. Это особенно эффективно для фотоэлектрохимического расщепления воды и катализа, где улучшенный перенос заряда увеличивает общую скорость реакции. Кроме того, модификация платиной повышает химическую стабильность и долговечность пленок в жестких условиях эксплуатации [129], [130].

В таблице 1.1 показаны результаты некоторых исследований по влиянию методов получения и модификации свойств фотокатодов на основе тонких пленок $CuBi_2O_4$ полученные плотности фототока и начальные потенциалы.

Таблица 1.1. Методы получения и модификации свойств фотокатодов на основе тонких пленок $CuBi_2O_4$ и их PEC характеристики [51]

№	Электрод	Метод изготовления	Электролит (pH)	Плотность фототока, мА/см^2 (Потенциал/V_{RHE})	Пороговый потенциал (V_{RHE})	Ссылка
1.	$CuBi_2O_4$	Электроосаждение	0,1 M NaOH	1,1 (0,5)	1,16	[131]
	$CuBi_2O_4$/CuO			2,5 (0,5)	1,12	
2.	$CuBi_2O_4$/NiO	Импульсное лазерное напыление	0,1 M KH_2PO_4 + 0,1 M K_2HPO_4	0,4 (0)	1,0	[132]
3.	$CuBi_2O_4$	Метод центрифугирования	0,132 M KOH + 0,05 M KCl (pH 13)	0,68 (0,25)	1,0	[91]
4.	$CuBi_2O_4$-PLD/RTP	PLD + RTP	0,3 M K_2SO_4 + 0,2 M фосфатный буффер (pH 7)	0,03 (0,5)	1,1	[133]
	$CuBi_2O_4$-spray pyrolysis			0,75 (0,5)	0,95	
5.	$CuBi_2O_4$/Pt	Спрей пиролиз	0,3 M K_2SO_4 + 0,2 M фосфатный буффер (pH 6,8)	1,03 (0,4)	1,07	[134]
	$CuBi_2O_4$/CdS/TiO_2/RuO_x			0,2 (0,4)	0,73	
6.	$CuBi_2O_4$	Термическое окисление	0,3 M K_2SO_4 + 0,2 M фосфатный буффер (pH 6,88)	0,06 (0,5)	0,9	[135]
	$CuBi_2O_4$/Au/N,Cu - C			0,31 (0,5)		
7.	$CuBi_2O_4$/CdS/TiO_2/Pt	Спрей пиролиз	0,3 M K_2SO_4 + 0,2 M фосфатный буффер (pH 6,65)	1,0 (0,0)	~0,6	[136]
	$CuBi_2O_4$			2,5 (0,6) с H_2O_2		
8.	$CuBi_2O_4$	Спрей пиролиз	0,3 M K_2SO_4 + 0,2 M фосфатный буффер (pH 6,65)	0,3 (0,6)	0,8	[49]
				2,0 (0,6) с H_2O_2		
9.	FTO/Cu:NiO/$CuBi_2O_4$	Спрей пиролиз		0,5 (0,6)	~0,9	[137]

№	Электрод	Метод изготовления	Электролит (pH)	Плотность фототока, мА/см^2 (Потенциал/V_{RHE})	Пороговый потенциал (V_{RHE})	Ссылка
			0,3 M K_2SO_4 + 0,2 M фосфатный буффер (pH 6,65)			
				2,83 (0,6) с H_2O_2	~1,1	
10.	FTO/$CuBi_2O_4$	Электроосаждение	0,1 M Na_2SO_4 (pH 6,8)	0,23 (0,1)	~1,1	[138]
	FTO/Au/$CuBi_2O_4$			0,50 (0,1)	~1,1	
	FTO/Au/$CuBi_2O_4$/Pt			1,2 (0,1)	1,0	
11.	$CuBi_2O_4$	Модифицированный метод капельного литья	0,1 M Na_2SO_4 (pH 6,8)	0,1 (0,0)	~0,7	[56]
	Текстурированный $CuBi_2O_4$			~0,7 (0,0)		
	Текстурированный $CuBi_2O_4$		0,1 M NaOH (pH 16,6)	1,77 (0,4)	1,0	
12.	$CuBi_2O_4$-O	Метод центрифугирования	0,132 M KOH + 0,05 M KCl (pH 13)	0,45 (0,25)	1,1	[87]
	$CuBi_2O_4$-S			0,67 (0,25)		
	$CuBi_2O_4$-S/TiO_2			0,82 (0,25)		
13.	$CuBi_2O_4$ (фронтальная ст.)	Электроосаждение	0,1 M Na_2SO_4 (pH 10,8)	0,044 (0,64)	~1,1	[139]
	$CuBi_2O_4$ (обратная ст.)			0,055 (0,64)	~1,1	
14.	$CuBi_2O_4$/Pt	Капельное литье	0,2 M K_2HPO_4 + 0,3 M K_2SO_4 (pH 6,65)	до 0,5 (0,4)	~1,0	[48]
	$CuBi_2O_4$			1,26 (0,5) с H_2O_2		
15.	$CuBi_2O_4$/Ag-$CuBi_2O_4$/Pt	Электроосаждение	0,1 M NaOH (pH 12)	0,6 (0,6)	1,1	[140]

Тщательный выбор и контроль концентрации легирующих примесей, а также применение передовых методов модификации поверхности, позволяют оптимизировать свойства тонких пленок $CuBi_2O_4$ для применения в фотоэлектрических, фотокаталитических и оптоэлектронных устройствах.

1.6 Применение тонких пенок $CuBi_2O_4$

Тонкие пленки $CuBi_2O_4$ привлекают значительное внимание благодаря своим уникальным оптическим, электрическим и фотокаталитическим свойствам. Эти характеристики делают их пригодными для различных передовых технологических применений, особенно в возобновляемых источниках энергии и восстановлении окружающей среды.

Фотокатализ

Тонкие пленки $CuBi_2O_4$ характеризуются высокую эффективность в фотокатализе благодаря способности поглощать солнечную энергию, способствовать разделению зарядов и генерировать носители заряда под воздействием видимого света.

К ключевым направлениям можно отнести расщепление воды, разложение загрязняющих веществ и сокращение выбросов углекислого газа (CO_2) [122], [141], [142], [143].

На сегодняшний день известно достаточно большое количество научных работ, посвященных изучению свойств соединения $CuBi_2O_4$ и методов производства тонкопленочных фотокадов на его основе с целью повышения эффективности устройств фотоэлектрохимического расщепления воды и получения водорода [144]. Фотокатодное поведение $CuBi_2O_4$ обеспечивает эффективное выделение водорода, особенно в сочетании с сокатализаторами или в композитных материалах для повышения эффективности переноса заряда и разделения. По результатам недавних исследований можно заключить, что использование $CuBi_2O_4$ в сочетании с другими полупроводниками (например, TiO_2 и CuO) для улучшения его производительности PEC для производства солнечного водорода [144], [145]. Помимо своей эффективности, $CuBi_2O_4$ ценится за свою высокую стабильность при длительной эксплуатации в водных средах, что делает его надежным кандидатом для производства «зеленого» водорода.

$CuBi_2O_4$ также эффективно используется в фотокаталитическом разложении органических загрязняющих веществ под видимым светом, способствуя очистке сточных вод и очищению окружающей среды [142], [143]. Под видимым светом материал генерирует активные формы кислорода (ROS), такие как гидроксильные радикалы (•OH), супероксидные анионы ($O_2^{\bullet -}$) и перекись водорода (H_2O_2), которые разлагают широкий спектр загрязняющих веществ, включая красители, пестициды и промышленные загрязнители [146]. Авторы в недавних исследованиях подчеркивают эффективность $CuBi_2O_4$ в разложении красителей и остатков фармацевтических препаратов, что способствует его использованию в

реальных системах управления сточными водами [147], [148], [149], [150], [151], [152], [153], [154].

Тонкие пленки $CuBi_2O_4$ также обладают значительным потенциалом в фотокаталитическом восстановлении углекислого газа (CO_2), предлагая устойчивый подход к сокращению выбросов парниковых газов и производству возобновляемого топлива. Под воздействием видимого света $CuBi_2O_4$ катализирует преобразование CO_2 в ценные продукты, такие как метан (CH_4) и метанол (CH_3OH), которые могут быть использованы в энергетике и химической промышленности [122].

Анализ результатов исследований показывает, что создание гетеропереходов S-схемы, например композитов $CuBi_2O_4$/CuO, значительно повышает эффективность фотовосстановления CO_2 за счет улучшенного разделения зарядов [155]. Кроме того, при использовании фотокатализаторов на основе $CuBi_2O_4$ зафиксирована высокая селективность в отношении образования высококачественных продуктов, что усиливает их перспективность для коммерческого использования в технологиях переработки CO_2. Эта область активно развивается благодаря двойным преимуществам улавливания углерода и генерации возобновляемой энергии. [141].

Фотоэлектрические элементы (солнечные батареи)

Одной из ключевых проблем в тонкопленочных солнечных элементах является поддержание стабильности и производительности с течением времени. Тонкие пленки $CuBi_2O_4$ демонстрируют превосходную устойчивость к воздействию окружающей среды под воздействием солнечного света и могут использоваться как поглощающие слои в тонкопленочных солнечных элементах.

Солнечные элементы на основе $CuBi_2O_4$ показали конкурентоспособную производительность по сравнению с другими материалами, такими как $CuInSe_2$ и Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) [156], [157], [158].

Полупроводниковые свойства $CuBi_2O_4$ (p-тип) хорошо подходят для использования с полупроводниками n-типа в архитектуре гетероперехода, обеспечивая высокую эффективность преобразования солнечной энергии. Формирование гетеропереходов на основе $CuBi_2O_4$ с другими полупроводниками (Cu_2O, ZnO, TiO_2) позволяет улучшить разделение зарядов и снизить потери на рекомбинацию, что еще больше повышает эффективность солнечных элементов [120].

Интеграция $CuBi_2O_4$ в тандемные ячейки с другими полупроводниковыми материалами позволяет достичь более высокой эффективности преобразования энергии по сравнению с традиционными однопереходными солнечными ячейками. В тандемных конфигурациях тонкие пленки $CuBi_2O_4$ обычно сочетаются с широкозонными материалами (перовскиты, CIGS или органические солнечные элементы) для поглощения более широкого спектра солнечного света.

Накопление и хранение энергии

Суперконденсаторы

Тонкие пленки $CuBi_2O_4$ были исследованы для использования в суперконденсаторах из-за их превосходной окислительно-восстановительной активности, повышающей емкость хранения заряда. Их уникальная слоистая структура обеспечивает большую площадь поверхности и быстрый перенос электронов.

Плёнки $CuBi_2O_4$, применяемые в качестве электродных материалов, характеризуются выраженной способностью к накоплению заряда, особенно при работе в условиях повышенных плотностей тока, что свидетельствует о перспективности их использования в энергоёмких электрохимических системах. Более того, способность материала поддерживать как электрическую двухслойную емкость (EDLC), так и фарадеевскую псевдоемкость приводит к высокой удельной емкости и эффективности. Исследования также указывают на улучшение производительности суперконденсаторов путем проектирования CuBi2O4 в композитных структурах с другими проводящими материалами, такими как углеродные нанотрубки (УНТ), графен или оксиды переходных металлов.

Разработка гибридных суперконденсаторов с использованием $CuBi_2O_4$ стала областью растущего интереса. Исследователи сосредоточены на улучшении электрохимических характеристик путем оптимизации интерфейса электрод-электролит и механизмов хранения заряда. Для пленок $CuBi_2O_4$ характерно улучшенное сохранение емкости даже при более высоких скоростях заряда/разряда, что имеет решающее значение для устройств, требующих быстрого хранения и высвобождения энергии. Разработка материалов на основе $CuBi_2O_4$ с большой площадью поверхности и превосходной проводимость, является ключом к достижению высокой эффективности в устройствах суперконденсаторов.

Литий-ионные аккумуляторы (LIB)

Исследования показали, что тонкие пленки $CuBi_2O_4$ перспективный электродный материал для литий-ионных аккумуляторов (LIB), литий-серных (Li-S) батарей и суперконденсаторов благодаря своей высокой электрохимической стабильности, обратимости окислительно-восстановительных реакций и отличным характеристикам циклирования заряда/разряда [159].

В литий-ионных аккумуляторах с использованием $CuBi_2O_4$ наблюдается высокая удельная емкость, стабильная работа при многократных циклах и способность к многоэлектронному переносу, что способствует увеличению плотности энергии и долговечности устройств. Дополнительно, создание композитных электродов на основе $CuBi_2O_4$ с углеродными материалами, такими как графен и углеродные нанотрубки, улучшает проводимость и структурную целостность, повышая эффективность заряда и разряда [154], [159].

В литий-серных батареях электроды на основе $CuBi_2O_4$ снижают эффект полисульфидного челнока, что приводит к повышенной стабильности циклирования и улучшенной эффективности работы. Кроме того, $CuBi_2O_4$ изучается в гибридных системах хранения энергии, совмещая характеристики высокой плотности энергии, как у батарей, и высокой плотности мощности, как у суперконденсаторов.

Текущие исследования для этой области применения сосредоточены на оптимизации состава, морфологии и методов синтеза $CuBi_2O_4$ для повышения производительности в различных энергетических устройствах. Интеграция с проводящими материалами продолжает улучшать скоростные характеристики и долговечность, открывая новые возможности для эффективных и экономичных технологий хранения энергии.

Натрий-ионные батареи (SIBs)

Помимо литий-ионных аккумуляторов, тонкие пленки $CuBi_2O_4$ также были исследованы для использования в натрий-ионных аккумуляторах (SIB). Натрий-ионные аккумуляторы считаются альтернативой литий-ионным аккумуляторам из-за большей доступности натрия и его более низкой стоимости. При использовании $CuBi_2O_4$ в качестве материала для SIB наблюдается высокая плотность энергии и превосходное сохранение емкости. Слоистая структура висмутата меди и обширные зоны интеркаляции обеспечили высокую эффективность процесса внедрения и извлечения ионов натрия. Недавние исследования показали, что также как и в случае LIB сочетание $CuBi_2O_4$ с материалами на основе углерода или другими оксидами металлов может дополнительно повысить производительность SIB за счет улучшения проводимости и снижения объемного расширения во время циклирования.

Газовые сенсоры

Тонкие пленки $CuBi_2O_4$ обладают высокой чувствительностью и селективностью к различным газам, таким как NO_2, CO, NH_3 и ацетон, что делает их перспективным материалом для систем мониторинга окружающей среды и контроля качества воздуха. Уникальная электронная структура и фотокаталитические свойства $CuBi_2O_4$ позволяют ему эффективно реагировать на молекулы газа, изменяя свои электрические характеристики [95], [141].

Одним из ключевых преимуществ этих пленок является способность работать при комнатной температуре, что устраняет необходимость в энергоемких нагревательных элементах. Это делает их подходящими для маломощных сенсорных устройств, включая носимые мониторы здоровья, портативные детекторы качества воздуха и промышленные системы контроля токсичных выбросов [160].

Механизм газового зондирования $CuBi_2O_4$ основан на взаимодействии молекул газа с адсорбированными на поверхности формами кислорода, что приводит к изменению электропроводности. Благодаря этому материал

быстро реагирует на присутствие вредных веществ, таких как NO_2 — одного из основных загрязнителей воздуха.

Исследования показывают, что легирование $CuBi_2O_4$ металлическими ионами или создание композитов с углеродными наноматериалами, например графеном или углеродными нанотрубками, позволяет значительно повысить чувствительность и стабильность сенсоров. Эти улучшения делают $CuBi_2O_4$ перспективным материалом для разработки эффективных, экономичных и энергоэффективных газовых датчиков [160].

Оптоэлектроника

Способность эффективно поглощать видимый свет, генерировать носители заряда и хорошая проводимость делает тонкие пленки $CuBi_2O_4$ подходящими для использования в фотодетекторах, солнечных элементах, прозрачных проводящих пленках и светоизлучающих устройствах.

Фотодетекторы, использующие $CuBi_2O_4$, обладают высокой чувствительностью к свету в видимом диапазоне и характеризуются стабильными характеристиками при низкой интенсивности освещения, что делает их идеальными для применения в системах видеонаблюдения, оптических коммуникациях, а также в устройствах ночного видения и биомедицинской визуализации [161].

Кроме того, $CuBi_2O_4$ исследуется в составе многослойных фотодетекторов и тандемных солнечных элементов. В таких структурах $CuBi_2O_4$ служит дополнительным слоем для поглощения света и увеличения квантового выхода, что позволяет повысить общую эффективность преобразования энергии. Совмещение с другими полупроводниковыми материалами, такими как TiO_2 или перовскиты, улучшает селективность к определенным длинам волн, расширяя область его применения [162].

$CuBi_2O_4$ также рассматривается в качестве альтернативного материала для создания прозрачных проводящих пленок, которые необходимы для работы современных дисплеев, сенсорных экранов и электронных окон. В отличие от традиционных оксидов металлов, таких как ITO (оксид индия-олова), пленки $CuBi_2O_4$ могут обеспечивать высокую прозрачность в видимом диапазоне при сохранении хорошей электропроводности [161].

Благодаря способности образовывать гибридные структуры с углеродными нанотрубками и металлическими наночастицами, проводящие пленки на основе $CuBi_2O_4$ могут демонстрировать улучшенные характеристики, такие как гибкость, высокая механическая прочность и устойчивость к внешним воздействиям. Это делает их перспективными для гибкой электроники, носимых устройств и интегрируемых сенсоров в интеллектуальных системах управления освещением.

Включение $CuBi_2O_4$ в светоизлучающие устройства (LED) открывает новые возможности для создания экономичных и эффективных источников света. Способность материала изменять электронную структуру посредством легирования или формирования композитов позволяет адаптировать его

оптические свойства под нужные длины волн и использовать для дисплейных технологий, декоративного освещения и инфракрасных излучателей.

Текущие исследования $CuBi_2O_4$ в области разработок для оптоэлектроники сосредоточены на улучшении морфологии и кристаллической структуры тонких пленок для повышения их электропроводности и прозрачности, создании многослойных гибридных структур на основе $CuBi_2O_4$ для увеличения чувствительности и селективности фотодетекторов, разработке методов легирования редкоземельными элементами и нанесения на поверхность квантовых точек для расширения фотоэлектрических характеристик $CuBi_2O_4$ [162].

Защита от радиации

Тонкие пленки $CuBi_2O_4$ привлекают внимание исследователей не только благодаря своим фотоэлектрическим и каталитическим свойствам, но и возможному применению в радиационной защите, при создании легких гибких экранирующих покрытий для медицинской диагностики (рентгенография, КТ-сканирование), авиационно-космической технике и ядерной промышленности, а также при строительстве зданий и лабораторий (введение $CuBi_2O_4$ в бетонные или стеклокерамические конструкции) [47], [163], [164].

Оксид висмута (Bi_2O_3) уже широко используется в радиационно-защитных материалах из-за высокой атомной массы висмута, обеспечивающей эффективное экранирование рентгеновского и гамма-излучения. Было выдвинуто предположение, что поскольку $CuBi_2O_4$ также содержит висмут, этот материал может обладать аналогичными защитными свойствами, но с дополнительными преимуществами, такими как химическая стабильность и возможность нанесения в виде тонких пленок. Исследования показывают, что включение Bi-содержащих оксидов в гибридные композитные покрытия улучшает радиационное экранирование при сохранении механической прочности и легкости материала [47].

Хотя $CuBi_2O_4$ менее эффективен в поглощении тепловых нейтронов по сравнению с традиционными материалами, содержащими бор или кадмий, его комбинирование с борсодержащими соединениями или полимерными матрицами может значительно повысить эффективность защиты. В перспективе возможно создание многослойных композитных структур, где $CuBi_2O_4$ будет служить барьером для гамма-излучения, а дополнительные слои — для нейтронного рассеивания [165].

Медицина

Тонкие пленки $CuBi_2O_4$ обладают выраженными антимикробными свойствами благодаря своей фотокаталитической активности под воздействием видимого света. Их способность генерировать активные формы кислорода (ROS) делает их эффективными против различных микроорганизмов, включая бактерии, вирусы и грибки [166].

При воздействии света $CuBi_2O_4$ инициирует фотокаталитические реакции, в результате которых образуются ROS, такие как гидроксильные

радикалы (•OH), перекись водорода (H_2O_2) и супероксидные анионы (O_2^-). Эти активные формы кислорода вызывают окислительный стресс у микроорганизмов, повреждая их клеточные мембраны, белки и ДНК, что приводит к гибели патогенов. Благодаря этому механизму пленки $CuBi_2O_4$ способны эффективно уничтожать широкий спектр бактерий, включая антибиотикоустойчивые штаммы, а также вирусные и грибковые инфекции. [166].

Исследования показали, что $CuBi_2O_4$ эффективно инактивирует патогены, такие как кишечная палочка (*E. coli*), золотистый стафилококк (*S. aureus*), а также вирусы, включая SARS-CoV-2. Тонкие пленки $CuBi_2O_4$ могут быть использованы в качестве защитных покрытий для медицинских инструментов, хирургического оборудования, дверных ручек, мебели в больницах и других поверхностей с высоким риском бактериального загрязнения. Их способность к самоочищению при освещении видимым светом снижает необходимость в частой дезинфекции, улучшая санитарные условия в медицинских учреждениях.

Фотокаталитическая активность $CuBi_2O_4$ может быть также применена в системах очистки воды и воздуха. Введение этого материала в фильтрационные мембраны или воздухозаборные системы позволяет нейтрализовать бактерии и вирусы без использования дополнительных химических дезинфицирующих средств. Включение $CuBi_2O_4$ в текстильные материалы, такие как маски и медицинская одежда, позволит создать самоочищающиеся поверхности, способные уничтожать патогены под естественным или искусственным освещением. Это особенно важно в условиях эпидемий и пандемий, когда требуется дополнительная защита медицинского персонала и населения [141], [166], [167].

Дальнейшие исследования в этой областим направлены на улучшение стабильности и эффективности $CuBi_2O_4$, а также интеграцию его с другими материалами для создания более совершенных антимикробных покрытий и устройств.

1.7 Постановка задачи исследования

Современное развитие фотоэлектрохимических солнечных элементов (PECC) требует поиска новых эффективных и экологически безопасных материалов. Одним из перспективных кандидатов является сложнооксидное соединение $CuBi_2O_4$, обладающее благоприятными оптическими и электрическими свойствами. Однако его практическое применение ограничено низкой подвижностью носителей заряда, короткой диффузионной длиной и высокой вероятностью рекомбинации. В связи с этим актуальной задачей является разработка методов модификации $CuBi_2O_4$, направленных на улучшение его фотоэлектрохимических характеристик.

Целью настоящего исследования является комплексное изучение структуры и фотоэлектрохимических свойств тонкоплёночных материалов на основе $CuBi_2O_4$, модифицированных примесями серебра (Ag) и

наночастицами платины (Pt), а также разработка технологических подходов к получению указанных плёнок с улучшенными функциональными характеристиками.

Для достижения поставленной цели в рамках диссертационной работы были сформулированы и решены следующие задачи:

- Разработать методику модификации тонких плёнок $CuBi_2O_4$, включающую введение ионов серебра методом соосаждения на стадии синтеза, а также нанесение наночастиц платины с использованием метода погружения (dip-coating).
- Исследовать кристаллическую структуру, фазовый состав и морфологические особенности плёнок $CuBi_2O_4$ до и после модификации с применением комплекса дифракционных и спектроскопических методов анализа.
- Оценить влияние модифицирования на фотоэлектрохимические характеристики плёночных образцов, в том числе на величину фототока и эффективность фотогенерации.
- Проанализировать перспективность использования модифицированных плёнок $CuBi_2O_4$ в качестве активного слоя в фотоэлектрохимических солнечных элементах и фотокаталитических системах, с учётом особенностей их синтеза и полученных параметров.

Результаты исследования позволят расширить область применения сложнооксидных соединений на основе меди и висмута в солнечной энергетике и предложить новые подходы к повышению их эффективности за счет целенаправленного модифицирования структуры и состава материала.

Выводы по разделу 1

Полупроводниковые соединения висмута широко применяются в оптоэлектронике, микро- и наноэлектронике, фотовольтаике и фотокатализе благодаря их высокой химической стабильности, доступности и низкой токсичности. Одним из таких перспективных соединений является $CuBi_2O_4$, которое может служить альтернативой свинецсодержащим перовскитам, обеспечивая эффективное преобразование энергии без использования токсичных компонентов.

$CuBi_2O_4$ кристаллизуется в тетрагональной структуре (P4/ncc), где кислородные атомы стабилизируют кристаллическую решетку. Ширина запрещенной зоны варьируется в пределах 1,5–1,8 эВ, что обеспечивает высокое оптическое поглощение ($>10^4$ см$^{-1}$) и делает $CuBi_2O_4$ перспективным для фотоэлектрохимического расщепления воды. Однако его эффективность ограничена низкой подвижностью носителей заряда и высокой рекомбинацией электронно-дырочных пар. Экспериментальные исследования показывают, что использование наноструктурированных образцов и введение каталитических добавок значительно повышает фототок и стабильность материала. Легирование элементами Ag, Sn, Zn, Fe, Co и редкоземельными металлами регулирует ширину запрещенной зоны и улучшает

электропроводность. Создание гетероструктур с $BiVO_4$, $BiFeO_3$, CuO и ZnO способствует более эффективному разделению носителей заряда и увеличению стабильности. Модификация поверхности, включая пассивацию, плазменную обработку и функционализацию органическими молекулами, снижает рекомбинацию и повышает эффективность фотоэлектрохимических процессов. Важную роль играет также оптимизация методов осаждения и термообработки, что позволяет контролировать морфологию и дефектность структуры.

Методы получения тонких пленок $CuBi_2O_4$ делятся на три группы. Физические методы, такие как PVD и MBE, обеспечивают высокую чистоту и точный контроль состава, но требуют сложного оборудования. Химические методы, включая CVD, электроосаждение, золь-гель и спрей-пиролиз, позволяют получать пленки сложного состава с контролируемой морфологией, но могут содержать примеси. Физико-химические методы объединяют преимущества обоих подходов, обеспечивая управляемую морфологию и состав, но требуют дополнительной термообработки. Выбор метода зависит от требуемых характеристик конечного материала и условий масштабирования технологии.

Благодаря своим свойствам соединение $CuBi_2O_4$ обладает широкими возможностями применения. В фотокатализе материал используется для расщепления воды, разложения органических загрязнителей и сокращения выбросов CO_2. В фотоэлектрических элементах применяется в солнечных батареях, тандемных солнечных элементах и гетеропереходных структурах. В сфере накопления и хранения энергии используется в суперконденсаторах, литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах. В качестве газового сенсора чувствителен к NO_2, CO, NH_3 и ацетону, что позволяет эксплуатацию при комнатной температуре. В оптоэлектронике применяется в фотодетекторах, прозрачных проводящих пленках и светодиодах. Помимо этого, тонкие пленки $CuBi_2O_4$ используются для защиты от радиации в рентгенозащитных покрытиях и медицине для создания антибактериальных покрытий.

Таким образом, тонкие пленки $CuBi_2O_4$ обладают значительным потенциалом в энергетике, экологии, сенсорике и медицине благодаря своим уникальным свойствам. Несмотря на ограничения, связанные с подвижностью носителей заряда и рекомбинацией, разрботка методов легирования, наноструктурирования и модификации поверхности позволят значительно улучшить фотоэлектрические характеристики материала и сделать его конкурентоспособным материалом для устойчивой энергетики и оптоэлектроники.

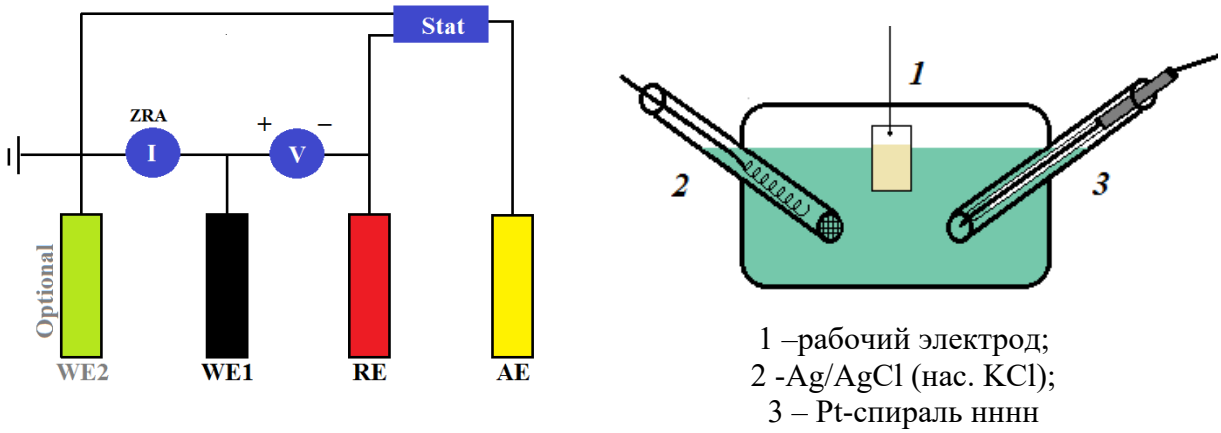
2 ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И СТРУКТУРА ПЛЕНОК $CuBi_2O_4$, $CuBi_2O_4$(Ag) и $CuBi_2O_4$/Pt

В данной главе представлена технология получения тонких полупроводниковых пленок сложнооксидной системы медь-висмут ($CuBi_2O_4$) с использованием метода потенциостатического электроосаждения, а также два способа модификации этих пленок путем введения в их матрицу серебра и осаждения платины на поверхность. Рассмотрено влияние вводимых примесей на состав, морфологию и структуру получаемых пленок $CuBi_2O_4$.

2.1 Технология получения тонких пленок $CuBi_2O_4$ методом потенциостатического электроосаждения

Для получения полупроводниковых пленок $CuBi_2O_4$ был выбран метод электроосаждения, преимущества которого заключаются в равномерном распределении покрытия по поверхности, низкой материалоемкости, а также возможности формировать тонкие слои заданной толщины, регулируя время процесса [168], [169], [170].

Процесс получения тонких пленок методом электроосаждения основан на электроэкстракции, т.е. выделении из раствора электролита частиц вещества и осаждении их на погруженный в ячейку электрод при протекании через нее постоянного тока [171]. Как правило, используют трехэлектродную ячейку, включающую противоэлектрод (AE), рабочий электрод, на котором идет формирование пленки (WE) и вспомогательный электрод (RE). В особых случаях используют четырехэлектродную систему с 2-я рабочими поверхностями. Схема типичного соединения электродов и схематическое изображение ячейки с разделенными катодным и анодным пространствами показаны на рисунке 2.1.



а б

а) схема подключения электродов; б) схематическое изображение ячейки

Рисунок 2.1 – Установка для потенциостатического электроосаждения

При получении пленок методом электроосаждения большую роль играют такие параметры процесса, как заданный потенциал (потенциостатический режим), время осаждения, состав и температура раствора электролита, а также состояние поверхности подложек [172].

Пленки осаждали на подложки из стекла, покрытого фторированным оксидом олова (fluorine doped tin oxide – FTO, Sigma Aldrich). Подложки закрепляли в держателе образцов и вертикально погружали в раствор электролита (рисунок 2.1 б). Средний размер подложек составлял 1,0х2,5 см.

Подготовка подложек играет важную роль в процессах получения тонких пленок методом электроосаждения [173]. Однако существующие методы подготовки не обеспечивают достаточный уровень адгезии. В работе были проанализированы общепринятые технологические процессы подготовки подложек и предложена методика, обеспечивающая хорошую адгезию. Процесс проводили в несколько этапов, после каждого из которых подложки несколько раз промывали дистиллятом и сушили в потоке теплого воздуха. Основные этапы подготовки подложек заключались в следующем:

1) Механическая мойка. Первоначально подложки промывали в водном растворе поверхностно-активного вещества для удаления органических (жировых) загрязнений.

2) Обработка в ультразвуковой ванне. Процесс проводили с использованием спиртового раствора в течение 15 минут при температуре 30˚С.

3) Кипячение. Подложки кипятили в смеси H_2O_2(35%) и NH_3(25%) в соотношении 1:1 в течение 15 мин. Затем подложки 5-тикратно промывали в холодной дистиллированной воде.

Получение тонких полупроводниковых пленок сложнооксидной системы медь-висмут проводили в потенциостатическом режиме в трехэлектродной электрохимической ячейке. Параметры процесса контролировались и фиксировались с использованием потенциостатата GillAC (ACM Instruments). (рисунок 2.2). Для стабилизации структуры полученные пленки подвергали термической обработке в муфельной печи на воздухе.

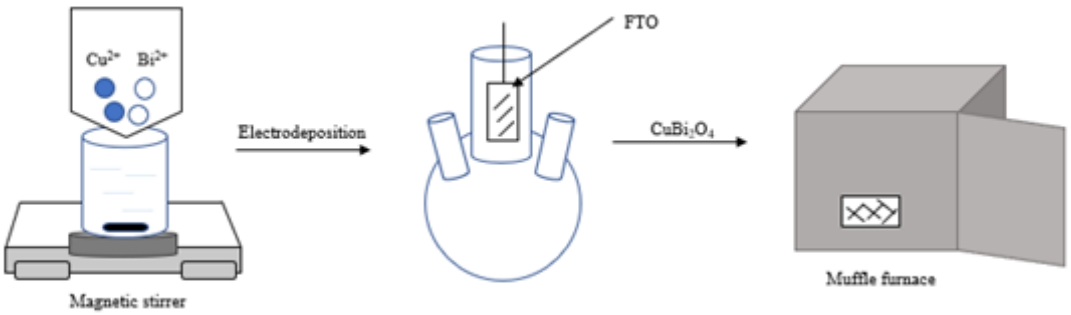
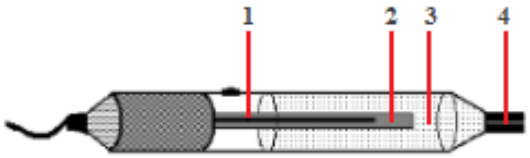


Рисунок 2.2 – Схема получения тонких пленок $CuBi_2O_4$

При электроосаждении пленок использовали платиновый вспомогательный электрод (или противоэлектрод), который необходим для протекания электрического тока через ячейку.

Подаваемый потенциал устанавливали относительно хлорсеребряного электрода (Ag/AgCl в 4M KCl), взятого вспомогательным (RE). Стандартный хлорсеребряный электрод состоит из серебряной проволоки, покрытой хлоридом серебра. Проволока помещена в раствор хлорида калия (рисунок 2.3). При температуре 25°C потенциал хлорсеребряного электрода в насыщенном растворе KCl равен +0,222 В [174].



1 – серебряная проволока, покрытая AgCl; 2 – внутренний насыщенный раствор KCl; 3 – внешний насыщенный раствор KCl; 4 – асбестовое волокно

Рисунок 2.3 – Схема стандартного хлорсеребряного электрода в насыщенном растворе KCl [175]

Экспериментальным путем было установлены оптимальные параметры процесса получения пленок $CuBi_2O_4$: значение потенциала осаждения E= -0,5 В, время осаждения пленок 300 секунд, температура термической обработки 600°C, время термической обработки 120 минут.

При приготовлении электролита для электроосаждения пленок в 10% азотной кислоте (HNO_3) растворяли трехводный нитрат меди ($Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$) и пятиводный нитрат висмута ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$), интенсивно перемешивая до полного исчезновения кристаллов солей. Концентрация компонентов подбиралась таким образом, чтобы начальное соотношение ионов меди к ионам висмута составляло 1:2 или 0,05 М и 0,1 М, соответственно. Температура раствора поддерживалась в пределах 24,0±1,5°C [176].

Элементный состав полученных пленок $CuBi_2O_4$ контролировали методом энергодисперсионного анализа на SEM Quanta 3D 200i.

На рисунке 2.4 показан типичный спектр EDAX изучаемых пленок и их элементный состав. Установлено, что состав образцов соответствует формульному соотношению с отклонением компонент не более 1 ат. %.

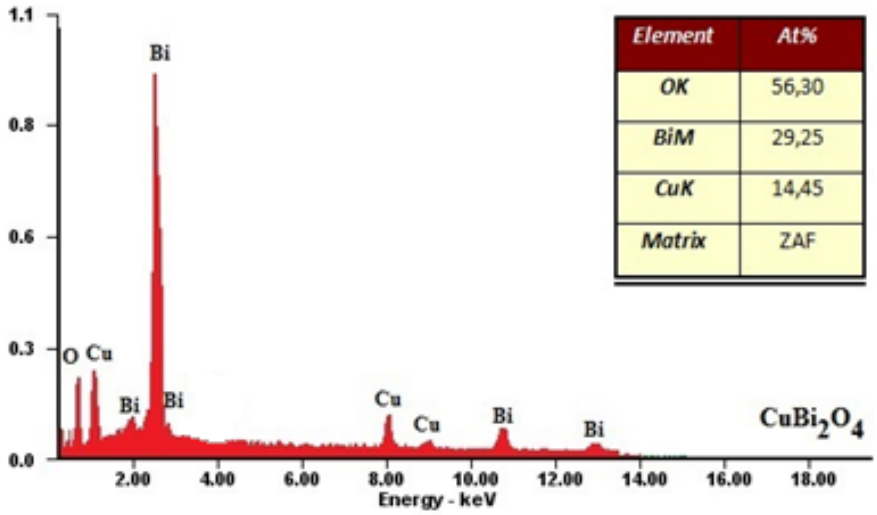


Рисунок 2.4 – EDAX спектр электроосажденных тонких пленок $CuBi_2O_4$

На рисунке 2.5 приведено SEM изображение поверхности (морфология) тонкой пленки $CuBi_2O_4$.

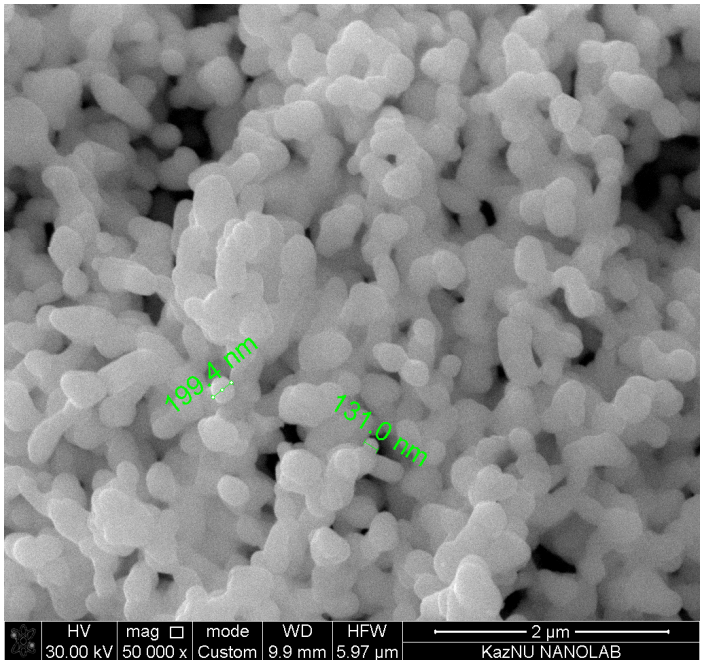


Рисунок 2.5 – SEM изображение поверхности тонкой пленки $CuBi_2O_4$

Из анализа микрофотографии поверхности пленки $CuBi_2O_4$ следует, что пленка имеет развитую поверхность и образована частицами размером от 150 до 200 нм.

Толщину полученных пленок контролировали на SEM при сканировании скола структуры подложка/пленка (рисунок 2.6), а также гравиметрическим методом. Установлено, что перепад толщин полученных пленок составлял от 0,4 до 1,0 мкм.

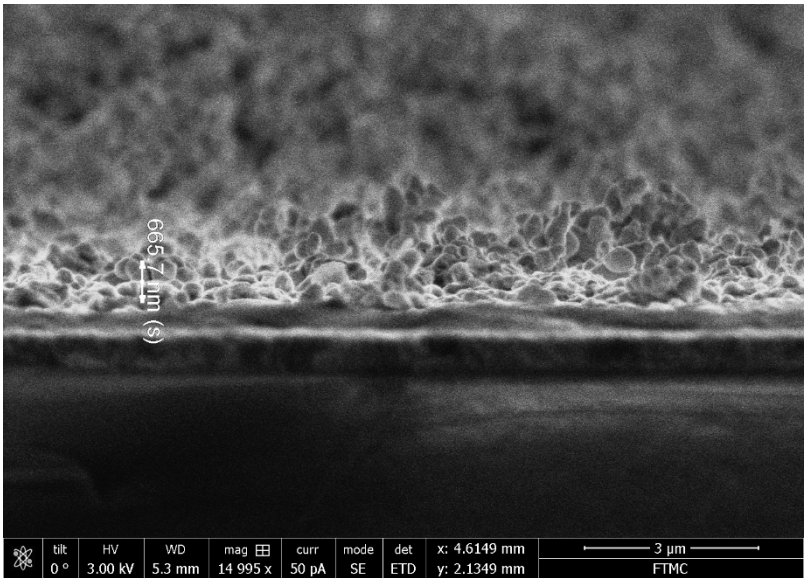


Рисунок 2.6 – SEM изображение скола тонкой пленки $CuBi_2O_4$

Таким образом предложенная технология позволяет получать пленки $CuBi_2O_4$ с контролируемым составом, толщиной и улучшенной адгезией.

2.2 Технология модифицирования тонких пленок $CuBi_2O_4$ благородными металлами (Ag, Pt)

Как ранее рассматривалось в разделе 1.5 практика модифицирования поверхности или матрицы малыми концентрациями примеси металлов таких, как Ag, Au, Pt, Pd и др., весьма распространена. Это позволяет повысить фоточувствительность, фотокаталитическую активность и коррозионную стойкость полупроводниковых тонких пленок [177], [178], [179].

В качестве модификантов в данном исследовании были выбраны платина Pt и серебро Ag [180], [181], [182], [183], [184], [185]

2.2.1 Модификация матрицы тонких пленок $CuBi_2O_4$ атомами серебра

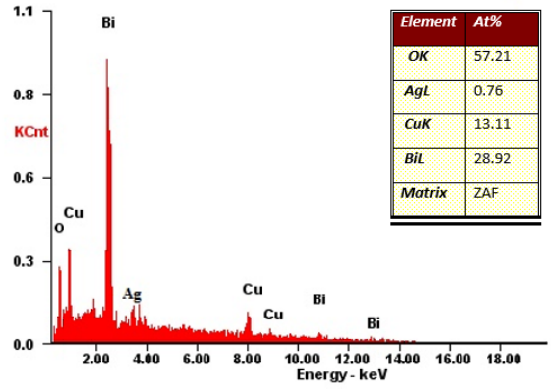
Для повышения фоточувствительности и улучшения фотоэлектрохимических параметров (значения фототока и квантовой эффективности) в матрицу получаемых пленок $CuBi_2O_4$ вводили примесь серебра (далее пленки этого типа будут обозначаться $CuBi_2O_4$(Ag)). С этой целью в раствор для электроосаждения (п.2.1) добавляли нитрат серебра ($AgNO_3$). Раствор тщательно перемешивался магнитной мешалкой до начала процесса электроосаждения, а также в период его проведения [181], [184], [185], [186].

Было изучено влияние концентрации вводимой добавки на свойства полученных образцов. Согласно предварительным результатам проведенных исследований, заметное увеличение фототока в пленках наблюдалось при

добавлении в раствор нитрата серебра, начиная с концентрации 0,024 М. Однако, при содержании серебра свыше 0,06 М, наблюдалось снижение фототока. По этой причине дальнейшие исследования были проведены на образцах, содержащих пограничные значения серебра в растворе при получении пленок.

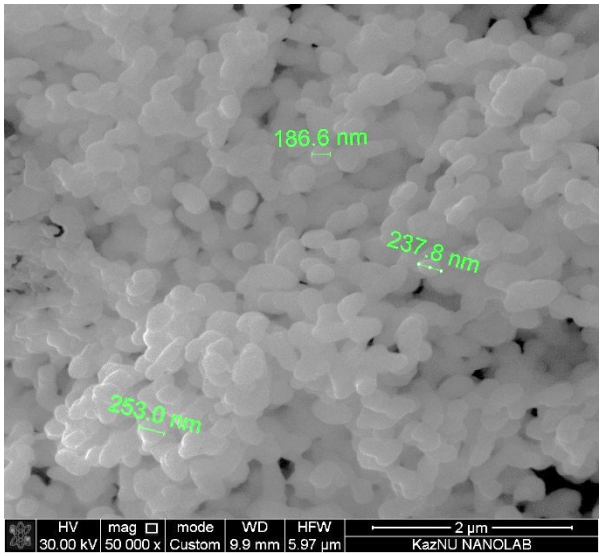
С помощью сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа были получены микрофотографии поверхности образцов $CuBi_2O_4(Ag)$ и определен их элементный состав.

На рисунке 2.7 приведены микрофотографии образцов и соответствующие им EDAX спектры.

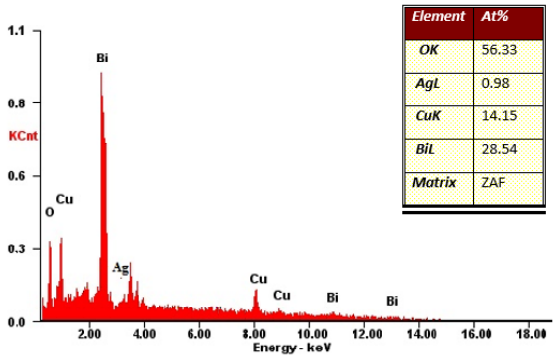


Element	At%
OK	57.21
AgL	0.76
CuK	13.11
BiL	28.92
Matrix	ZAF

а

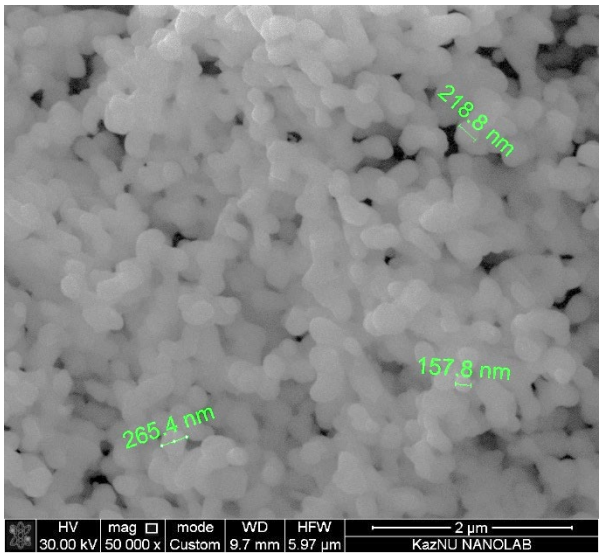


б



Element	At%
OK	56.33
AgL	0.98
CuK	14.15
BiL	28.54
Matrix	ZAF

в



г

а-б) $CuBi_2O_4(Ag)$-0,024; в-г) $CuBi_2O_4(Ag)$-0,06

а, в) EDAX спектр

б, г) SEM изображения поверхности пленок

Рисунок 2.7 – EDAX спектры и SEM изображения поверхности тонких пленок $CuBi_2O_4(Ag)$

Таблица 2.1 Элементный состав тонких пленок $CuBi_2O_4$ и $CuBi_2O_4$(Ag) (ат.%)

	Cu	Bi	O	Ag
$CuBi_2O_4$	14,45±0,72	29,25±1,46	56,30±2,82	-
$CuBi_2O_4$(Ag)-0,024	13,11±0,66	28,92±1,45	57,21±2,86	0,76±0,04
$CuBi_2O_4$(Ag)-0,06	14,15±0,71	28,54±1,43	56,33±2,82	0,98±0,05

Из результатов элементного анализа (таблица 2.1) следует, что с увеличением содержания серебра в растворе для электроосаждения от $2{,}4\cdot10^{-5}$ М до $6{,}0\cdot10^{-5}$ М, приводит к увеличению содержания серебра в матрице пленок от 0,76 до 0,98 ат.%. Формульное соотношение между компонентами матрицы всех пленок, содержащих серебро, сохраняется.

Из анализа полученных SEM изображений следует, что образцы с разным содержанием серебра имеют схожую морфологию. Однако, наблюдается уменьшение дисперстности конгломератов, образующих пленку, в результате введения серебра в их матрицу.

2.2.2 Модифицирование поверхности тонких пленок $CuBi_2O_4$ частицами платины

Как было показано в разделе 1.5, для повышения эффективности и стабильности фотокаталитических систем часто используют нанесение на поверхность исследуемых пленок платины в виде отдельных частиц или тонкого слоя [32], [185], [187], [188]

Для модифицирования поверхности был выбран химический метод осаждения известный как «dip-coating [180], [183], [189] и водный раствор платинохлористоводородной кислоты H_2PtCl_6 малой концентрации ($5\cdot10^{-3}$ М).

Для нанесения частиц платины на поверхность, пленку $CuBi_2O_4$, полученную по методике, описанной в разделе 2.1, погружали вертикально в раствор гексахлороплатината (IV) водорода на 10 секунд и затем медленно вытягивали из раствора. Далее сушили при 70°С. После полного высушивания, пленки подвергали отжигу в муфельной печи при 450°С в течение 2 ч. Описанный процесс нанесения частиц платины составлял один цикл (рисунок 2.8). В дальнейшем были проведены эксперименты по нанесению частиц платины с использованием 1, 2 и 3 циклов.



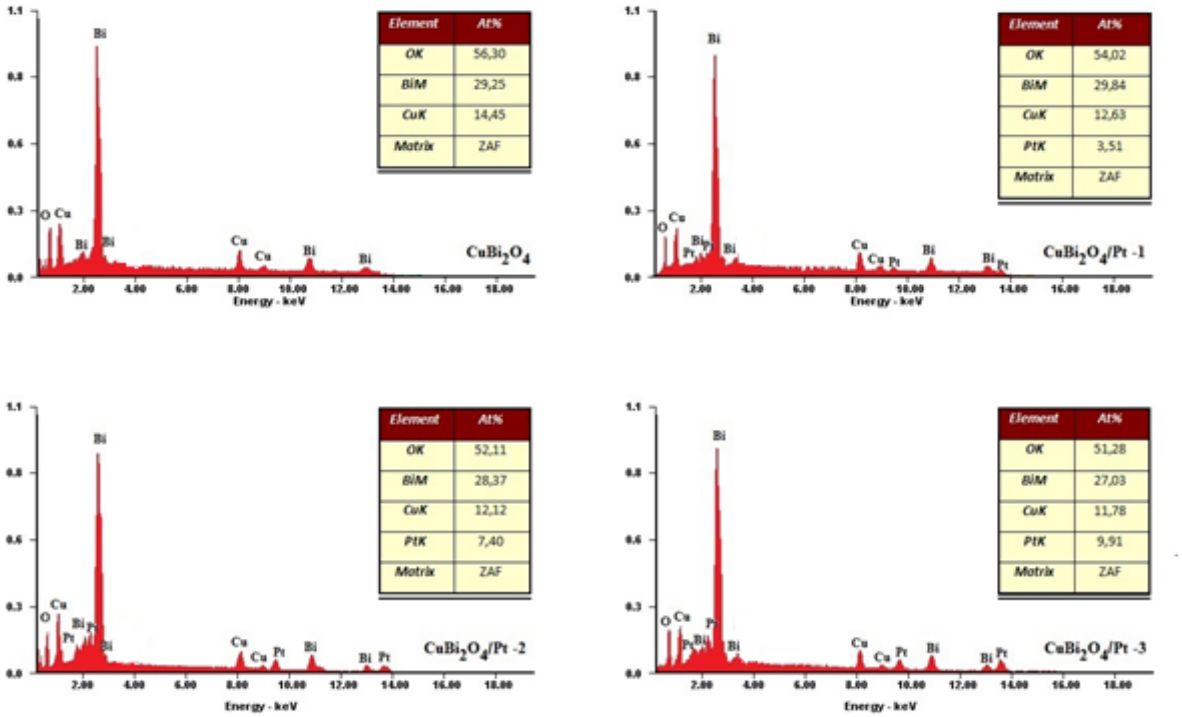
Рисунок 2.8 – Схема процесса нанесения наночастиц платины на поверхность $CuBi_2O_4$

Процесс нанесения платины на поверхность пленки с использованием комплекса гексахлороплатекислоты H_2PtCl_6 можно описать уравнением 4:

$$H_2PtCl_6 \rightarrow Pt + 2Cl_2 + 2HCl \quad (4)$$

В результате разложения комплекса гексахлороплатекислоты H_2PtCl_6 на поверхности осаждается металлическая платина и выделяется хлор.

На рисунке 2.9 представлены EDAX спектры пленок $CuBi_2O_4$ до и после модифицирования поверхности образцов платиной. Результаты энергодисперсионного анализа не только подтверждают наличие платины в составе образцов, но и указывают на увеличение ее содержания с каждым новым циклом нанесения. Для возможности сравнения на рисунках 2.9-2.10 и в таблице 2.2 приведены данные для «чистых» и модифицированных пленок.



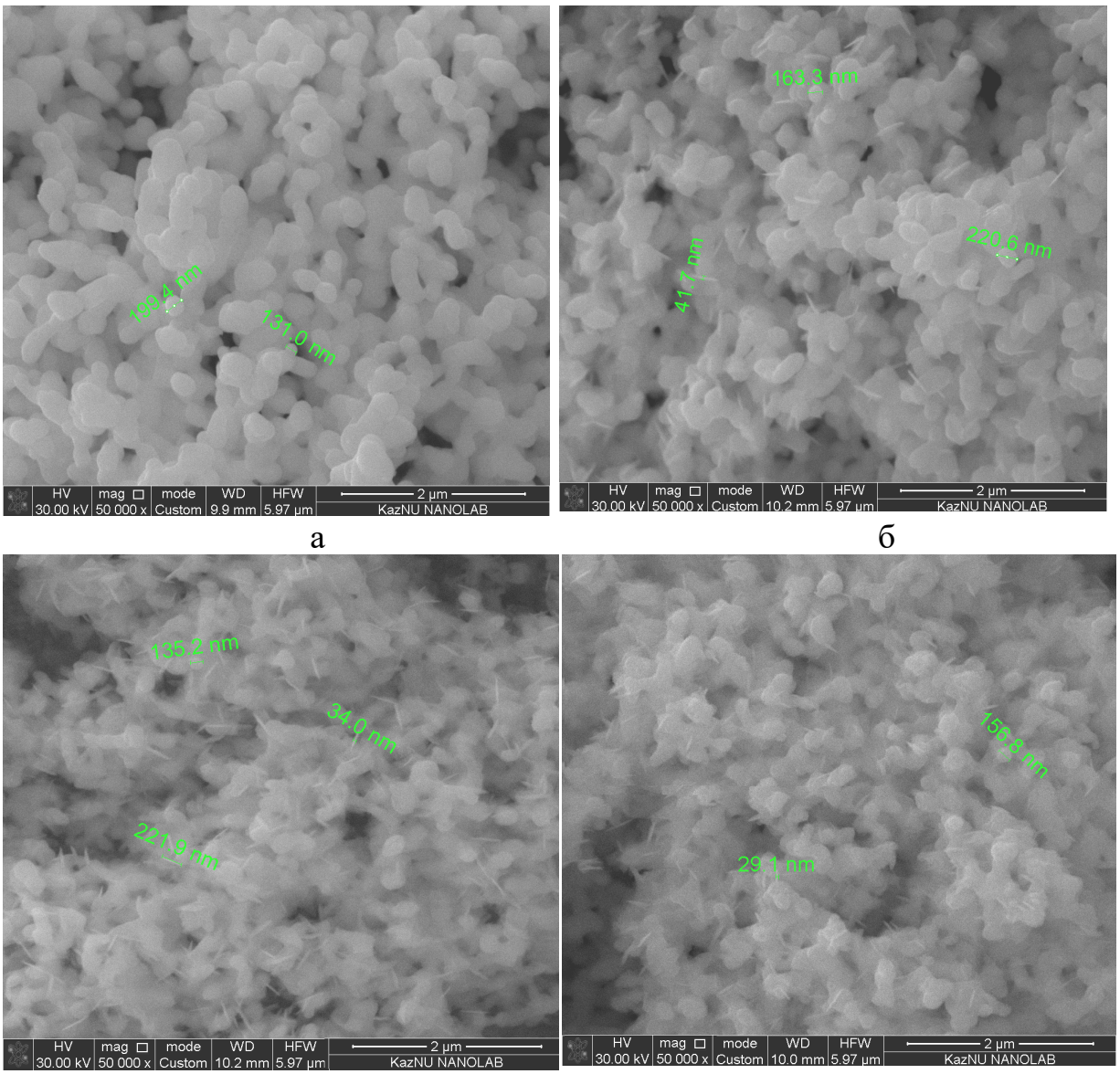
а) $CuBi_2O_4$; б) $CuBi_2O_4$/Pt-1; в) $CuBi_2O_4$/Pt-2; г) $CuBi_2O_4$/Pt-3

Рисунок 2.9 – EDAX диаграммы образцов $CuBi_2O_4$ до и после нанесения Pt

Таблица 2.2 Элементный состав тонких пленок $CuBi_2O_4$ и $CuBi_2O_4$/Pt (ат.%)

	Cu	Bi	O	Pt
$CuBi_2O_4$	14,45±0,72	29,25±1,46	56,30±2,82	-
$CuBi_2O_4$/Pt-1	12,63±0,63	29,84±1,49	54,02±2,70	3,51±0,18
$CuBi_2O_4$/Pt-2	12,12±0,61	28,37±1,42	52,11±2,61	7,40±0,37
$CuBi_2O_4$/Pt-3	11,78±0,59	27,03±1,35	51,28±2,56	9,91±0,50

После нанесения платины поверхность пленок также значительно меняется (рисунок 2.10). Пленка $CuBi_2O_4$ образована продолговатыми округлыми частицами размером порядка 130×220 нм. Уже после 1-го цикла нанесения платины на поверхности образца наблюдаются иглоподобные образования длиной 100-200 нм и диаметром до 40 нм, количество которых увеличивается с каждым последующим циклом осаждения платины (рисунок 2.10 б-г). Кроме того, наблюдается незначительное снижение размера частиц основного соединения.



а б

в г

а) $CuBi_2O_4$; б) $CuBi_2O_4$/Pt-1; в) $CuBi_2O_4$/Pt-2; г) $CuBi_2O_4$/Pt-3

Рисунок 2.10 - SEM микрофотографии поверхности образцов $CuBi_2O_4$ до и после нанесения наночастиц Pt

Для выяснения однородности распределения примеси платины по поверхности пленки был проведен элементный анализ состава пленки $CuBi_2O_4$/Pt-1 в 4 точках поверхности и процесс картирования элементного состава поверхности образца $CuBi_2O_4$/Pt-1.

Таблица 2.3 - Распределение элементов в пленке $CuBi_2O_4$/Pt-1

Спектр	Cu, ат.%	Bi, ат.%	O, ат.%	Pt, ат.%
Спектр 1	12,7	28,45	55,37	3,48
Спектр 2	14,03	26,18	56,23	3,56
Спектр 3	13,74	27,95	55,42	2,89
Спектр 4	15,14	28,03	53,55	3,28

Сканирование были выполнено на 4 различных участках, как в центре, так и по краям выбранного участка. Как видно из таблицы 2.3, содержание компонентов близко к формульному соотношению для соединения $CuBi_2O_4$ - отклонение составляет не более 2 %.

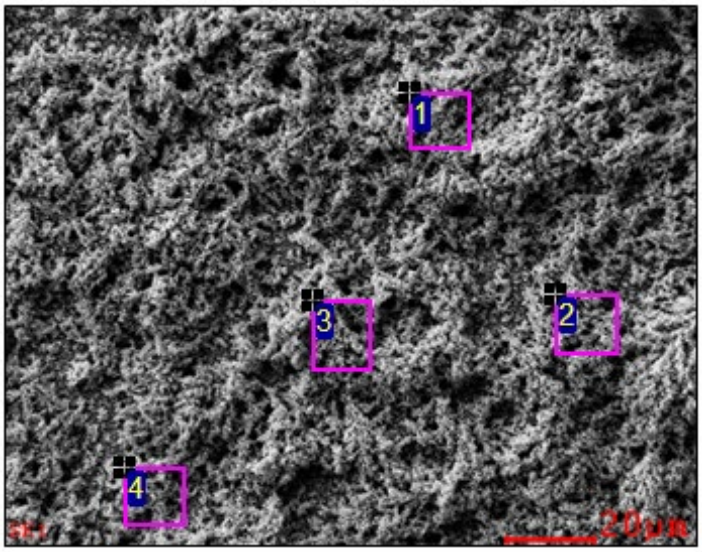
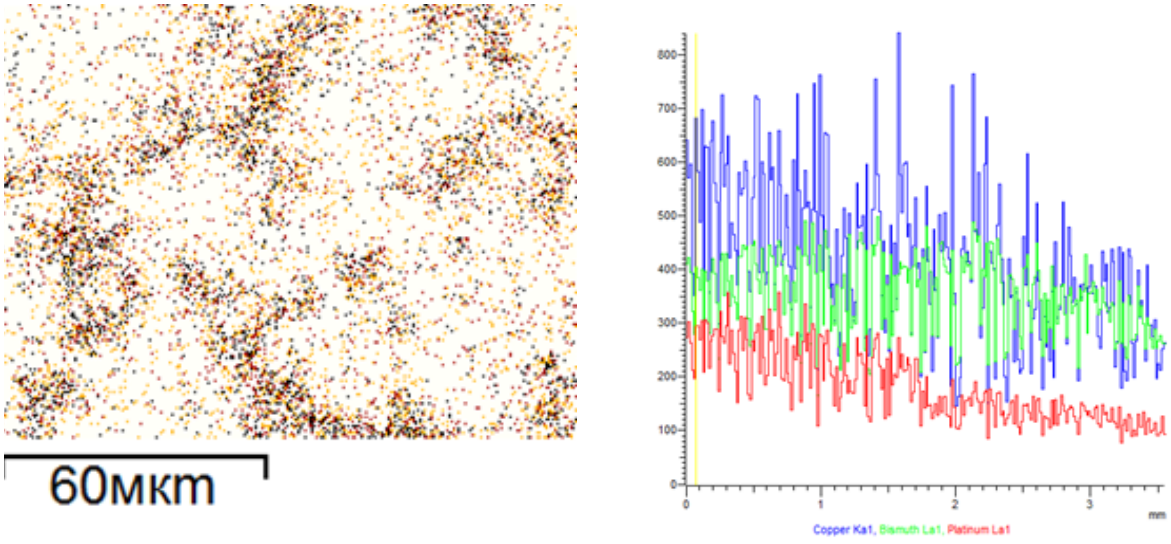


Рисунок 2.11– Микрофотография поверхности участка, выбранного для точечного определения состава

Также было проведено картирование для образца $CuBi_2O_4$/Pt-1. На рисунке 2.12 приведено SEM изображение распределения элементов по поверхности и энергетический профиль распределения элементов.



а б

а) изображение распределения элементов (Pt - красный); б) энергетический профиль распределения элементов на поверхности пленки: Cu(синий); Bi(зеленый); Pt(красный)

Рисунок 2.12 – Результаты картирования поверхности $CuBi_2O_4$/Pt-1

Из анализа результатов картирования образцов $CuBi_2O_4$/Pt-1 следует, что распределение меди, висмута и платины по поверхности пленки достаточно равномерное.

Таким образом, предложенная технология позволяет модифицировать поверхность пленок с равномерным распределением частиц платины.

2.3 Структура тонких пленок $CuBi_2O_4$, $CuBi_2O_4$(Ag), $CuBi_2O_4$(Pt) по данным рамановской спектроскопии

2.3.1 Исследование структуры тонких пленок $CuBi_2O_4$ методом Рамановской спектроскопии

Рамановские спектры регистрировали на установке Solver Spectrum (NT-MDT, Россия) с использованием лазера с длиной волны 473 нм и мощностью до 15 мкВт при обратном рассеянии. Время экспозиции составляло 30 секунд. Погрешность при регистрации спектров не превышала ± 1 $см^{-1}$.

На рисунке 2.13 представлены рамановские спектры пленок $CuBi_2O_4$. Спектр характеризуется 4-мя острыми максимумами в области от 100 до 700 $см^{-1}$ разной интенсивности и полуширины. Такой вид спектра характерен для поликристаллической структуры.

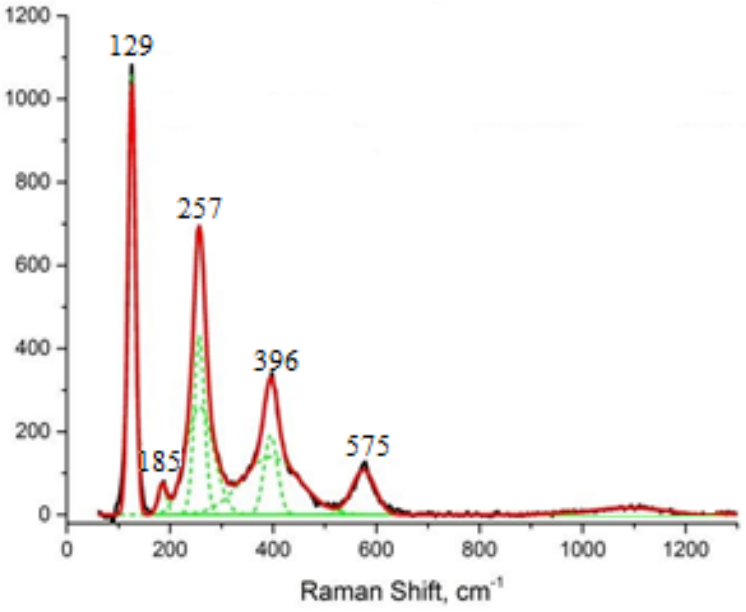


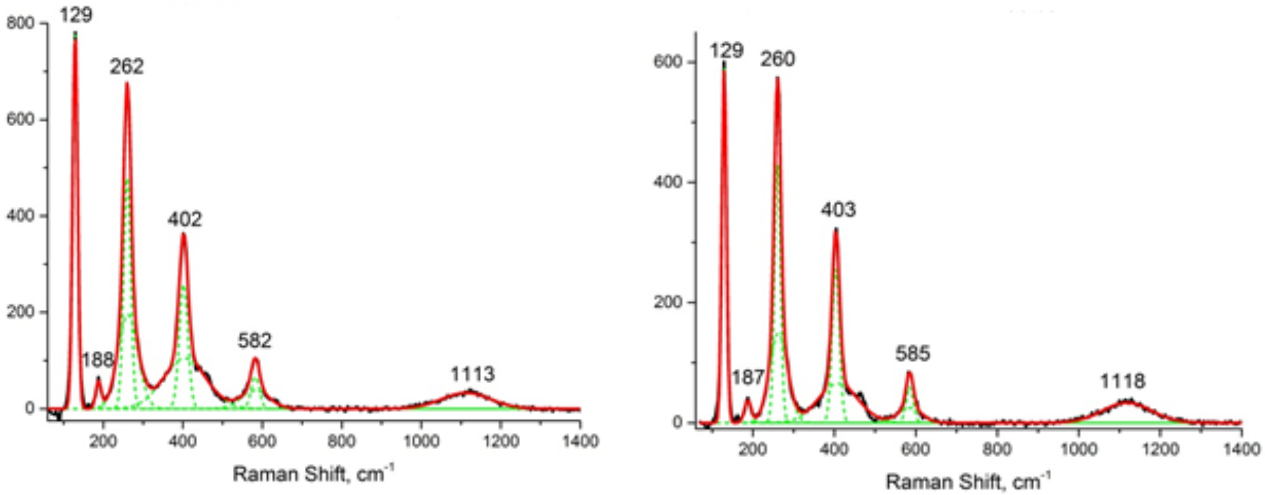
Рисунок 2.13 – Рамановский спектр пленки $CuBi_2O_4$

Согласно литературным данным [190], [191] о наличии соединения $CuBi_2O_4$ свидетельствуют пики при 257 и 396 $см^{-1}$. При этом при расшифровке спектров было обнаружено, что пик при 129 $см^{-1}$ соответствует связи Bi-O в соединении $CuBi_2O_4$ [192]. Природа пика связана с наличием соединения Bi_2O_3 и колебаниями неправильной связи Bi-O. Пик малой интенсивности при 185 $см^{-1}$ соответствует колебательным модам от подложки (SnO_2).

В результате исследований пленок рамановской спектроскопией было установлено, что структура пленок является поликристаллической и основу их матрицы составляет соединение $CuBi_2O_4$. Результаты согласуются с литературными данными.

2.3.2 Исследование структуры тонких пленок $CuBi_2O_4(Ag)$ методами Рамановской спектроскопии и рентгенофазового анализа

На рисунке 2.14 представлены рамановские спектры исследуемых образцов.



а б

а) $CuBi_2O_4(Ag)$-0,024; б) $CuBi_2O_4(Ag)$-0,06М

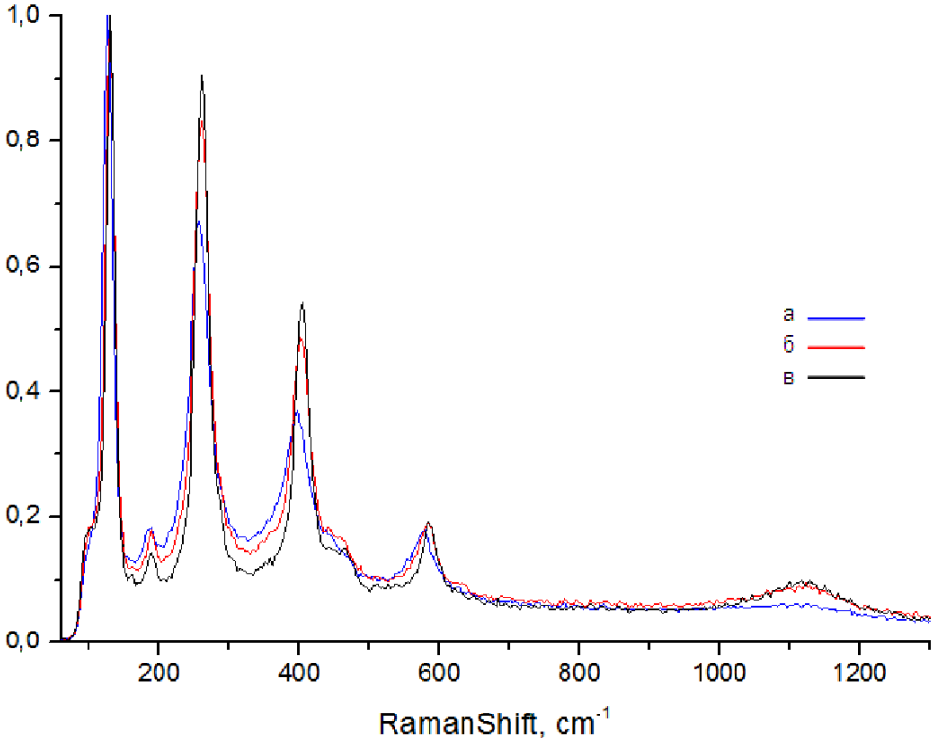
Рисунок 2.14 – Рамановские спектры тонких пленок $CuBi_2O_4$, электроосажденных из растворов с различным содержанием серебра

Острые пики в области от 100 до 700 $см^{-1}$ свидетельствуют о поликристаллической структуре материала.

Пик при 129 $см^{-1}$ – соответствует связи Bi-O [56], пики в области от 582 до 584 $см^{-1}$ согласно литературным данным характерен для Bi_2O_3 [193], прочие пики при 260-262 $см^{-1}$, 402-403 $см^{-1}$ и 585 соответствуют соединению $CuBi_2O_4$ [194], [195]. Широкий небольшой пик в области 1100 $см^{-1}$ может принадлежать Ag_2O [196]. Этот пик хорошо различим в образцах, полученных в растворе с концентрацией серебра 0,024 мМ и 0,060 мМ.

При проведении сравнительного анализа результатов исследования было выполнено сопоставление всех рамановских спектров тонких пленок $CuBi_2O_4$ и $CuBi_2O_4(Ag)$ с учетом нормировки от 1 до 0 (рисунок 2.15).

Исходя из анализа рамановских спектров (рисунок 2.15) можно предположить, что введение серебра в состав получаемых пленок не оказывает существенного влияния на структуру матрицы пленок. Заметный пик в области 1100 нм может быть связан с Ag_2O.



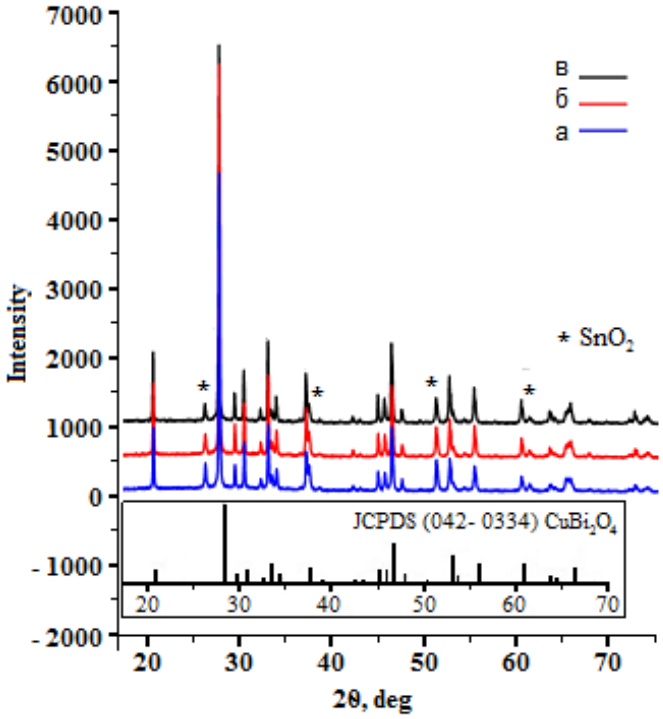
а) $CuBi_2O_4$; б) $CuBi_2O_4$(Ag)-0,024; в) $CuBi_2O_4$(Ag)-0,06M

Рисунок 2.15 – Сопоставление рамановских спектров тонких пленок $CuBi_2O_4$ и $CuBi_2O_4$(Ag)

Исследование структуры пленок методом РФА проводили на дифрактометрах ДРОН-4 (Fe излучение, λ=1,94 Å) и Bruker D8 Advance (Cu K_α излучение, λ=1,54 Å).

Результаты исследований пленок $CuBi_2O_4$ методом рентгенофазового анализа приведены на рисунке 2.16. Помимо основного соединения $CuBi_2O_4$ на рентгенограмме присутствуют пики, характерные SnO_2. Это обусловлено спецификой строения подложки FTO (glass/SnO_2/F) и малой толщиной нанесенных пленок.

Согласно данным XRD [190], [197] исследуемые образцы имеют четко фиксируемую поликристаллическую структуру. Средний размер кристаллитов был рассчитан по формуле Силякова-Шеррера для наиболее интенсивного пика. Согласно проведенным расчетам, средний размер кристаллитов находится в пределах 68,0±0,2 нм, а межплоскостное расстояние ~ 2.93 Å, что хорошо совпадает с литературными данными и соответствует соединению $CuBi_2O_4$.



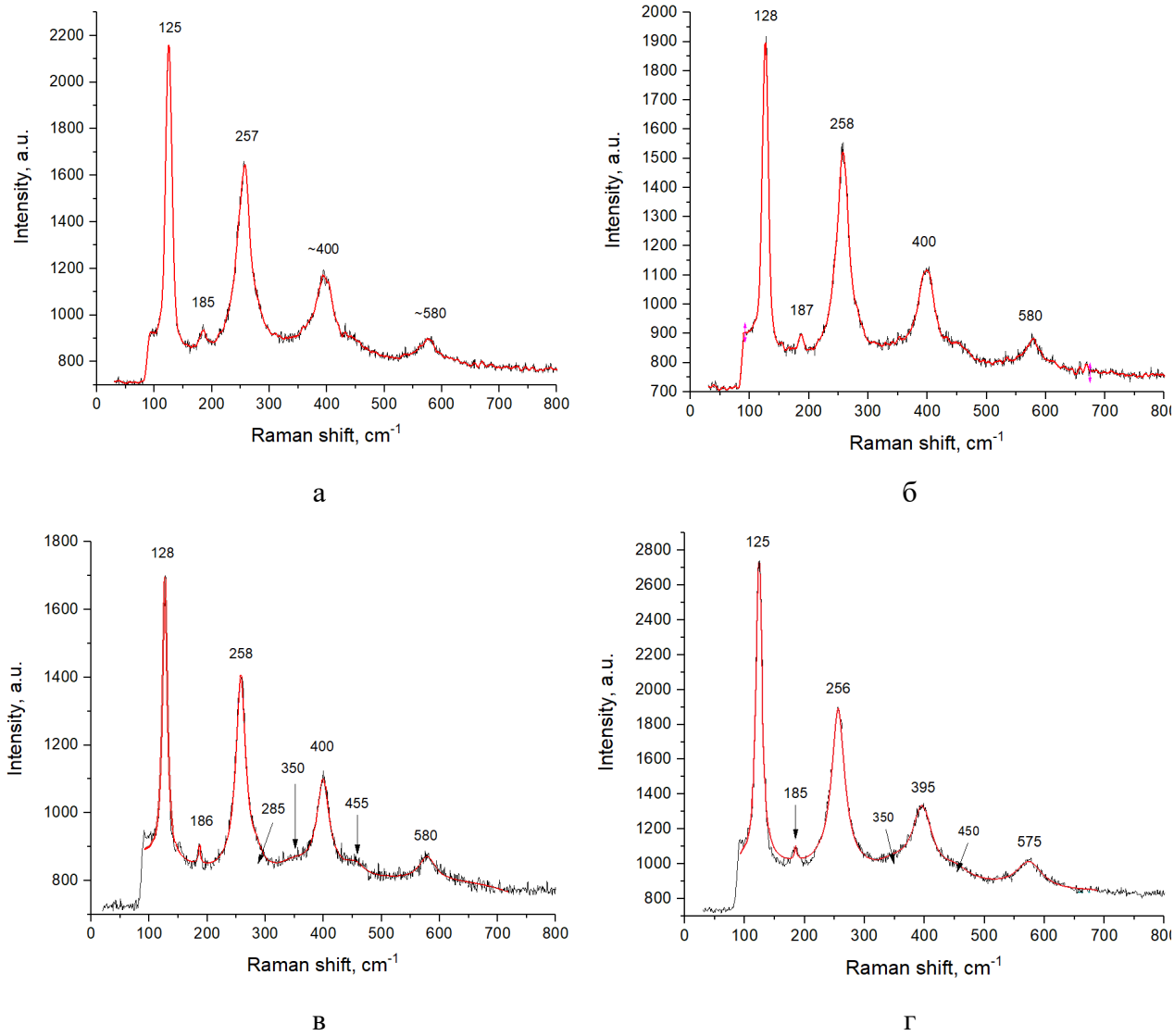
а) C_{Ag}= 0; б) C_{Ag}=2,4*10^{-5}М; в) C_{Ag}=6*10^{-5}М

Рисунок 2.16 – Рентгенограмма пленок $CuBi_2O_4$

Таким образом, результаты проведенных исследований рентгенограмм и рамановских спектров пленок $CuBi_2O_4$(Ag) свидетельствуют о том, что поликристаллическая структура комплексного оксидного соединения $CuBi_2O_4$ при введении серебра в матрицу пленок сохраняется. Однако необходимо более детальное изучение структуры модифицированных пленок.

2.3.3 Исследование структуры тонких пленок $CuBi_2O_4$/Pt методами Рамановской спектроскопии

На рисунке 2.17 представлены рамановские спектры пленок $CuBi_2O_4$, с осажденными на их поверхность наночастицами платины при нескольких циклах. Из анализа спектров 2.17 а и 2.17 б следует, что наблюдаются пики лишь от висмутата меди при 125, 185, 257, 400 и 580 см$^{-1}$. Пик, четко детектируемый с максимальной интенсивностью при 125 см$^{-1}$, соответствует моде E_g звеньев Cu-Cu. Колебательная мода A_{1g} связанная с противоположным вращением квадратов, проявляется при 257 см$^{-1}$. Пик, наблюдаемый при 400 см$^{-1}$, соответствует симметричной колебательной моде A_{1g} валентных колебаний Bi-O. Режим A_{1g}, характерный для растяжения связей CuO_4, соответствует рефлексу при волновом числе в 580 см$^{-1}$. Наблюдается смещение пиков в рамановских спектрах, обусловленное различием в размере глобул.



а) $CuBi_2O_4$; б) $CuBi_2O_4$/Pt-1; в) $CuBi_2O_4$/Pt-2; г) $CuBi_2O_4$/Pt-3

Рисунок 2.17 –КР-спектры пленок $CuBi_2O_4$ до и после нанесения наночастиц Pt

На рисунках 2.17 в и 2.17 г представлены рамановские спектры пленок $CuBi_2O_4$ с двумя и тремя циклами нанесения платины. Пики, указанные ранее для $CuBi_2O_4$, проявляются на рамановских спектрах рисунка 2.17 в и 2.17 г с некоторым смещением, обусловленным изменениями размеров агломератов. Кроме того, регистрируются незначительные пики, характерные для соединения с платиной: плечо при 450 $см^{-1}$ относится к связи Pt-N валентного типа.

Согласно результатам проведенных исследований рамановских спектров пленок $CuBi_2O_4$/Pt подтверждается поликристаллическая структура комплексного оксидного соединения $CuBi_2O_4$.

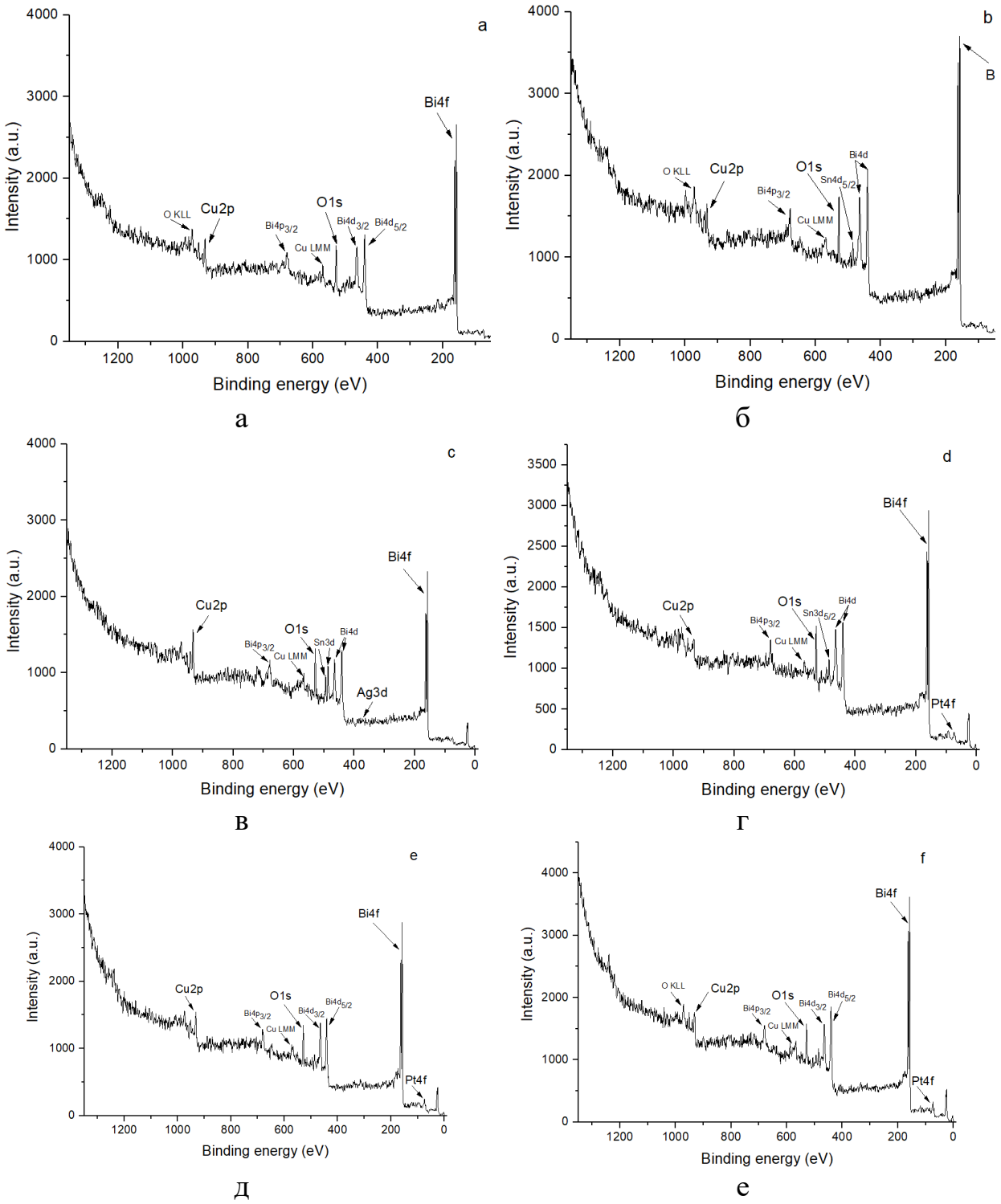
2.4 Исследование структуры тонких пленок $CuBi_2O_4$, $CuBi_2O_4$(Ag), $CuBi_2O_4$(Pt) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) использовался для подтверждения химического состояния элементов в исходных тонких полупроводниковых пленках $CuBi_2O_4$, а также для проведения сравнительного анализа состава модифицированных образцов. Данные РФЭС по электронной структуре пленок $CuBi_2O_4$, $CuBi_2O_4$/Ag, $CuBi_2O_4$/Pt и энергии связей остовных электронов меди, висмута, кислорода, серебра и платины синтезированных образцов сведены в таблицах 2.2-2.8, а также представлены на рисунках 2.18-2.31.

Регистрация рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) образцов $CuBi_2O_4$ и модифицированных пленок $CuBi_2O_4$(Ag) и $CuBi_2O_4$/Pt осуществлялась в условиях высокого пространственного (100 мкм) разрешения в вакууме (10^{-7} Па) при комнатной температуре на комплексном фотоэлектронном спектрометре Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific Inc.) с облучением монохроматическим рентгентгеновским излучением $K\alpha_{1,2}$-линий (энергия возбуждающих электронов E=1486,6 эВ). Значения энергии связи остовных уровней откалиброваны относительно уровня 1s углерода с энергией 284,6 эВ. Спектры остовных уровней были определены при энергии пропускания анализатора 20 эВ. Погрешность измерения величин энергий связи и ширины линий электронов составляла ±0,1 эВ, а при установлении относительных интенсивностей — ±10 %. Методом РФЭС был установлен атомный состав приповерхностных слоев, направленный на определение относительных концентраций основных атомных компонент пленок. Рентгеновские фотоэлектронные спектры подвергались математической обработке в программе OriginPRO 9.1 (OriginLab Corporation) и представлены после вычитания фона, процедуры сглаживания и разложения на индивидуальные гауссовы составляющие. Вычитание фона вторичных электронов проводили методом Shirley Background [198]. Фильтром Савицкого-Голея осуществлялась полиномиальная аппроксимация РФЭ-спектров. Скрытые пики были обнаружены с помощью второй производной.

2.4.1 Обзорные спектры РФЭС тонких пленок $CuBi_2O_4$, $CuBi_2O_4$(Ag), $CuBi_2O_4$(Pt)

Исследование химического и фазового состава тонких пленок висмутита меди $CuBi_2O_4$ и ряда модифицированных соединений ($CuBi_2O_4$(Ag), $CuBi_2O_4$/Pt) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС) показало, что в обзорных РФЭ–спектрах (рисунок 2.18) проявляются интенсивные линии, характерные для висмута (Bi4f, Bi4p, Bi4d), кислорода (O1s), меди (Cu2p), серебра (Ag3d) и платины (Pt4f).



а) $CuBi_2O_4$; б) $CuBi_2O_4$(Ag)-0,024; в) $CuBi_2O_4$(Ag)-0,060; г) $CuBi_2O_4$/Pt-1; д) $CuBi_2O_4$/Pt-2; е) $CuBi_2O_4$/Pt-3

Рисунок 2.18 – Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов

В обзорных спектрах (рисунок 2.18 а-в) образцов $CuBi_2O_4$, $CuBi_2O_4$(Ag)-0,024 и $CuBi_2O_4$(Ag)-0,060 для Cu характерен переход $L_3M_{45}M_{45}$, отвечающий Оже-переходу электрона с уровня k=3d на ионизированный уровень i=$2p_{3/2}$ (L_3-уровень) с эмиссией электрона с уровня l=3d (индекс 45 обозначает, что

заполнение первичной вакансии и эмиссия Оже-электрона происходит с одного из уровней спин-орбитального дублета $3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$). Наличие на РФЭ-спектре подобного Оже-перехода подтверждается данными о том, что для элементов с порядковым номером $14<Z\leq40$ наиболее характерны переходы LMM [199] Оже-линия Cu $L_3M_{45}M_{45}$ на рисунке 2.18 а расположена при энергии связи 570,40 эВ и соответствует кинетической энергии 916,20 эВ. Следует отметить, что подобное энергетическое положение находится между значениями кинетических энергий для Cu_2O и CuO (кинетические энергии ≈ 915,80 и ≈ 917,10 эВ соответственно), и, следовательно, предполагает одновременное присутствие обоих оксидов на поверхности пленки, что подтверждается присутствием индивидуальных составляющих компонентов спин-дублетов $Cu2p_{3/2}$ и $Cu2p_{1/2}$ [46], [200].

Также для всех образцов детектируются линии Bi4d, Bi4p и Sn3d. Исследования 4d оболочки Bi (рисунок 2.18) продемонстрировало расщепление линии Bi4d на компоненты $Bi4d_{5/2}$ (440,40 эВ) и $Bi4d_{3/2}$ (464,07 эВ). Также регистрируется пик малой интенсивности от атомов висмута Bi4p. В спектре Sn3d обнаружены спин-орбитальные дублетные пики при 486,70 эВ ($Sn^{4+}3d_{5/2}$) и ≃495,00 эВ ($Sn^{4+}3d_{3/2}$), присутствующие в спектрах образцов $CuBi_2O_4$/Pt и $CuBi_2O_4$(Ag) в связи с особенностью морфологии подложки. Энергетические положения дублетных пиков рентгеновских фотоэлектронных Sn3d-спектров могут быть сопоставлены с энергиями атомов олова в состоянии Sn^{4+} соединения SnO_2. Обнаружение олова происходит в силу наличия зазоров между зернами в пленках $CuBi_2O_4$/Pt и $CuBi_2O_4$(Ag), образующихся при коалесценции зерен при повышенных температурах, выявляя часть слоя FTO.

В обзорных спектрах (рисунок 2.18 а, б, е) для O наблюдается переход $KL_{23}L_{23}$, соответствующий Оже-переходу электрона с уровня k=2p на ионизированный уровень i=1s (K-уровень) с эмиссией электрона с уровня l=2p (индекс 23 означает, что заполнение первичной вакансии и эмиссия Оже-электрона происходит с одного из уровней спин-орбитального дублета $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$). Согласно литературным данным, элементы с порядковым номером $3\leq Z\leq14$ характеризуются оже-переходами KLL [199]. Оже-линия O $KL_{23}L_{23}$ на рисунке 2.18 а расположена при энергии связи 972,30 эВ и соответствует кинетической энергии ≈ 514,3 эВ. Уникальность оже-распада $KL_{23}L_{23}$ заключается в том, что все конечные состояния с двумя дырками имеют чисто синглетную (1S и 1D) симметрию, поскольку триплетные 3P-переходы запрещены правилами Оже-отбора. Это означает, что Оже-электроны O $KL_{23}L_{23}$ будут иметь степень спиновой поляризации, равную степени поляризации зоны проводимости, но имеющую противоположный знак из-за синглетного характера Оже-перехода [201].

2.4.2 Химическое состояние элементов в тонких пленках $CuBi_2O_4$

Рентгеновские фотоэлектронные спектры высокого разрешения (ВР) $Cu2p_{3/2,1/2}$ пленок $CuBi_2O_4$ представлены на рисунке 2.19 Спектр остовных

уровней Cu2p показывает характерные пики при энергиях связи 933,37 эВ и 953,20 эВ для компонентов спин-дублетов $Cu2p_{3/2}$ и $Cu2p_{1/2}$ соответственно с разницей между обоими пиками в 19,83 эВ (рисунок 2.19). Наряду с компонентами спин-дублета присутствуют сателлитные линии $Cu2p_{3/2}$ с энергиями 937,31 эВ, 940,51 эВ, 943,50 эВ и сателлитная линия $Cu2p_{1/2}$ с энергией 961,10 эВ.

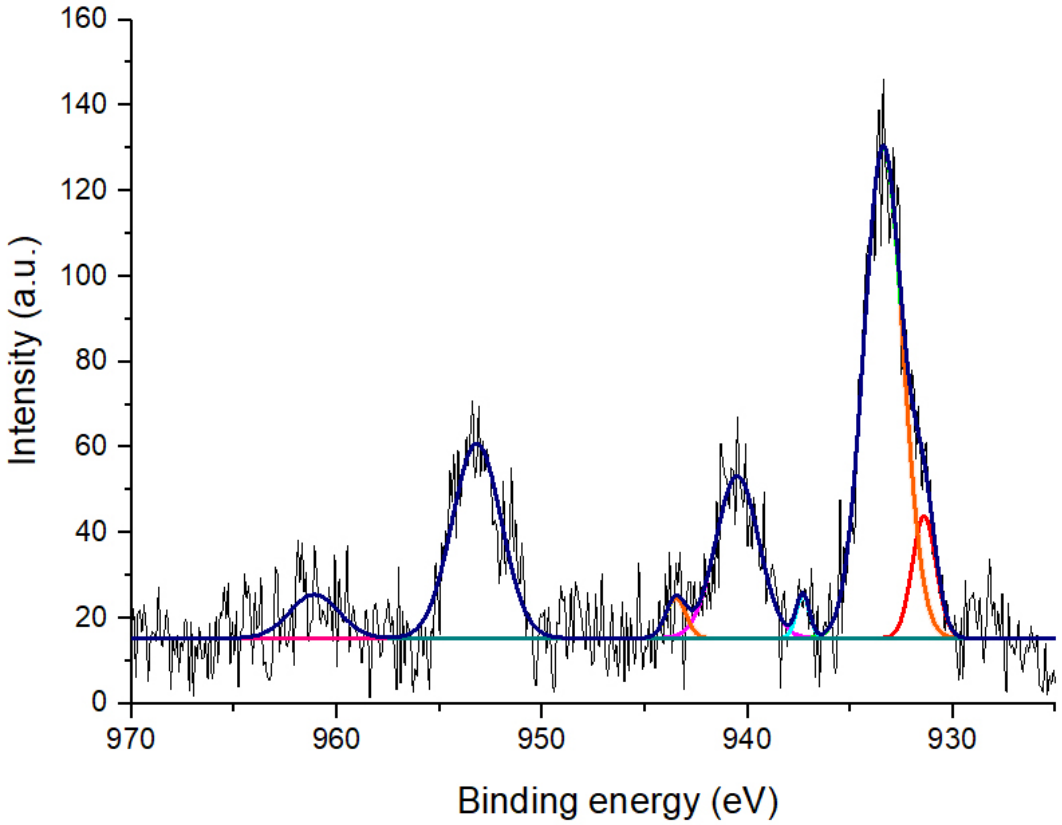


Рисунок 2.19 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры ВР остовных Cu2p-уровней $CuBi_2O_4$

На рисунке 2.19 наблюдается сдвиг основных пиков по энергии связи относительно результатов [202] из-за разницы в химическом окружении и взаимодействии с окружающей средой. Это явление отражает способность $CuBi_2O_4$ действовать как акцептор электронов. Как итог, перенос электронов приводит к восстановлению $CuBi_2O_4$ и изменению электронной плотности вокруг ионов меди.

Компоненты спин-дублета $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ обладают сложной структурой, обусловленной наличием на поверхности исследуемых соединений атомов меди, находящихся в различном зарядовом состоянии. Компоненты спин-дублетов $Cu2p_{3/2}$ и $Cu2p_{1/2}$ обладают асимметрией, в связи с чем проведено их разложение на индивидуальные составляющие. Наблюдение низкоэнергетической составляющей $Cu2p_{3/2}$-спектра при 931,40 эВ возможно объяснить в аспекте наличия на поверхности исследуемых тонких пленок висмутита меди $CuBi_2O_4$ металлической меди Cu^0 или окисленного поверхностного слоя, в котором атомы меди находятся в состоянии Cu^+.

Следует учесть возможное наличие металлической меди, т.к. Cu^0 может находиться в виде металлической пленки на поверхности висмутита меди, или присутствовать в избытке в кристаллической решетке $CuBi_2O_4$. Компонента спин-дублета $Cu2p_{3/2}$-спектра с энергией связи 933,37 эВ может быть обусловлена как атомами Cu, присутствующими в составе $CuBi_2O_4$, так и связано с разрушенными поверхностными дефектными слоями изучаемых образцов и обусловлено наличием на поверхности пленок $CuBi_2O_4$ кислородсодержащих соединений, в которых атомы меди находятся в состоянии Cu^{2+}.

Наличие сателлитных линий с энергиями связи 940,51 эВ и 961,10 эВ (рисунок 2.19) в составе $Cu(2p_{3/2,1/2})$-спектров является характерным для соединения $CuBi_2O_4$, в котором атомы меди находятся в наивысшей степени окисления (состояние Cu^{2+}) [203], [204]. Интенсивные сателлиты наблюдаются для некоторых соединений переходных и редкоземельных металлов, которые имеют неспаренные электроны на 3d- и 4f-оболочках, соответственно. Системы с заполненной оболочкой не дают сателлитов "встряски" в отличие от систем с незаполненной. Встряску можно описать как сильное конфигурационное взаимодействие в конечном состоянии, включающее значительный перенос заряда в системе лиганд-металл, меняющий экранирование дырки в остовных уровнях меди при фотоэлектронном возбуждении. Висмутат меди $CuBi_2O_4$ имеет тетрагональную кристаллическую структуру, пространственная группа симметрии P4/ncc. В плоской структуре атомы меди (II) занимают неэквивалентные позиции и имеют квадратную координацию $[CuO_4]^{6-}$. Каждый атом меди, расположенный в центре плоского квадрата $[CuO_4]^{6-}$, координирован четырьмя атомами кислорода с длинами связи 1,99 Å. Звенья $[CuO_4]^{6-}$ расположены в шахматном порядке, разделены ионами Bi^{3+}, при этом угол закручивания между верхними и нижними элементами $[CuO_4]^{6-}$ составляет 33,3° [46]. На рисунке 2.19 наблюдается встряска 3d-электрона, приводящая к конфигурации $2p^53d^9$, для которой характерны электронные переходы как конечный результат внутриатомных взаимодействий. Известно, что плоскоквадратная геометрия комплексов металлов, имеющих электронную конфигурацию d^9, предполагает наличие единственного неспаренного электрона на $d_{x^2-y^2}$ магнитной орбитали металла независимо от силы поля лиганда [205]. Предположительно в структуре $CuBi_2O_4$ среди возможных механизмов обменных взаимодействий нет межионных путей обмена катион-анион-катион. Обменное магнитное взаимодействие распространяется через звенья BiO_2, таким образом, в структуре висмутита меди имеется четыре неэквивалентных обменных взаимодействия Cu-O-Bi-O-Cu [46].

На рисунке 2.20 показаны линии Bi4f поверхности образца $CuBi_2O_4$. Деконволюция линии Bi4f выявляет две компоненты спин-дублетов $Bi^{3+}4f_{7/2}$ и $Bi^{3+}4f_{5/2}$ с энергиями связи 158,18 эВ и 163,45 эВ, соответственно.

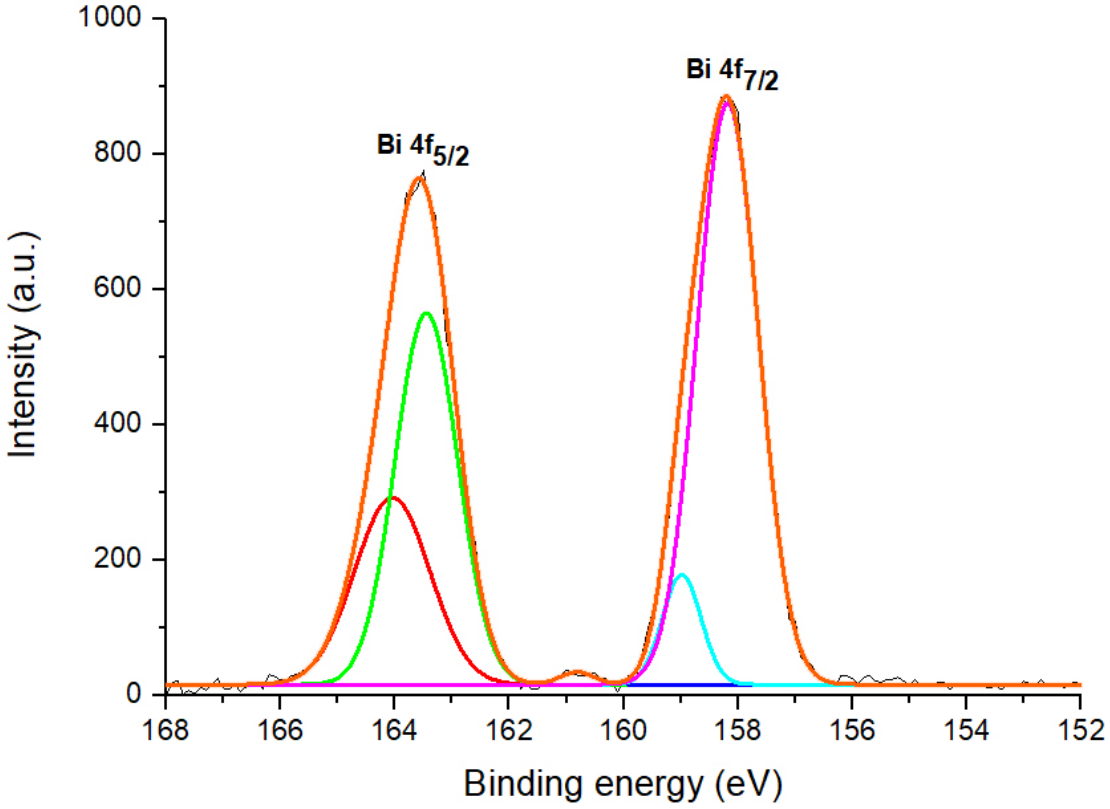


Рисунок 2.20 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры остовных Bi4f - уровней $CuBi_2O_4$

Интенсивный пик при 158,18 эВ сопоставим с энергией связи Bi_2O_3, где атом висмута находится в состоянии Bi^{3+}. Согласно литературным данным [206] спин-орбитальное расщепление при 160,81 эВ соответствует компоненте $Bi4f_{7/2}$, в которой степень окисления висмута превышает значение Bi^{3+}. Выделены два дополнительных плечевых пика при 164,04 эВ и 158,98 эВ, характерных для низковалентных ионов $Bi^{(3-x)+}$, возникающих вследствие разрыва связей Bi-O и частичного восстановления атомов Bi локализованными электронами, захваченными в кислородных вакансиях [207].

На рисунке 2.21 а представлен спектр фотоэмиссии образца $CuBi_2O_4$. Спектр 1-s электронов кислорода представляет собой ассиметричный интенсивный пик с выявленными гауссовыми компонентами (рисунок 2.21). O1s не является дублетом в силу отсутствия спин-обитальной jj-связи.

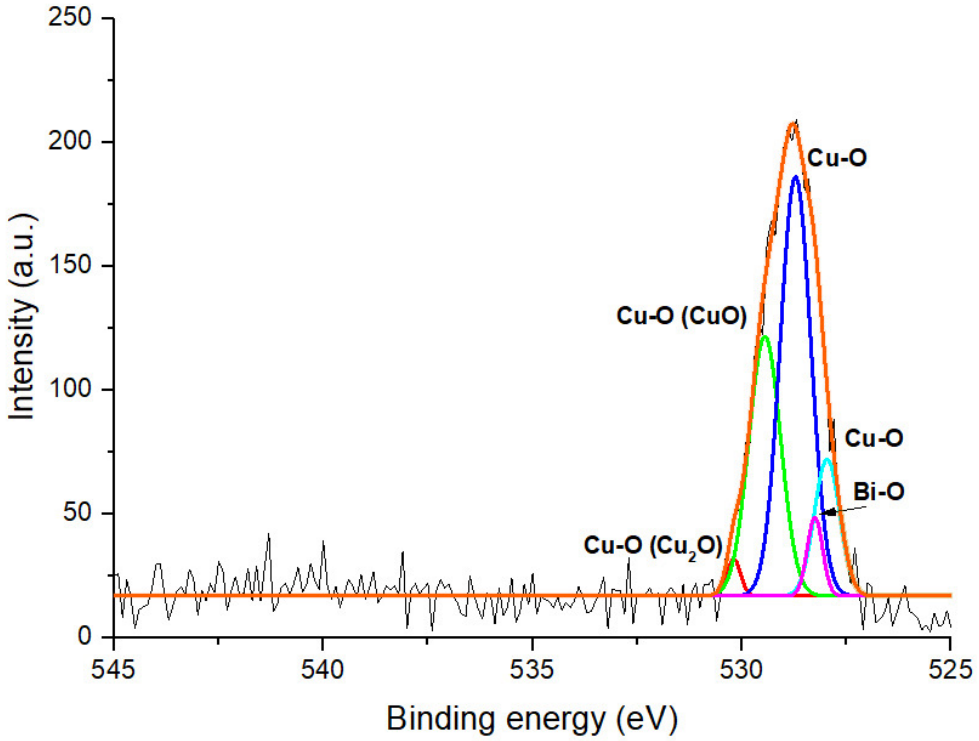


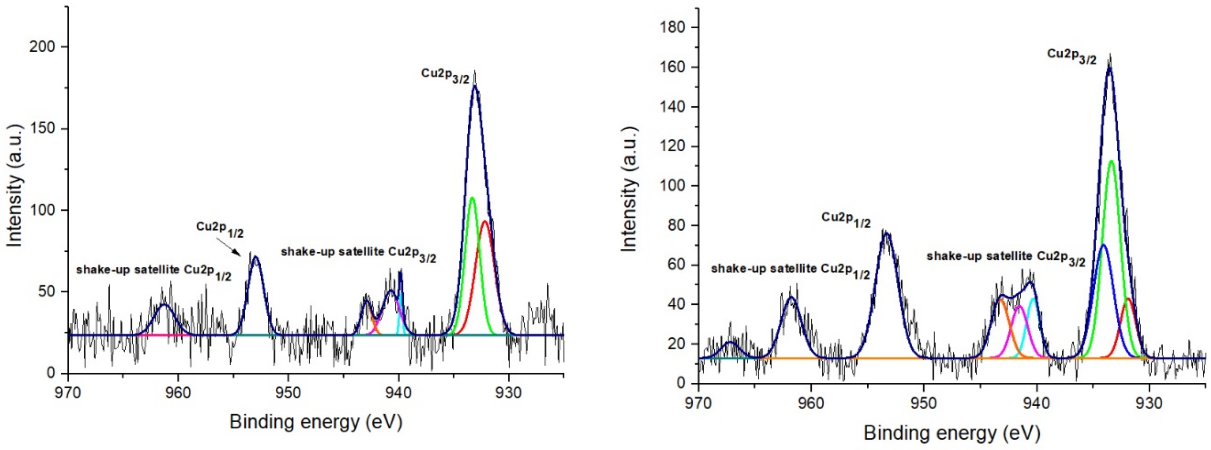
Рисунок 2.21 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры остовных O1s-уровней $CuBi_2O_4$

Выделено пять составляющих со следующими энергиями связи: 527,96 эВ; 528,25 эВ; 528,72 эВ; 529,45 эВ и 530,19 эВ. Энергия компоненты O1s-спектра при 527,96 эВ близка к литературным данным *(Line Positions and Data Formats, Version 2020)* и соответствует вкладу кислорода решетки оксида меди. Смещение линии на 0,16 эВ в область больших энергий связи происходит вследствие перераспределения заряда при образовании связи. Компонента с энергией связи 528,25 эВ обусловлена вкладом атомов кислорода, находящимся в кристаллической решетке Bi-O. Наиболее интенсивная компонента O1s-спектра при 528,72 эВ обусловлена медь-кислородными связями основной плоскости (цепочек Cu-O). Линии с энергиями связи 529,45 эВ и 530,19 эВ характерны для оксидов меди CuO и Cu_2O соответственно.

Таким образом, методом РФЭС на основе анализа спектров высокого разрешения установлено, что основу матрицы пленок составляет химическое соединение $CuBi_2O_4$.

2.4.3 Химическое состояние элементов в тонких пленках $CuBi_2O_4$/Ag

При легировании пленок серебром наблюдаются значительные изменения в РФЭ-спектре Cu2p-уровня. Можно отметить сложную мультиплетную структуру пиков и их ассиметричную форму, что указывает на наличие нескольких зарядовых состояний. Рентгеновский фотоэлектронный спектр Cu2p-уровня тонкой пленки $CuBi_2O_4$(Ag) представлен спин-дублетом, состоящим из пиков $Cu2p_{3/2}$ и $Cu2p_{1/2}$, и сателлитными линиями $Cu2p_{3/2,1/2}$ (рисунок 2.22).



а б

а) $CuBi_2O_4$(Ag)-0,024; б) $CuBi_2O_4$(Ag)-0,06

Рисунок 2.22 - Рентгеновские фотоэлектронные спектры остовных уровней Cu2p

При введении атомов серебра обнаружены заметные химические сдвиги остовных уровней Cu2p, уровни Cu представлены широкими пиками и локализованы в области значений энергии связи 930,00 – 970,00 эВ. Введение легирующей добавки в концентрации 0,024M Ag (таблица 2.3) сопровождается сдвигом компонентов спин-дублетов $Cu2p_{3/2}$ и $Cu2p_{1/2}$ на 0,2–0,5 эВ в область низких энергий относительно линий в спектре чистого $CuBi_2O_4$. Это может быть обусловлено формированием на поверхности тонкой пленки нестехиометрического оксида с меньшим содержанием кислорода или образованием оксидов различной толщины. Формирование оксидов меди различной толщины сопровождается разным поверхностным распределением зарядов, что влияет на величину сдвига [208].

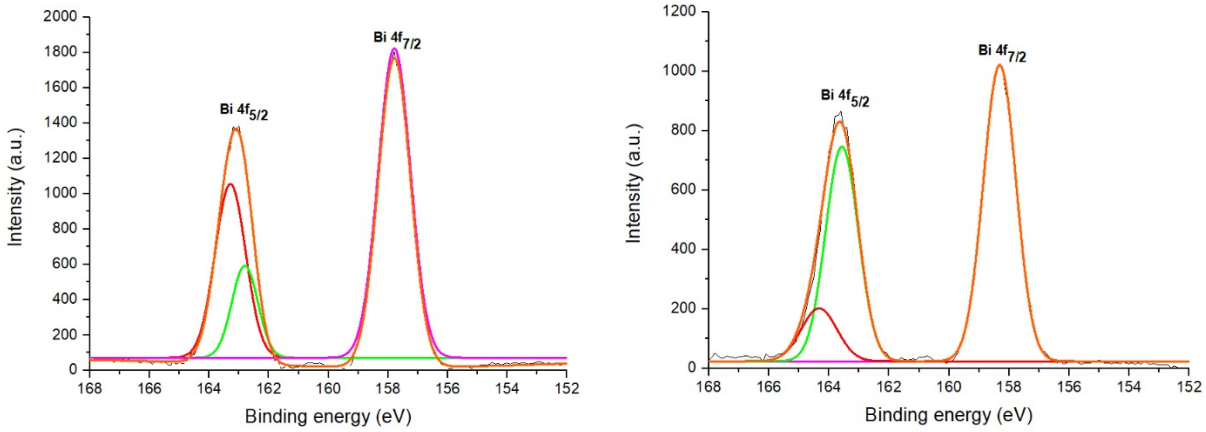
Таблица 2.3 - Энергетическое положение составляющих $Cu2p_{3/2}$-спектров

Образец	$CuBi_2O_4$	$CuBi_2O_4$(Ag)-0,024	$CuBi_2O_4$(Ag)-0,06M
Низкоэнергетическая составляющая (I), эВ	931,40	932,19	931,91
Низкоэнергетическая составляющая (II), эВ	933,37	933,33	933.39
Высокоэнергетическая составляющая (III), эВ	–	–	934,10

Увеличение концентрации Ag до 0,06 М приводит к выявлению на РФЭ-спектре (рисунок 2.22 б) высокоэнергетической составляющей компоненты спин-дублета $Cu2p_{3/2}$ с энергией связи 934,10 эВ, соответствующий состоянию иона Cu^{2+} [209]. На рентгеновских фотоэлектронных спектрах (рисунок 2.22) для всех концентраций легирующей добавки отмечается наличие сателлитных линий $Cu2p_{3/2}$ с энергиями 939,81 эВ, 940,74 эВ, 942,93 эВ и 940,34 эВ, 941,56

эВ, 943,27 эВ соответственно для $CuBi_2O_4$(Ag)-0,024 и $CuBi_2O_4$(Ag)-0,060, а также наблюдается сателлитная линия $Cu2p_{1/2}$ с энергией 961,28 эВ и 961,80 эВ для образцов $CuBi_2O_4$(Ag)-0,024 и $CuBi_2O_4$(Ag)-0,060 соответственно. Отмечается сдвиг энергетических положений сателлитных линий $CuBi_2O_4$(Ag) относительно энергий связи соответствующих сателлитов образцов $CuBi_2O_4$ в силу перераспределения электронной плотности.

Модифицирование состава пленок $CuBi_2O_4$ атомами Ag с концентрацией 0,024 М приводит к выявлению в Bi4f-спектре пиков с энергиями связи 163,29 эВ, 162,80 эВ и 157,79 эВ (рисунок 2.23 а).



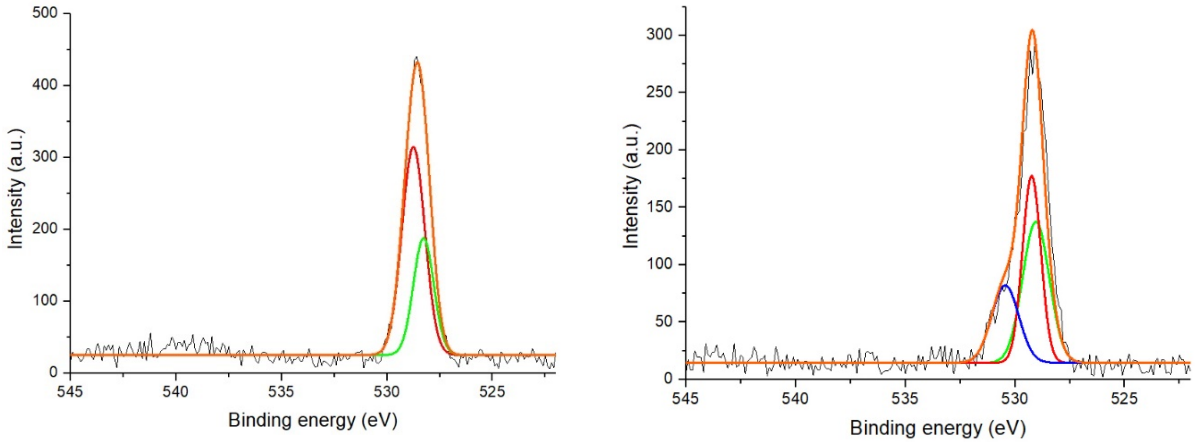
а б

а) $CuBi_2O_4$(Ag)-0,024; б) $CuBi_2O_4$(Ag)-0,060

Рисунок 2.23 - Рентгеновские фотоэлектронные спектры остовных уровней Bi4f

Плечевой пик в 163,29 эВ соответствует спин-дублетной компоненте $Bi^0 4f_{5/2}$. Пики при 162,80 эВ и 157,79 эВ обусловлены фотоэлектронной эмиссией из состояний $Bi^{3+}4f_{5/2}$ и $Bi^{3+}4f_{7/2}$ соответственно. Увеличение концентрации Ag до 0,06 М приводит к сдвигу линий в область высоких энергий на более чем 0,5 эВ, что обусловлено изменением химического окружения атомов висмута. Анализ спектров показывает, что два пика (158.17 эВ и 158,98 эВ в Bi4f-спектре $CuBi_2O_4$) у $CuBi_2O_4$(Ag) слились в один пик. Исчезновение линии с энергией 158,98 эВ можно объяснить тем, что в случае легирования пленки $CuBi_2O_4$ серебро внедряется в кристаллическую решетку преимущественно в одновалентном состоянии (Ag^+), замещая ион висмута. Подобное замещение должно сопровождаться образованием анионных вакансий, компенсирующих избыточный заряд центра замещения. Однако, ионный радиус серебра Ag^+ (1,29 Å) больше, чем ионный радиус висмута Bi^{3+} (1,17 Å), что может внести существенные искажения в кристаллическую решетку при замещении ионов висмута ионами серебра [59]. При рассмотрении представленных на рисунке 2.23 РФЭ-спектров наблюдается уменьшение интенсивности полос Bi4f-уровней с повышением концентрации введенного серебра.

На рисунке 2.24 показаны спектры O1s образцов модифицированного $CuBi_2O_4$(Ag). Спектр O1s представлен узкой, слегка асимметричной линией со сложной мультиплетной структурой.



а б

а) $CuBi_2O_4$(Ag)-0,024; б) $CuBi_2O_4$(Ag)-0,060

Рисунок 2.24 - Рентгеновские фотоэлектронные спектры остовных уровней O1s

На спектрах кислорода наблюдается ассиметричный сигнал, который можно разложить на несколько составляющих. Деконволюция линии O1s в случае $CuBi_2O_4$(Ag)-0,024 Ag выявляет две компоненты с энергиями связи 528,26 эВ и 528,75 эВ. Первая компонента отвечает состоянию Bi^{3+} в оксидном соединении Bi_2O_3, а вторая – связям в цепочках Cu-O. В случае $CuBi_2O_4$(Ag)-0,060 выявлено три составляющие с энергиями связи 529,04 эВ, 529,24 эВ и 530,44 эВ. Пик при 529,04 эВ обусловлен присутствием в оксидной системе Cu-O решеточного кислорода, под которым понимается кислород решетки оксида, имеющего повышенную реакционную стабильность за счет наличия в ближайших катионных позициях ионов переходных металлов в высших степенях окисления. Наиболее интенсивный пик с энергией связи 529,24 эV характерен для связей Bi–O. При увеличении концентрации легирующей добавки до 0,06 М Ag характерно наблюдение высокоэнергетической составляющей при 530,44 эВ, что может быть соотнесено к вкладу связей Ag–O и поверхностно-адсорбированных атомов кислорода (рисунок 2.24 б). Известно, что на поверхности серебра присутствуют различные формы адсорбированного кислорода. В пределах покрытия поверхности монослоем кислорода один атом кислорода связан с двумя поверхностными атомами серебра (Ag_2O). Каталитическая специфичность серебра обусловлена особым состоянием кислорода на серебре в виде поверхностных молекулярных ионов: O_2^- или O_2^{2-} [210].

Известно, что положения пиков РФЭС металлического Ag и катионного Ag (II) наблюдаются с разницей в 0,8 эВ (таблица 2.3), что может затруднить однозначное определение степени окисления Ag с использованием реперных значений энергий связи, указанных в *[Line Positions and Data Formats, Version*

2020]. На рисунке 2.25 показано, что пик $Ag3d_{5/2}$ появляется при 367,76 эВ, что является наилучшим совпадением с энергией связи, характерной для Ag_2O (рисунок 2.22), предполагая, что степень окисления Ag в легированном $CuBi_2O_4$ равна +1.

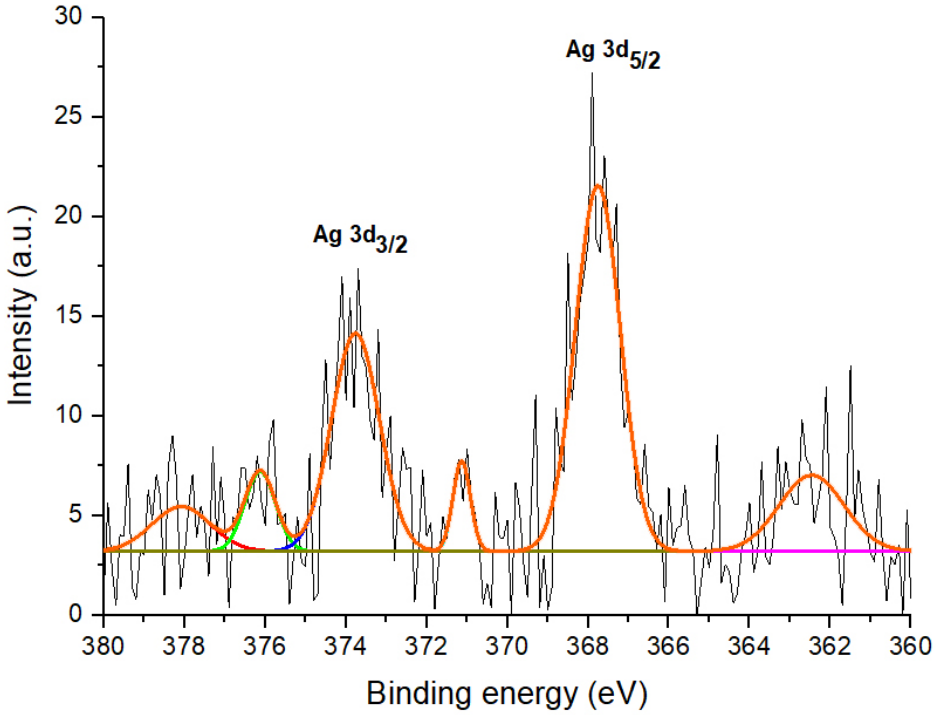


Рисунок 2.25 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры остовных уровней Ag3d

Положения пиков металлического Ag и Ag_2O различаются всего на 0,4 эВ (таблица 2.4), но более отличительной чертой этих пиков является разница в полуширине.

Таблица 2.4 Энергетическое положение компонентов Ag3d-дублетов некоторых серебросодержащих соединений [*Line Positions and Data Formats, Version 2020*]

	Ag (мет.)	Ag_2O	AgO
Ширина запрещенной зоны, эВ	368,2	367,8	367,4

Полуширина пика Ag составляет около 0,83 эВ, тогда как у Ag_2O около 1,3 эВ. Было определено, что полуширина для Ag $3d_{5/2}$ в легированном образце составляет 1,36 эВ, что является характерной величиной для Ag_2O, в котором атом серебра находится в состоянии Ag^+.

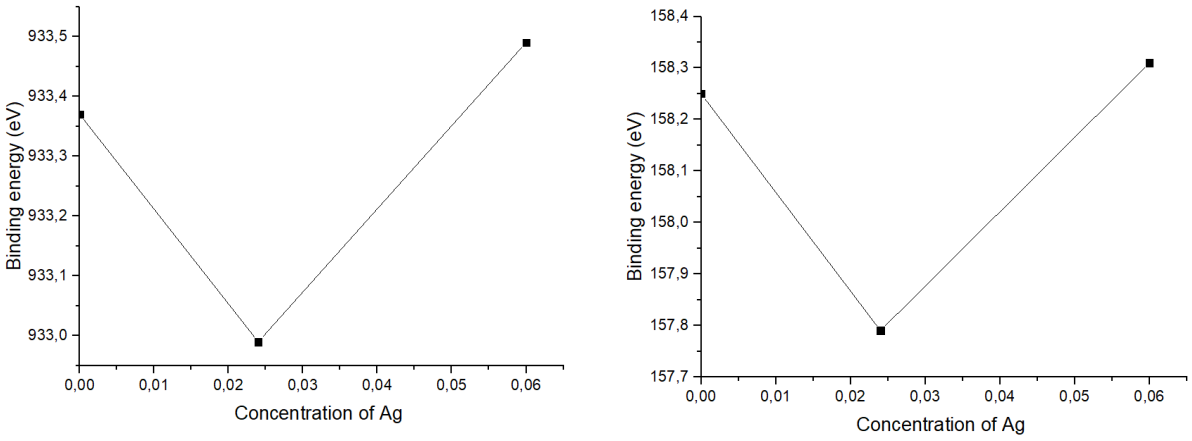
Химическое состояние серебра дополнительно исследовали с помощью метода определения Оже-параметра Вагнера α'. [211]. В данном случае Оже-параметр представляет собой сумму кинетической энергии наиболее интенсивной Оже линии $M_4N_{45}N_{45}$ и энергии связи остовной линии $Ag3d_{5/2}$.

Величина Оже-параметра Вагнера α′ по данным РФЭС оказывается равной 724,41 эВ при кинетической энергии 356,65 эВ Оже линии $M_4N_{45}N_{45}$.

Оже-параметр для $CuBi_2O_4$(Ag)-0,060 меньше, чем параметр α′ для массивного серебра, что указывает на ионный характер состояния атомов наночастиц серебра.

Компонента спин-дублета $Ag3d_{3/2}$ при 373,76 эВ соответствует Ag^0. Энергия связи линии $Ag3d_{3/2}$ для наночастиц превосходит на 0,3-0,4 эВ величину, присущую массивному серебру. Данное поведение может быть связано с малыми размерами наночастиц Ag, однако сдвиг РФЭ-линий для наночастиц металлов в область больших энергий связи относительно массивного металла характерен для структурных объектов с размером менее 15-20 нм. Также химические сдвиги подобного рода могут возникать в силу эффекта дифференциальной зарядки, обусловленной в разнице проводимости $CuBi_2O_4$ и наночастицами Ag. Низкоинтенсивные пики (рисунок 2.25) с энергией связи 371,13 эВ и 376,12 эВ можно отнести к металлическому Ag^0 и связям Ag-O-Ag соответственно [212].

На рисунке 2.26 представлено изменение энергетического положения рентгеновских фотоэлектронных спектров основных линий спектров $Cu2p_{3/2}$ и $Bi4f_{7/2}$ в зависимости от концентрации легирующей добавки Ag в ряду $CuBi_2O_4$(Ag).



а б

а) основная линия спектра $Cu2p_{3/2}$, б) основная линия спектра $Bi4f_{7/2}$

Рисунок 2.26 - Энергетическое положение линии РФЭ-спектров $Cu2p_{3/2}$ и $Bi4f_{7/2}$ в зависимости от концентрации серебра

Как видно из рисунка 2.26 в области изменения концентрации серебра x ~ 0–0,024 М наблюдается снижение энергий основных линий спектров $Cu2p_{3/2}$ и $Bi4f_{7/2}$, при этом минимальные энергетические положения достигаются при введении Ag с концентрацией 0,024М. Снижение энергии компонентов спин-дублетов $Cu2p_{3/2}$ и $Bi4f_{7/2}$ может быть обусловлено увеличением электронной плотности на атомах меди и висмута. В диапазоне x ~ 0,024–0,06 М Ag наблюдается противоположное поведение в ходе кривой и распределении зарядовой плотности. Сдвиг линий спектров для $Cu2p_{3/2}$ связан с уменьшением

концентрации ионов меди при снижении энергии линии компоненты спин-дублета и, соответственно, наблюдается увеличение концентрации ионов Cu в области концентрации x ~ 0,024–0,06 M Ag. Соответствующие изменения можно наблюдать для основной линии спектра $Bi4f_{7/2}$ только с противоположным характером изменения концентраций.

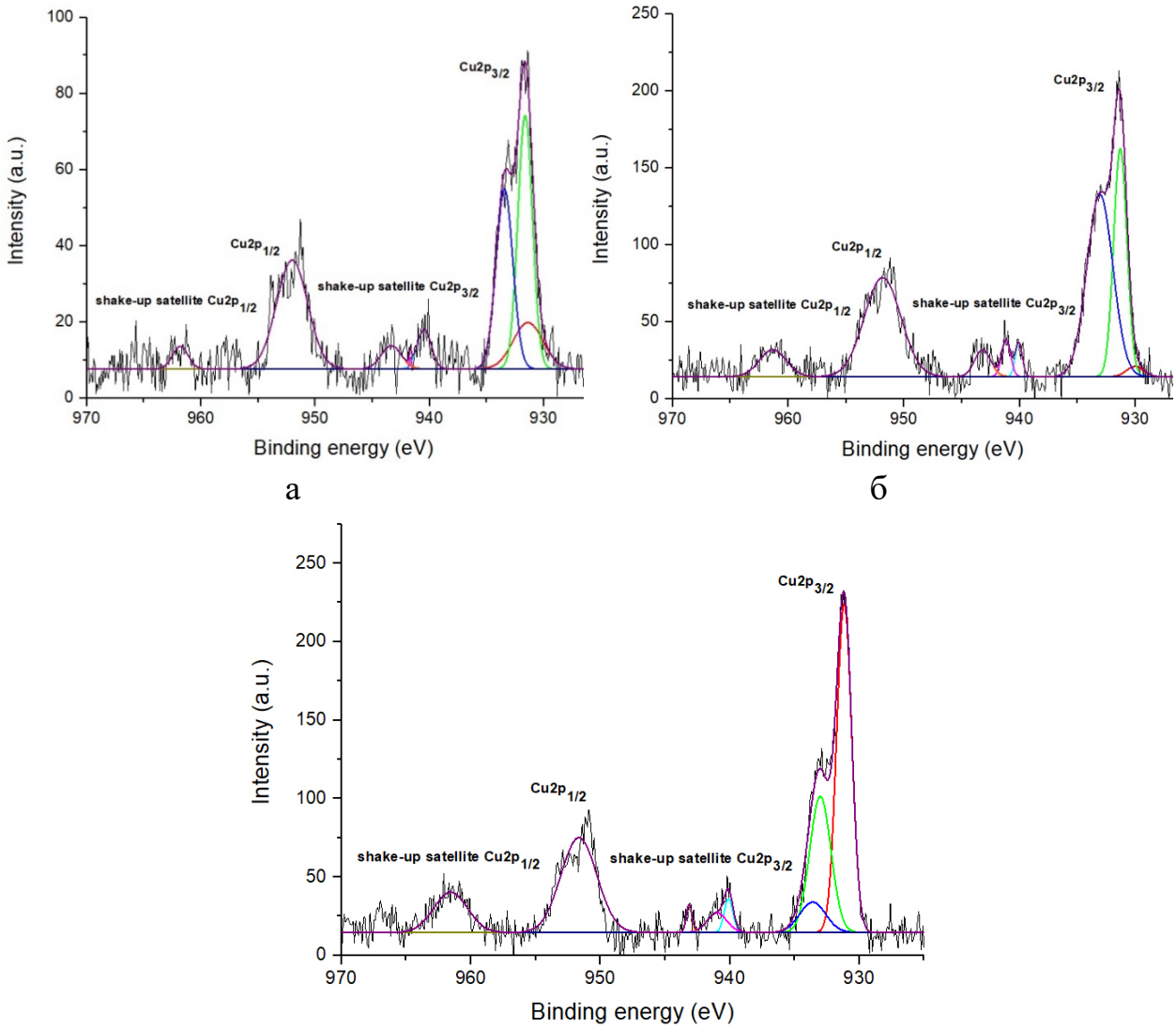
Таким образом следует отметить, что внесение легирующей добавки Ag в тонкую полупроводниковую пленку $CuBi_2O_4$ обуславливает сдвиг энергий связи внутренних электронных оболочек атомов меди и висмута. Формирование вакантного электронного состояния в кристаллической решетке в тонкой пленке $CuBi_2O_4$(Ag) сопровождается процессом возбуждения электронных орбиталей, что приводит к удалению фотоэлектронов и перестройке энергетического спектра многоэлектронной системы, т.е. наблюдается эффект релаксации. В металлах, т.е. в системах со слабо локализованными состояниями в валентной зоне, наблюдается значительный релаксационный сдвиг энергетических положений рентгеновских фотоэлектронных линий. Химический сдвиг возникает за счет смещения начального остовного уровня в атоме при изменении состояния его валентных электронов. В зависимости от изменения эффективного заряда атома наблюдается положительный или отрицательный химические сдвиги. Наблюдаемое поведение на рисунке 2.26 свидетельствует о том, что процесс фотоэмиссии сопровождается преобладанием релаксационного сдвига над химическим сдвигом как минимум для Cu2p- и Bi4f- уровней.

Относительно энергии связи в металлическом серебре (368,2 эВ) энергия связи компоненты $Ag3d_{5/2}$ оксида Ag_2O (367,8 эВ) существенно не изменяется**,** независимо от того, что электроотрицательность кислорода выше, чем у серебра. Подобное поведение связано с тем, что электронный заряд не перераспределяется от электронов внешнего валентного слоя Ag к кислороду несмотря на высокое значение величины сродства электрона у серебра.

Таким образом установлено, что в случае введения атомов серебра в матрицу пленок $CuBi_2O_4$, ионы Ag встраиваются в кристаллическую решетку преимущественно в одновалентном состоянии, замещая ионы Bi, что предположительно сопровождается образованием анионных вакансий. Кроме того, происходит взаимодействие приповерхностных атомов серебра с кислородом, что приводит к образованию Ag_2O видимо в приповерхностном слое.

2.4.4 Химическое состояние элементов в тонких пленках $CuBi_2O_4$/Pt

РФЭ-спектр меди Cu2p образцов $CuBi_2O_4$/Pt представлен дублетом $2p_{3/2}$-$2p_{1/2}$, являющимся результатом спин-орбитального расщепления соответствующего терма (рисунок 2.27).



а) $CuBi_2O_4$/Pt-1; б) $CuBi_2O_4$/Pt-2; в) $CuBi_2O_4$/Pt-3

Рисунок 2.27 - Рентгеновские фотоэлектронные спектры остовных уровней Cu2p

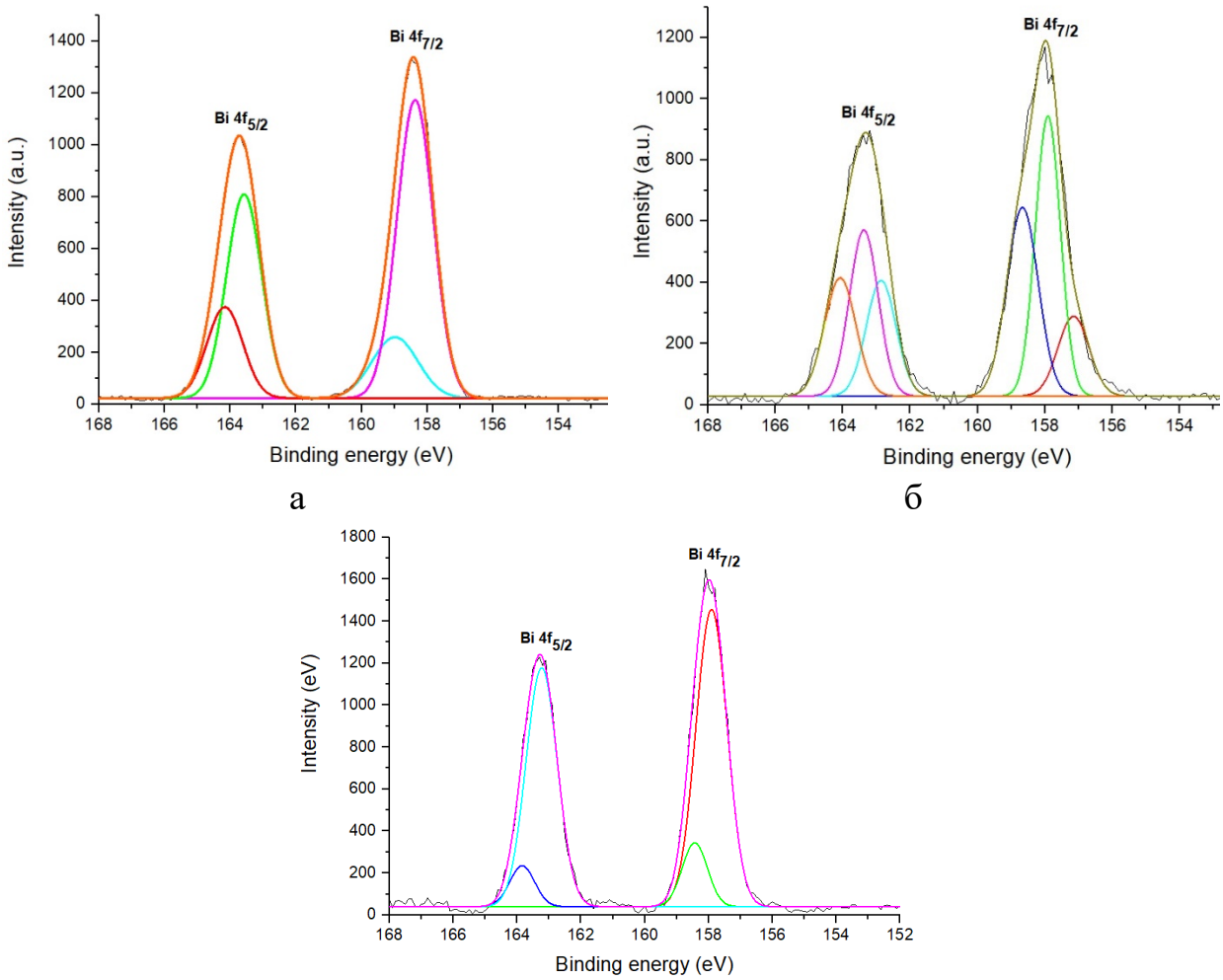
В спектре образца $CuBi_2O_4$/Pt-1 наблюдаются основные узкие пики $Cu2p_{3/2}$ с энергией связи 931,37 эВ, 931,62 эВ, 933,43 эВ и пик $Cu2p_{1/2}$ с энергией связи 952,03 эВ, а также широкие пики соответствующих shake-up сателлитов с энергиями 940,46 эВ, 941,67 эВ, 943,35 эВ и 961,81 эВ. В соответствии с литературными данными для состояния металлической меди характерен узкий интенсивный пик $Cu2p_{1/2}$ с энергией связи примерно 952,50 эВ. Спектры металлической меди Cu^0 и Cu_2O существенно отличаются от спектра CuO ввиду различных энергий связи Cu2p и наличия у CuO интенсивных shake-up сателлитов. Кроме того, ионы Cu^+ в Cu_2O отличаются более интенсивным пиком в состоянии $2p_{3/2}$, чем ионы Cu^{2+} в CuO [213].

Таблица 2.5 - Энергетическое положение составляющих $Cu2p_{3/2}$-спектров в модифицированных Pt тонких пленках $CuBi_2O_4$

Образец	$CuBi_2O_4$	$CuBi_2O_4$/Pt-1	$CuBi_2O_4$/Pt-2	$CuBi_2O_4$/Pt-3
Составляющая (I), эВ	–	931,37	930,03	–
Составляющая (II), эВ	931,40	931,62	931,29	931,17
Составляющая (III), эВ	933,37	933,43	933,06	933,01
Составляющая (IV), эВ	–	–		933,60

Первая компонента $Cu2p_{3/2}$ отвечает состояниям металлической и одновалентной меди. На профиле линии Оже-перехода Cu $L_3M_{45}M_{45}$ данные валентные состояния разрешаются, имея максимумы при 918,74 и 916,87 эВ (рисунок 2.18). Компонента Cu2p = 933,43 эВ отвечает состоянию Cu^{2+} (таблица 2.5). На это указывают shake-up сателлиты, типичные для Cu^{2+}. При увеличении циклов осаждения Pt наблюдается сдвиг энергетического положения компонент II и III в область меньших энергий связи за счет перераспределения зарядов. Возникающая на РФЭ-спектре (рисунок 2.27) компонента спин-дублета с энергией связи 933,60 эВ характерна для кислородсодержащих соединений, в которых атомы меди находятся в состоянии Cu^{2+}. Таким образом, в силу наличия в спектре Cu2p образцов $CuBi_2O_4$ и $CuBi_2O_4$/Pt-1 характерных shake-up сателлитов, которые соответствуют меди в состоянии Cu^{2+} и пиков Cu2p, характерных для состояния меди Cu^{+}/Cu^{0}, можно заключить, что образце $CuBi_2O_4$/Pt-1 медь присутствует в состояниях Cu^{2+} и Cu^{+}/Cu^{0}. На профилях линии Оже-перехода Cu $L_3M_{45}M_{45}$ в случае двух и трех циклов осаждения платины (рисунок 2.18) разрешаются валентное состояние, имея максимум при 917,61 эВ, что отвечает состояниям двухвалентной меди Cu^{2+}. В данном случае атомы Pt, по-видимому, не принимают непосредственного участия в образовании связей с $CuBi_2O_4$, а играют роль катализатора окисления Cu^{+}. «Пассивная» роль ионов Pt^0 в образовании связей косвенно подтверждается результатами исследования Cu2p-терма и Оже-перехода Cu $L_3M_{45}M_{45}$. При увеличении количества циклов нанесения Pt наблюдается изменение формы спектров $Cu2p_{3/2}$, предположительно, в силу протекающих процессов окисления меди.

На рисунке 2.28 приведены рентгеновские фотоэлектронные спектры Bi4f-уровня образцов $CuBi_2O_4$/Pt. Представленные ниже РФЭ-спектры остовного уровня Bi4f характеризуются как слегка асимметричные узкие линии со сложной мультиплетной структурой.



а) $CuBi_2O_4$/Pt-1; б) $CuBi_2O_4$/Pt-2; в) $CuBi_2O_4$/Pt-3

Рисунок 2.28 - Рентгеновские фотоэлектронные спектры остовных уровней Bi4f

При однократном нанесении платины на поверхность тонкой полупроводниковой пленки $CuBi_2O_4$ энергетические положения центров двух основных пиков в спектре Bi4f-уровня соответствовало энергиям связи 158,42 эВ и 163,72 эВ с разницей в 5,30 эВ и было характерно для фотоэлектронной эмиссии из состояний $Bi^{3+}4f_{7/2}$ и $Bi^{3+}4f_{5/2}$. Компонента спин-дублета $Bi^{3+}4f_{7/2}$ была разложена на две составляющие с энергиями связи 158,37 эВ и 158,98 эВ (таблица 2.6).

Таблица 2.6 - Энергетическое положение максимумов компонент $Bi4f_{7/2}$ и $Bi4f_{5/2}$

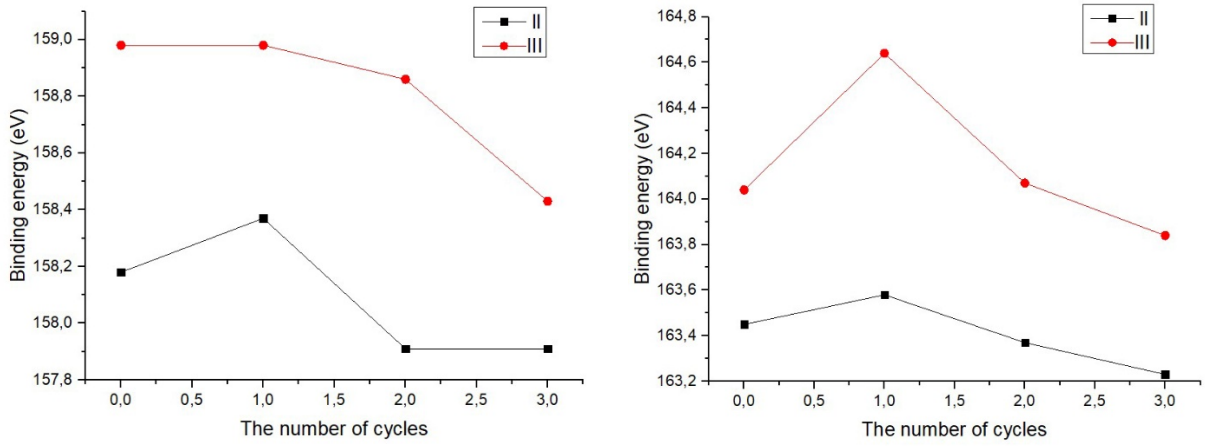
Соединение	$Bi4f_{7/2}$			$Bi4f_{5/2}$		
	I	II	III	I	II	III
$CuBi_2O_4$		158,18	158,98		163,45	164,04
$CuBi_2O_4$/Pt-1		158,37	158,98		163,58	164,64
$CuBi_2O_4$/Pt-2	157,15	157,91	158,86	162.86	163,37	164,07
$CuBi_2O_4$/Pt-3		157,91	158,43		163,23	163,84

Составляющая при 158,37 эВ сдвигается в область больших энергий связи на 0,1-0,2 эВ относительно соответствующей линии для немодифицированного образца $CuBi_2O_4$.

Составляющая $Bi^{3+}4f_{7/2}$ при 158,98 эВ, характерная для низковалентных ионов $Bi^{(3-x)+}$, не претерпевает химического или иного сдвига. Однако стоит отметить, что интенсивность составляющих спин-дублета $Bi^{3+}4f_{7/2}$ в результате однократного легирования увеличивается в более чем 1,5 раза.

Составляющие при 163,58 эВ и 164,64 эВ были получены после разложения компоненты спин-дублета $Bi^{3+}4f_{5/2}$. По сравнению с аналогичными составляющими $Bi^{3+}4f_{5/2}$ для «чистого» $CuBi_2O_4$ отмечается сдвиг линий в область больших энергий связи на 0,13 и 0,60 эВ соответственно в силу перераспределения заряда на атомах Bi.

При двукратном осаждении атомов платины наблюдается сдвиг компонентов спин-дублетов $Bi^{3+}4f_{7/2}$ и $Bi^{3+}4f_{5/2}$ в область низких энергий связи. При двукратном осаждении также регистрируются слабые низкоэнергетические пики при 157,15 эВ и 162,86 эВ, которые характерны для $Bi^{0}4f_{7/2}$ и $Bi^{0}4f_{5/2}$ соответственно (рисунок 2.28). Следовательно, некоторое количество висмута присутствует в металлической форме наряду с состояниями Bi^{3+} и $Bi^{(3-x)+}$. При трехкратном нанесении платины наблюдается сдвиг компонентов спин-дублетов $Bi^{3+}4f_{7/2}$ и $Bi^{3+}4f_{5/2}$ в область низких энергий связи (таблица 2.6).



а б

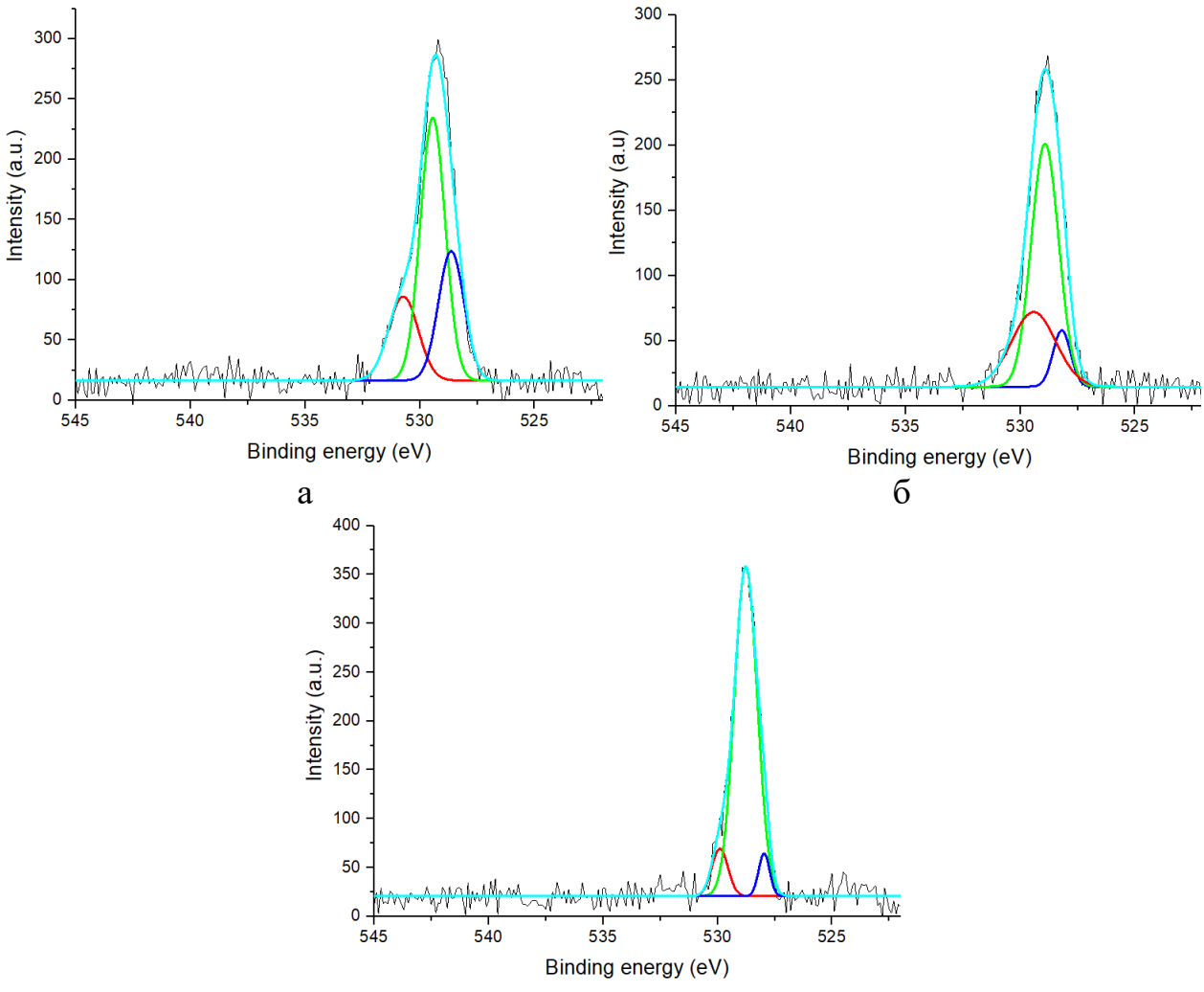
а) $Bi4f_{7/2}$; б) $Bi4f_{5/2}$

Рисунок 2.28 - Энергетическое положение линии РФЭ-спектров $Bi4f_{7/2}$ и $Bi4f_{5/2}$ в зависимости от концентрации платины

Из рисунка 2.29 видно, что в области изменения количества циклов осаждения n=0÷1 наблюдается увеличение энергии II составляющей компоненты спин-дублета $Bi4f_{7/2}$ и неизменность энергетического положения III составляющей компоненты спин-дублета $Bi4f_{7/2}$. Повышение энергии составляющих $Bi4f_{7/2}$ может быть связано с уменьшением электронной плотности на атомах висмута и, соответственно, увеличением концентрации

Bi. При увеличении циклов осаждения до 2 отмечается снижение энергии всех составляющих компоненты $Bi4f_{7/2}$, что обусловлено увеличением электронной плотности на Bi и уменьшением содержания ионов висмута. В интервале n=2÷3 отмечается различное поведение составляющих $Bi4f_{7/2}$: энергетическое положение II составляющей не изменяется, а энергия составляющей III компоненты $Bi4f_{7/2}$ уменьшается.

Спектры O1s представлены несколько асимметричными линиями на рисунке 2.30.



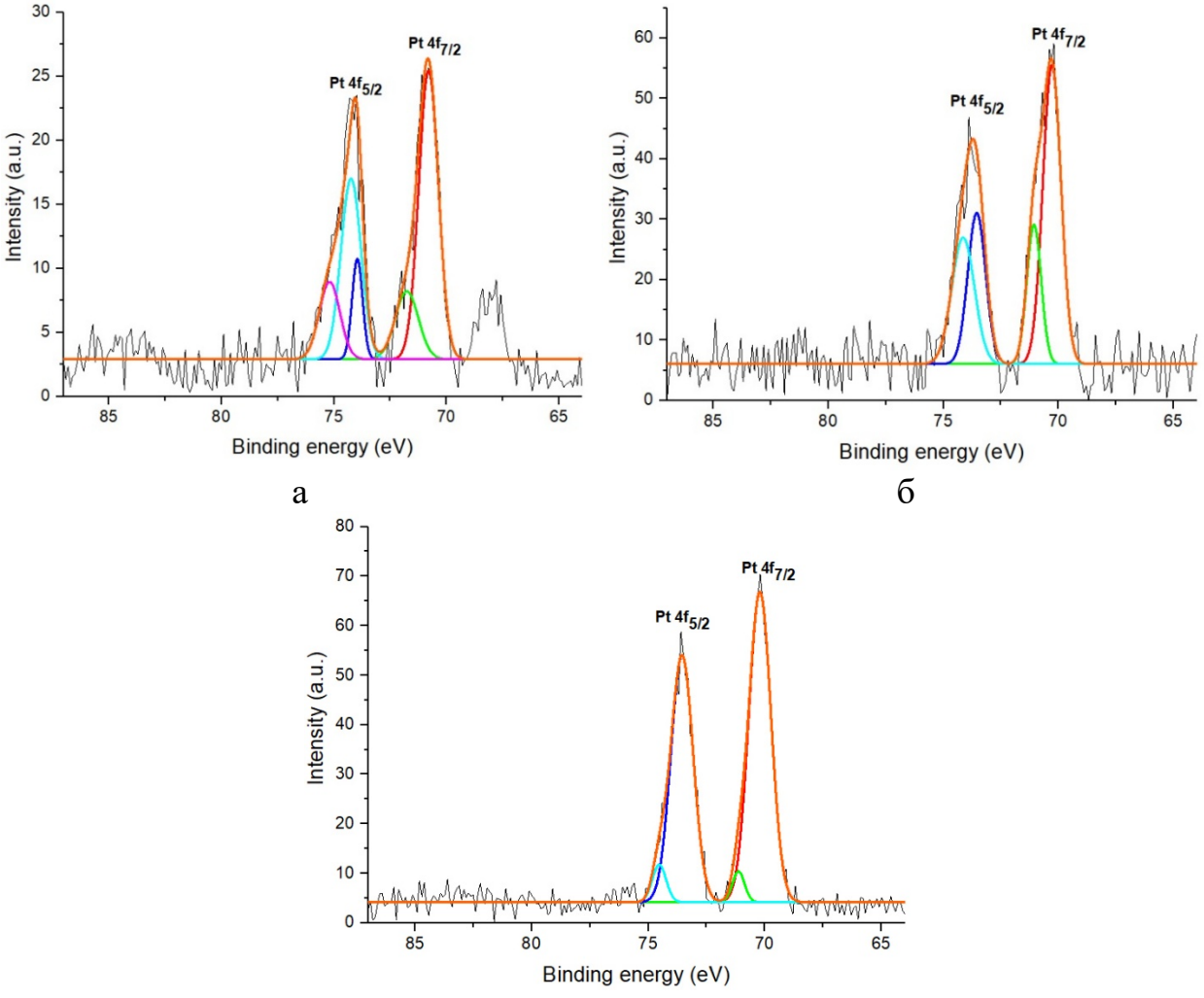
а) $CuBi_2O_4$/Pt-1; б) $CuBi_2O_4$/Pt-2; в) $CuBi_2O_4$/Pt-3

Рисунок 2.30 - Рентгеновские фотоэлектронные спектры остовных уровней O1s

При однократном осаждении Pt наблюдаются линии с энергиями связи 528,63 эВ; 529,43 эВ и 530,72 эВ. Компонента РФЭ-спектра O1s с энергией связи 528,63 эВ и 529,43 эВ соответствуют вкладу кислорода решетки оксида меди (цепочки Cu-O). В спектре O1s наблюдается пик при 530,72 эВ, который характерен для хемосорбированного кислорода, вызванного кислородными

вакансиями, или связям Bi–O [214]. При двукратном осаждении детектируется низкоэнергетическая линия при 529,41 эВ, соответствующая медь-кислородным связям в CuO. Компоненты O1s-спектра с энергиями связи 528,92 эВ и 528,19 эВ обусловлены вкладом кислорода кристаллической решетки Bi-O [215]. Спектр O1s пленок $CuBi_2O_4$ с трехкратным осаждением платины характеризуется двумя составляющими при 527,96 эВ и 529,90 эВ, соответствующими связям в цепочках Cu-O и линией с энергией связи 528,77 эВ, соответствующей связи Bi-O в оксиде Bi_2O_3.

Рентгеновские фотоэлектронные Pt4f-спектры тонких полупроводниковых пленок $CuBi_2O_4$/Pt приведены на рисунке 2.31.



а) $CuBi_2O_4$/Pt-1; б) $CuBi_2O_4$/Pt-2; в) $CuBi_2O_4$/Pt-3

Рисунок 2.31 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры остовных уровней Pt4f

Pt4f-спектр (рисунок 2.31 а) пленок $CuBi_2O_4$/Pt с процессом однократного осаждения металлических наночастиц характеризуется двумя пиками с энергиями связи 70,8 эВ и 74,24 эВ, которые соответствуют фотоэлектронной эмиссии из состояний $Pt4f_{7/2}$ и $Pt4f_{5/2}$ соответственно. Спин-орбитальное

расщепление при 70,8 эВ, соответствующее дублету $Pt4f_{7/2}$, характерно для металлической Pt^0.

Плечевой пик при 71,47 эВ принадлежит спин-дублетной компоненте $Pt^04f_{7/2}$. Кроме того, спектр остовного уровня Pt4f показывает интенсивный пик с энергией связи 74,14 эВ и два плечевых пика при 73,96 эВ и 75,20 эВ для компоненты спин-дублета $Pt^04f_{5/2}$. По результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии пленок $CuBi_2O_4$/2Pt и $CuBi_2O_4$/3Pt на Pt-спектрах (рисунок 2.31) выделяются компоненты спин-дублетов $Pt4f_{7/2}$ и $Pt4f_{5/2}$. Все индивидуальные составляющие спин-дублетов соответствуют металлической Pt^0. В таблице 2.7 представлены результаты количественного анализа РФЭ спектров остовных уровней $Pt4f_{7/2}$ и $Pt4f_{5/2}$.

Таблица 2.7 - Энергетическое положение максимумов компонент $Pt4f_{7/2}$ и $Pt4f_{5/2}$

	$CuBi_2O_4$/Pt-1	$CuBi_2O_4$/Pt-2	$CuBi_2O_4$/Pt-3
$Pt4f_{7/2}$	70,80 эВ 71,47 эВ	70,28 эВ 71,07 эВ	70,21 эВ 71,13 эВ
$Pt4f_{5/2}$	73,96 эВ 74,24 эВ 75,20 эВ	73,55 эВ 74,14 эВ	73,55 эВ 74,53 эВ

Химическое состояние платины дополнительно изучали путем определения Оже-параметра Вагнера α′[211]. Оже-параметр Вагнера для уровня Pt4f представлял собой сумму энергии связи остовной линии $Pt4f_{7/2}$ и кинетической энергии Оже-линии $N_4N_{67}N_{67}$. Рассчитанные по данным РФЭС величины Оже-параметра представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Оже-параметр Вагнера для Pt^04f

Соединение	$Pt4f_{7/2}$, eV	$N_4N_{67}N_{67}$, eV	α′	α′ Pt^04f
$CuBi_2O_4$/Pt-1	70,80	168,00	238,80	240,80
$CuBi_2O_4$/Pt-2	70,28	170,01	240,29	
$CuBi_2O_4$/Pt-3	70,21	169,99	240,20	

Таким образом, в результате анализа РФЭ-спектров пленок $CuBi_2O_4$/Pt можно сделать заключение, что атомы Pt находятся в нуль-валентном состоянии в виде комплексов Pt^0 или металлических кластеров и не принимают непосредственного участия в образовании химических связей с матрицей $CuBi_2O_4$, а играют роль катализатора окисления Cu^+.

Выводы по разделу 2

Разработанная технология получения тонких пленок $CuBi_2O_4$ методом потенциостатического электроосаждения позволяет формировать пленки с контролируемым составом, толщиной и улучшенной адгезией. Электроосаждение обеспечивает равномерное распределение покрытия,

экономичность процесса и возможность регулирования толщины пленок за счет изменения параметров осаждения.

Оптимальные параметры электроосаждения были определены экспериментально: потенциал осаждения составил -0,5 В, время осаждения – 300 секунд, температура термической обработки – 600°С, а ее продолжительность – 120 минут. Модифицирование пленок $CuBi_2O_4$ серебром проводили путем введения в состав раствора для электроосаждения нитрата серебра в различных концентрациях. Модифицирование поверхности пленок $CuBi_2O_4$ частицами платины осуществлялось методом погружения в раствор H_2PtCl_6 с последующей термической обработкой.

Исследование элементного состава, проведенные методом энергодисперсионного анализа, подтвердили соответствие пленок формульному соотношению $CuBi_2O_4$ с отклонением не более 1 ат. %. При этом, в модифицированных пленках $CuBi_2O_4$(Ag) введение серебра способствовало уменьшению дисперсности конгломератов пленки, но состав матрицы сохранял свое формульное соотношение. Также энергодисперсионный анализ подтвердил наличие платины в образцах $CuBi_2O_4$/Pt и возрастание ее содержания с увеличением числа циклов нанесения. SEM-анализ показал появление иглоподобных образований на поверхности, количество которых увеличивалось с каждым последующим циклом осаждения платины.

Результаты рамановской спектроскопии подтвердили, что во всех исследуемых образцах основным структурным компонентом является соединение $CuBi_2O_4$ с поликристаллической структурой. Введение серебра и платины не оказывает критического влияния на основную матрицу материала, однако приводит к появлению дополнительных пиков, связанных с соответствующими соединениями (Ag_2O и Pt-N).

Применение рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволило детально изучить химическое состояние и электронную структуру тонких пленок $CuBi_2O_4$ и их модифицированных аналогов с серебром и платиной, а также выявить особенности химического взаимодействия на границе раздела фаз.

Проведенный анализ методом РФЭС подтвердил, что химический состав и электронное состояние элементов в тонких пленках $CuBi_2O_4$ обусловлены сложными межатомными взаимодействиями. Обнаружено, что медь присутствует в различных степенях окисления, включая Cu^0, Cu^+ и Cu^{2+}, что может быть связано с поверхностными эффектами и структурными дефектами. Висмут преимущественно находится в состоянии Bi^{3+}. Кислородные компоненты спектров указывают на наличие как решеточных, так и поверхностных оксидных соединений.

В результате исследования химического состояния элементов в тонких пленках $CuBi_2O_4$, модифицированных серебром, установлено, что введение Ag приводит к значительным изменениям в электронной структуре материала. Ионы серебра встраиваются в кристаллическую решетку $CuBi_2O_4$

преимущественно в одновалентном состоянии, замещая ионы Bi^{3+}, что сопровождается образованием анионных вакансий. Это приводит к сдвигу энергий связи внутренних электронных оболочек атомов меди и висмута, а также изменению распределения электронной плотности. Формирование оксидных фаз Ag_2O в приповерхностном слое дополнительно подтверждает активное взаимодействие серебра с кислородом.

Проведенное исследование тонких пленках $CuBi_2O_4$/Pt методом РФЭС и SEM показало, что атомы Pt сохраняются в нуль-валентном состоянии, образуя металлические кластеры, и выполняют катализирующую функцию в процессах окисления Cu^+.

Таким образом результаты исследования структуры тонких пленок $CuBi_2O_4$, $CuBi_2O_4$(Ag) и $CuBi_2O_4$/Pt подтверждают сложный химический состав пленок и их перспективность в качестве функциональных материалов с эффективным переносом заряда. Подтверждена возможность малозатратной технологии получения и модификации пленок $CuBi_2O_4$ благородными металлами, что расширяет возможности их применения в каталитических и фотоэлектрохимических системах. Полученные данные могут быть также использованы для оптимизации свойств пленок $CuBi_2O_4$ и их применения в оптоэлектронике, электрохимических и сенсорных устройствах.

3 ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК $CuBi_2O_4$, $CuBi_2O_4$(Ag), $CuBi_2O_4$/Pt

В данной главе представлены результаты фотоэлектрохимических исследований тонких полупроводниковых пленок сложнооксидной системы медь-висмут ($CuBi_2O_4$, $CuBi_2O_4$(Ag), $CuBi_2O_4$/Pt) с использованием метода измерения фотопроводимости в фотоэлектрохимических ячейках (PEC). Рассмотрено влияние вводимых примесей на значения фототока и квантовой эффективности в тонких пленках $CuBi_2O_4$, $CuBi_2O_4$(Ag), $CuBi_2O_4$/Pt.

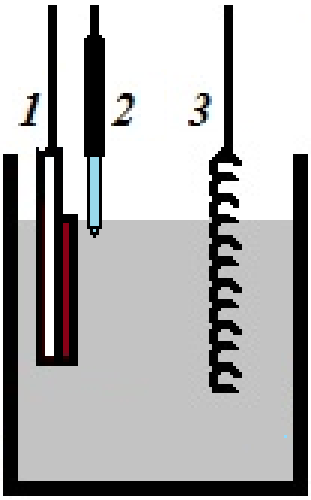
3.1 Фотоэлектрохимические свойства тонких пленок $CuBi_2O_4$

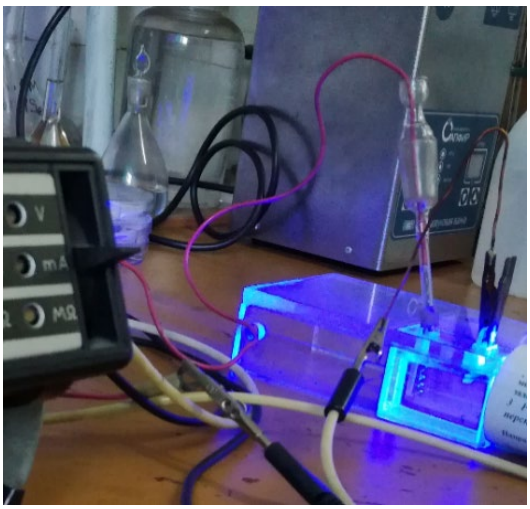
Для определения фотоэлектрохимических характеристик, таких как значение темнового тока, тока при освещении, фототока, квантовой эффективности при постоянной температуре использовали фотоэлектрохимические методы анализа в условиях модулированного освещения.

Важным фактором при проведении фотоэлектрохимических исследований является выбор электролита, поскольку процесс переноса заряда в результате направленного движения ионов зависит непосредственно от его состава. Наиболее востребованы водные растворы солей, обладающие низкой вязкостью и высокой электропроводностью. Кроме того, важным моментом при выборе электролита является наличие устойчивых к окислению анионов (подходят перхлораты и нитраты) и катионов (щелочные и щелочноземельные металлы, аммоний). По этой причине большая часть измерений проводится в ацетатных фосфатных и боратных буферных растворах, а также в растворах хлоридов калия, натрия, лития. Однако для органических соединений, нерастворимых в воде, более подходящими являются неводные спирты, органические/неорганические кислоты, аммиаки ацетонитрилы, тетрагидрофураны - протонные и апротонные растворители [175].

Для проведения фотоэлектрохимических исследований (PEC) образцы помещали в кварцевую кювету объемом 50 мл с Pt вспомогательным электродом (рисунок 3.1). Использовали растворы 0,1M Na_2SO_4 и 0,1M NaOH при комнатной температуре. Для определения фоточувствительности образцов эксперимент проводили при модулированном освещении частотой 0,2 Гц (light on/light off) при освещении со стороны раствора. В качестве источника излучения использовали калиброванный светодиод (Bridgelux) с длиной волны 465 нм. Применяли плавную развертку потенциала (пилообразное напряжение) со скоростью 20 мВ/с.

Исследования проводили с использованием потенциостатов Elins P-45 (Россия) и GillAC (ACM Instruments, Англия).



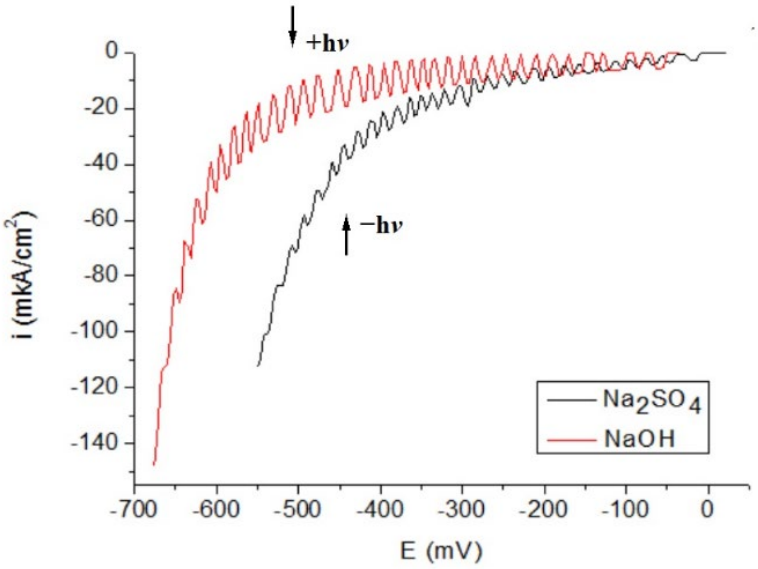


1 –фотоэлектрод
2 - Ag/AgCl (н. KCl)
3 – Pt-спираль

а) схематическое изображение; б) фотография установки для исследования фотоэлектрохимических параметров

Рисунок 3.1 – Фотоэлектрохимическая ячейка для определения фоточувствительности тонких пленок

На рисунке 3.2 показаны фотополяризационные кривые пленочных $CuBi_2O_4$/FTO электродов. Показана зависимость фиксируемого тока от подаваемого потенциала при модулированном освещении. При построении зависимости ток/потенциал учитывали площадь рабочей поверхности образца.



а) 0,1M Na_2SO_4; б) 0,1M NaOH

Рисунок 3.2– Фотополяризационные кривые пленочных $CuBi_2O_4$ электродов в различных электролитах

Верхняя огибающая зависимости плотности тока от прилагаемого потенциала соответствует темновому току (i_m), нижняя огибающая - току при освещении ($i_{св}$). Исходя из приведенных данных следует, что при смене освещения происходит резкий скачок значений плотности тока, что свидетельствует о быстром фотоотклике образцов. Стоит также отметить, что при регистрации значений тока при потенциалах от 0 до ~ -400 мВ в электролите NaOH, значения темнового тока (i_m) близки к нулю. Это указывает на низкую степень фотодеградации пленок. Тогда как в случае раствора Na_2SO_4 величина темнового тока i_m начинает значительно увеличиваться в процессе развертки потенциала практически с нулевого значения.

Увеличение значений фототока и последующий спад в процессе развертки потенциала связаны обусловлены динамикой переноса зарядов, поверхностной рекомбинацией носителей и изменением электродных состояний в процессе фотоэлектрохимической реакции.

Расчет значений фототока производился по формуле 3.1

$$\boldsymbol{i_ф = i_{св} - i_m} \qquad (3.1)$$

где $\boldsymbol{i_ф}$ – плотность фототока, мкА/см^2; $\boldsymbol{i_{св}}$ – плотность тока при освещении, мкА/см^2; $\boldsymbol{i_m}$ – плотность темнового тока, мкА/см^2.

В таблице 3.1 приведены данные расчета максимального фототока для образцов $CuBi_2O_4$ в электролитах 0,1M Na_2SO_4 и 0,1M NaOH, которые достигаются при потенциалах ~ -500 мВ и ~ -400 мВ соответственно.

Таблица 3.1. Данные расчета фототока образцов $CuBi_2O_4$

	0,1M Na_2SO_4	0,1M NaOH
$i_ф$, мкА/см^2	8,970±0,045	16,730±0,084

Сопоставление значений фототоков свидетельствует о том, что фотоэлектрохимическая активность пленок, зафиксированная в растворе 0,1M NaOH значительно выше, чем в 0,1M Na_2SO_4. Это может быть связано с тем, что в щелочных средах (NaOH) pH значительно выше, что способствует пассивации дефектов на поверхности тонкой пленки, снижению скорости рекомбинации носителей заряда и увеличению фотоэлектрохимической эффективности [216].

Известно, что из положения фотополяризационной кривой возможно определить тип проводимости полупроводника. Регистрируемые значения плотности тока лежат в отрицательной области (катодный ток), что с учетом поправки на электрод сравнения свидетельствует о p-типе проводимости.

Для образцов также были рассчитаны значения квантовой эффективности по формуле 3.2 [217] и занесены в таблицу таблицу 3.2.

$$Y = \frac{i_ф \cdot \left(E^0_{H_2O/H_2,O_2} - |E_{изм} - E_{стац}|\right)}{I_{св}} \cdot 100\%, \quad (3.2)$$

где Y – квантовая эффективность, %; $i_ф$ – плотность фототока, мкА/см^2; $E^0_{H_2O/H_2,O_2}$ – стандартный потенциал разложения воды (1,23 В отн. с.в.э.); $E_{изм}$ – измеренный потенциал, В; $E_{стац}$ – стационарный потенциал, В; $I_{св}$ – мощность источника излучения, мВт/см^2.

Таблица 3.2 Расчетные значения квантовой эффективности образцов $CuBi_2O_4$

	0,1M Na_2SO_4	0,1M NaOH
Y, %	1,050±0,005	1,960±0,009

Из таблицы следует, что для полученных образцов $CuBi_2O_4$ электродов расчетные значения квантовой эффективности составили 1,050%±0,005 (электролит 0,1M Na_2SO_4) и 1,960%±0,009 (электролит 0,1M NaOH).

Таким образом, проведенные фотоэлектрохимические исследования подтвердили наличие устойчивого фототклика и ненулевые значения квантовой эффективности, что предполагает возможность дальнейшего использования полученных образцов в фотоэлектрохимических ячейках регенеративного типа.

3.2 Фотоэлектрохимические свойства тонких пленок $CuBi_2O_4$(Ag)

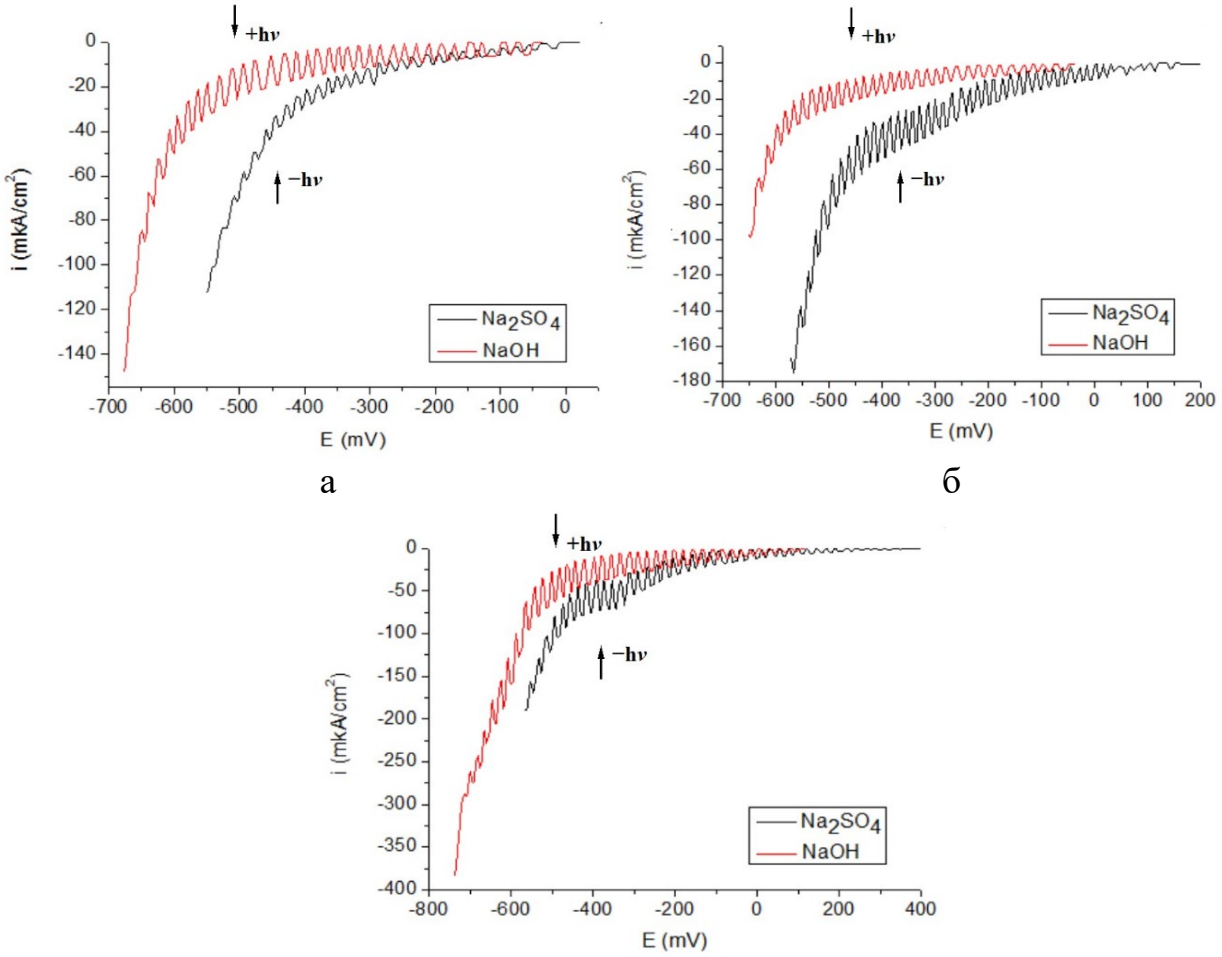
Введение атомов серебра в матрицу получаемой тонкой пленки преследовало 2 основные цели – увеличение фотоэлектрохимической активности и коррозионной стойкости.

Условия проведения эксперимента были идентичны условиям, описанным в разделе 3.1. Это позволило провести объективный анализ целесообразности модифицирования структуры.

Зависимость тока от потенциала для образцов тонких пленок с различным содержанием серебра представлены на рисунке 3.3.

При сравнении зависимостей фотополяризационных кривых $CuBi_2O_4$ электродов (рисунок 3.3) наблюдается рост значений фиксированного фототока с увеличением концентрации ионов серебра. При этом для всех образцов более высокие значения фотока фиксируются в электролите 0,1M NaOH, при использовании которого рост темнового тока минимален.

В свою очередь при использовании Na_2SO_4 наблюдается значительный рост темнового тока i_m, что может указывать на наличие окислительных процессов.



а б

в

а) $CuBi_2O_4$; б) $CuBi_2O_4$(Ag)-0,024; в) $CuBi_2O_4$(Ag)-0,060

Рисунок 3.3 – Фотополяризационные кривые $CuBi_2O_4$ электродов в различных электролитах

Расчет значений фототока ($i_ф$) и квантовой эффективности (Y) для исследованных электролитов был произведен по формулам 3.1 и 3.2. Полученные данные приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Численные значения фототока ($i_ф$) и квантовой эффективности (Y) фотоэлектродов $CuBi_2O_4$

	Плотность фототока, $i_ф$, мкА/см^2		Квантовая эффективность, Y, %	
	0,1M Na_2SO_4	0,1M NaOH	0,1M Na_2SO_4	0,1M NaOH
$CuBi_2O_4$	8,970±0,045	16,730±0,084	1,050±0,005	1,960±0,009
$CuBi_2O_4$(Ag)-0,024	18,580±0,093	26,170±0,131	2,100±0,011	2,260±0,011
$CuBi_2O_4$(Ag)-0,060	37,740±0,189	42,230±0,211	4,410±0,022	4,940±0,025

Численные значения фототока и квантовой эффективности, представленные в таблице 3.3, позволяют провести сравнительный анализ и оценить целесообразность введения серебра в состав исходных пленок.

Наблюдается стабильное увеличение значений квантовой эффективности для обоих растворов с увеличением концентрации вводимого серебра: с 1,96 % до 2,10 % и 4,94 % для раствора NaOH и с 1,05% до 2,26% и 4,41% для раствора Na_2SO_4 (C_{Ag} $2{,}4\cdot10^{-5}$ М и $6\cdot10^{-5}$ М соответственно). Это связано с повышениемю концентрации дырок за счет введения примеси серебра [105].

Таким образом, показано, что разработанная методика введения атомов серебра в исходный раствор для получения пленок $CuBi_2O_4$, позволяет достигнуть четырехкратного увеличения значений квантовой эффективности по сравнению с немодифицированными образцами.

3.3 Фотоэлектрохимические свойства тонких пленок $CuBi_2O_4$/Pt

Как и в случае модифицирования исходных пленок серебром ($CuBi_2O_4$(Ag)), основной целью модифицирования поверхности наночастицами платины было увеличение фотоэлектрохимических показателей (фототок, квантовая эффективность).

Для изучения фотоэлектрохимических свойств пленок $CuBi_2O_4$, модифицированных наночастицами Pt, были получены зависимости фототока от электродного потенциала при монохроматическом освещении светом с длиной волны 465 нм в растворе 0,1М NaOH. Таким образом, условия проведения эксперимента были идентичны условиям, описанным в разделе 3.1.

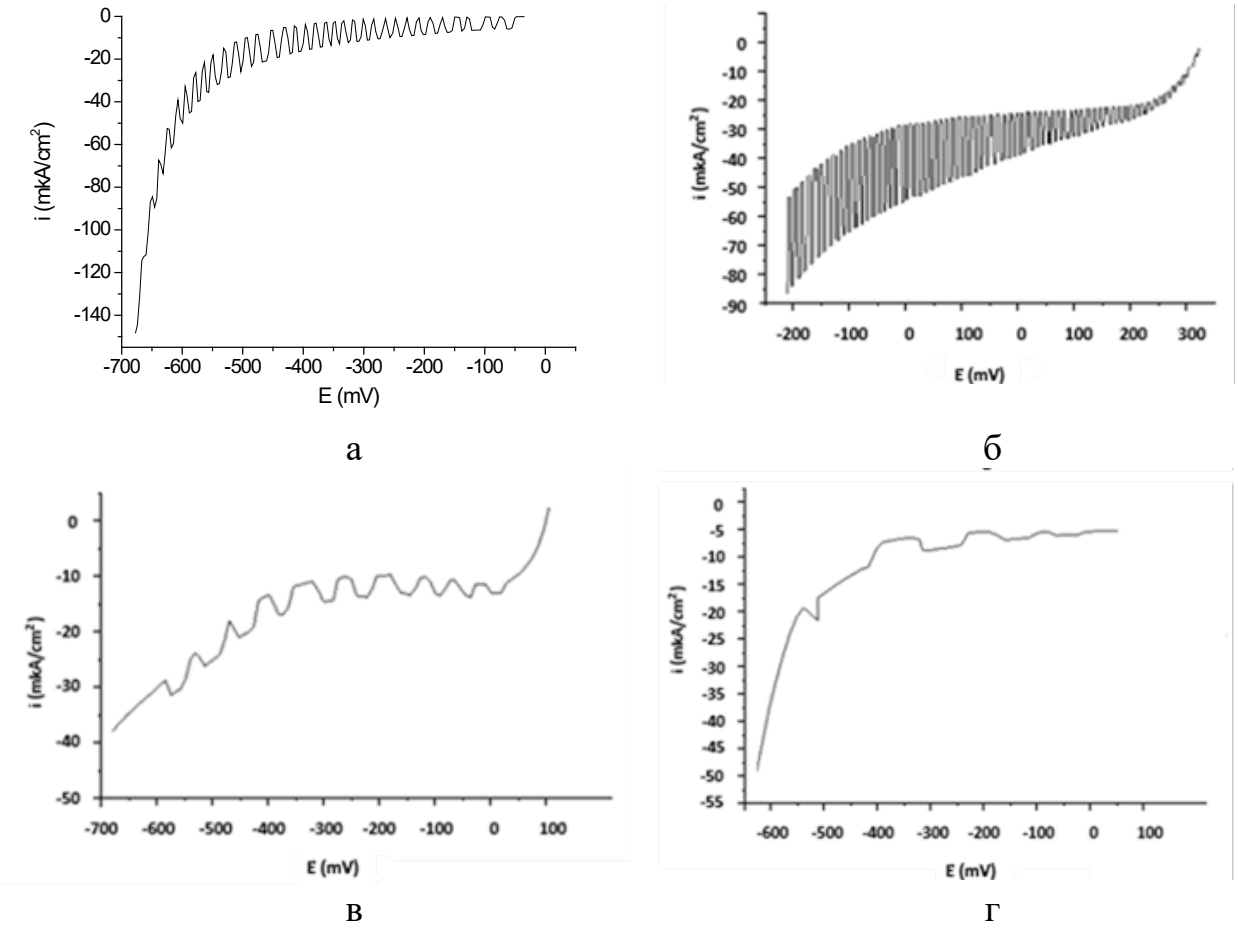
Полученные зависимости представлены на рисунке 3.4. В указанном растворе для всех исследуемых пленок наблюдается протекание катодного фототока.

При сопоставлении фотополяризационных кривых полученных зависимостей фототока от электродного потенциала (рисунок 3.4) наблюдается значительное влияние количества циклов нанесения платины как на величину фототока, так и на значение темнового тока: при исследовании фотосвойств пленок $CuBi_2O_4$/Pt-1 было зафиксировано максимальное значение фототока ~ 28 мкА/см^2 (рисунок 3.4б), . При увеличении количества циклов нанесения платины до 2х, величина фототока резко снижается (рисунок 3.4в). Трехкратное модифицирование поверхности пленки платиной, в свою очередь, приводит к небольшому увеличению значения фототока (относительно $CuBi_2O_4$/Pt-2), но пленка быстро подвергается фотодеградации (рисунок 3.4 г). Кроме того, при увеличении циклов модифицирования нарушается зигзагообразная форма графической зависимости плотность тока/потенциал при модулированном освещении.

Значения потенциала начала фототока для немодифицированных электродов составляет порядка 0 мВ. Увеличение катодной поляризации приводит к плавному возрастанию величины фототоков и последующему достижению максимального значения фотока.

Нанесение наночастиц Pt на поверхность $CuBi_2O_4$ приводит к значительному смещению потенциала начала катодного фототока - на + 200–300 мВ по сравнению с немодифицированными электродами. Величина

фототока также плавно возрастает, как и в случае $CuBi_2O_4$-электрода. Важно отметить, что в образцах $CuBi_2O_4$/Pt-1 наблюдается увеличение стабильности и скорости фотоотклика. Наблюдаемые изменения свидетельствуют о снижении перенапряжения процесса переноса фотоэлектронов из пленки в раствор электролита и о локализации данного процесса на наночастицах Pt.



а) $CuBi_2O_4$; б) $CuBi_2O_4$/Pt-1; в) $CuBi_2O_4$/Pt-2; г) $CuBi_2O_4$/Pt-3

Рисунок 3.4 – Фотополяризационные кривые пленок $CuBi_2O_4$ до и после нанесения наночастиц Pt

Расчетные значения квантовой эффективности для модифицированных $CuBi_2O_4$/Pt получены по формулам 3.1 и 3.2 и представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 Данные расчета квантовой эффективности образцов $CuBi_2O_4$

	$i_ф$, мкА/см^2	Y, %
$CuBi_2O_4$	16,730±0,084	1,960±0,009
$CuBi_2O_4$/Pt-1	28,110±0,132	3,350±0,016
$CuBi_2O_4$/Pt-2	4,390±0,022	0,510±0,003
$CuBi_2O_4$/Pt-3	4,610±0,023	0,540±0,003

Хотя для образцов $CuBi_2O_4$/Pt-2 и $CuBi_2O_4$/Pt-3 также осуществлялся расчет значений эффективности, необходимо учитывать нестабильность значений фототока.

Таким образом, результаты исследований показывают, что однократное нанесение наночастиц платины дает увеличение значений фототока и квантовой эффективности в 1,7 раз по сравнению с пленками $CuBi_2O_4$. Дальнейшее нанесение наночастиц платины представляется нецелесообразным для фотоэлектрохимических систем регенеративного типа по причине быстрой фотодеградации пленок $CuBi_2O_4$/Pt-2 и $CuBi_2O_4$/Pt-3.

Выводы по разделу 3

В ходе проведенных фотоэлектрохимических исследований тонких полупроводниковых пленок $CuBi_2O_4$, $CuBi_2O_4$(Ag) и $CuBi_2O_4$/Pt были определены их основные фотоэлектрохимические характеристики, включая фототок, квантовую эффективность и стабильность в различных электролитах.

Пленки $CuBi_2O_4$ характеризуются стабильным фототоком и катодным фотоотклико́м. Наиболее высокие значения фототока (16,73 мкА/см^2) и квантовой эффективности (1,96%) достигнуты в щелочном растворе NaOH. В среде Na_2SO_4 наблюдается увеличение темнового тока, что может быть связано с окислительными процессами на поверхности пленки.

Добавление ионов серебра в структуру пленки приводит к значительному увеличению фототока и квантовой эффективности. При концентрации серебра $6 \cdot 10^{-5}$ М достигается четырехкратное увеличение квантовой эффективности (до 4,94%) по сравнению с немодифицированными пленками. Это связано с тем, что введение серебра способствует повышению концентрации дырок и снижению рекомбинации носителей заряда, что соответственно улучшает фотоэлектрохимическую эффективность.

В результате модификации пленок наночастицами платины однократное нанесение ($CuBi_2O_4$/Pt-1) увеличивает фототок и квантовую эффективность в 1,7 раза (до 3,35%). Дальнейшее увеличение количества циклов нанесения Pt приводит к снижению фототока и нарушению формы фотополяризационных кривых. Подбор оптимального соотношения содержания Pt позволяет снизить перенапряжение процесса переноса фотоэлектронов и увеличить скорость фотоотклика.

Таким образом, проведенные исследования подтверждают, что модификация $CuBi_2O_4$ путем введения серебра или нанесения на поверхность наночастиц платины позволяет улучшить фотоэлектрохимические характеристики пленок. Введение серебра оказалось наиболее эффективным способом увеличения квантовой эффективности исходных пленок $CuBi_2O_4$. На основе полученных результатов сделан вывод о высоком потенциале использования таких пленок в фотоэлектрохимических ячейках регенеративного типа.

4 ПРИМЕНЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК $CuBi_2O_4$, $CuBi_2O_4$(Ag), $CuBi_2O_4$/Pt В ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

В данной главе представлены результаты исследований возможности применения тонких полупроводниковых пленок сложнооксидной системы медь-висмут ($CuBi_2O_4$, $CuBi_2O_4$(Ag), $CuBi_2O_4$/Pt) в качестве электродов в фотоэлектрохимических ячейках получения водорода (фотокаталитические системы). Рассмотрено влияние вводимых примесей на объем выделяемого водорода.

4.1 Фотоэлектрохимическая ячейка для исследования процессов выделения водорода

Значительная часть исследований соединения $CuBi_2O_4$ посвящена возможности использования тонкопленочных электродов на его основе в устройствах разложения воды и преобразования солнечной энергии. Этому способствует наличие устойчивого фотоотклика и высокие значения фототока.

При фоторазложении воды в фотоэлектрохимической ячейке под действием квантов света происходит генерация электронно-дырочных пар, что приводит к окислительно-восстановительным реакциям на электродах и разложению воды на кислород и водород (рисунок 4.1) [218]:

$$2H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad (4.1)$$

$$2H_2O + 4\,h^+ \rightarrow 4H^+ + O_2 \quad (4.2)$$

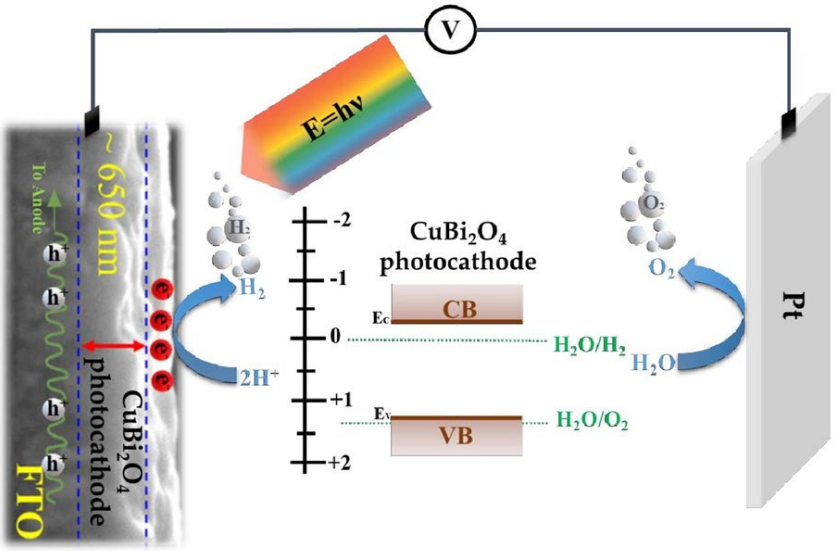
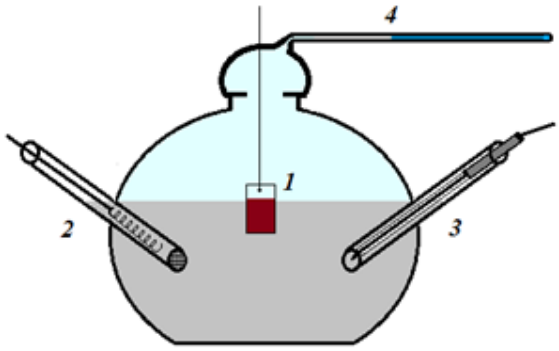


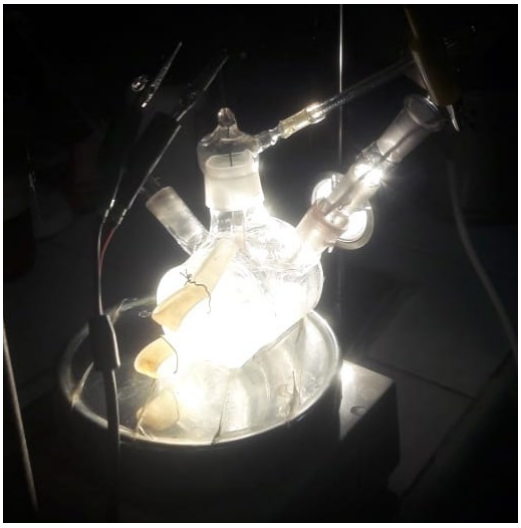
Рисунок 4.1 Схема фотоэлектрохимической ячейки для расщепления воды [219]

Для оценки возможности использования полученных пленок в качестве фотоэлектродов в системах фотоэлектрохимического разложения воды была собрана герметичная фотоэлектрохимическая ячейка с разделенными стеклянным фильтром анодным и катодным пространством, отводной трубкой и емкостью для сбора водорода. Для фиксации объема выделяемого водорода, конструкция ячейки включала градуированную стеклянную пипетку. Освещение рабочего электрода осуществляли через плоское кварцевое окно галогенной лампой (мощность освещения 80 мВт/см^2). Температуру внутри системы поддерживали термостатом в значении 22 ± 1 ºС посредством циркулирования дистиллированной воды в термостатируемой рубашке ячейки. Схематический рисунок ячейки (вид со стороны лампы) и фотография, сделанная в процессе эксперимента показаны на рисунке 4.2.

Фотокаталитический процесс проводили в течение 900 с при потенциалах от -0,4 В до -1,0 В. Контроль параметров процесса осуществлялся потенциостатом-гальваностатом Gill AC (ACM Instruments) с регистрацией зависимости плотности фототока от времени при постоянном значении потенциала.



1 – $CuBi_2O_4$ - фотоэлектрод;
2 - Pt-спираль, отделена стеклянным фильтром;
3 – Ag/AgCl (нас. KCl);
4 – градуированная пипетка



а) схематическое изображение; б) аотография ячейки в процессе исследования

Рисунок 4.2 – Фотоэлектрохимическая ячейка для исследования процессов выделения водорода

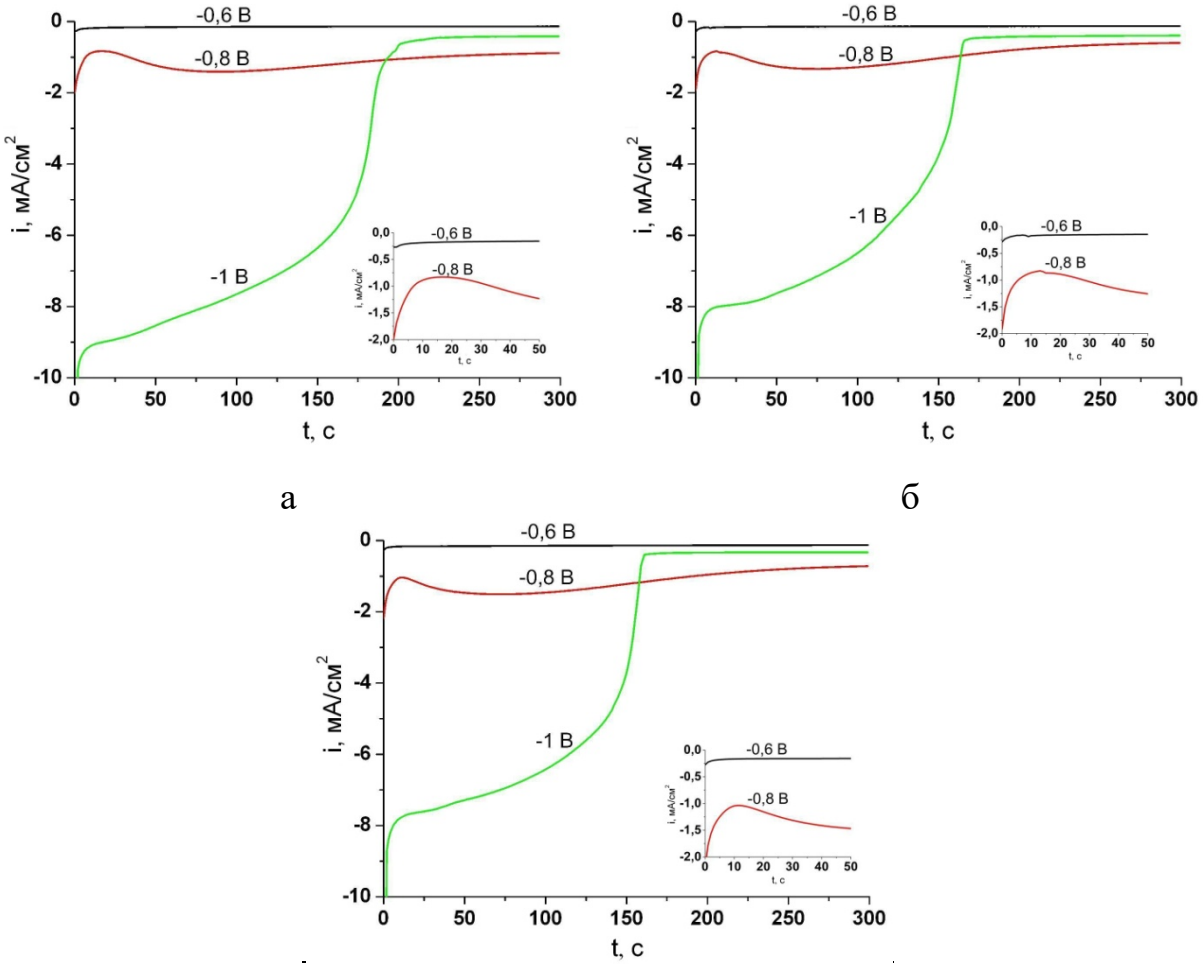
Расчет количества водорода, выделенного при фотокаталитическом процессе, проводили по формуле, являющейся следствием из закона электролиза Фарадея:

$$V = \frac{V_e \cdot I \cdot t}{F} \qquad (4.3)$$

где V – объем выделившегося водорода, л; V_e – молярный объем газа, л/моль, (при н.у. V_e=22,4 л/моль); I – фототок, А; t – время работы, с; F – число Фарадея, показывающее заряд, необходимый для выделения одного моля газа (F=96485 Кл/моль).

4.2 Использование фотокатодов $CuBi_2O_4$ и $CuBi_2O_4$(Ag) для фотоэлектрохимического разложения воды

Изменение плотности тока с течением времени в зависимости от прилагаемого потенциала для $CuBi_2O_4$ и $CuBi_2O_4$(Ag) электродов показаны на рисунке 4.3. Погрешность измерения плотности тока определялась разбросом значений от образца к образцу и не превышала 2,3 %.



а) C_{Ag}= 0; б) C_{Ag}=2,4*10^{-5}М; в) C_{Ag}=6*10^{-5}М

Рисунок 4.3 – Влияние приложенного потенциала на величину фототока для $CuBi_2O_4$ и $CuBi_2O_4$(Ag) электродов

Изменение прилагаемого потенциала на 0,2 В от -0,6 В до -0,8 В вызывает значительные изменение значений плотности фототока на первых секундах процесса на ~ 0,5-1,5 мА/см^2. В отличие от процесса при -0,6 В, для фототока

при -0,8 В характерно незначительное падение и дальнейшая стабилизация значений в промежутке измерений 5-50 с (рисунок 4.3).

Важно отметить, что для образцов электродов $CuBi_2O_4$ (рисунок 4.3 а) при потенциале до -1 В наблюдается существенное увеличение значений плотности фототока, происходящее за первые 200 с фотокаталитического процесса. Затем величина плотности фототока выходит на плато. Начальные значения плотности фототока составляют ~ 10 мА/см^2, но уже в первые 10 с наблюдается их резкое снижение. После значительного падения в течение 200 с фототок стабилизируется и составляет ~0,75 мА/см^2 до конца измерений. Для образцов, исследуемых при -1,0 В характерно потемнение и частичное разрушение, что свидетельствует об интенсификации протекания процессов фотокоррозии с образованием оксидов меди.

При исследовании образцов $CuBi_2O_4$(Ag) (рисунок 4.3 б-в) наблюдается аналогичная образцам $CuBi_2O_4$ реакция на изменение прилагаемого потенциала с той разницей, что при -1,0 В падение значений плотности фототока более интенсивно, а стабилизация значений фототока наблюдается уже после 160 с. В связи с этим дальнейшие исследования фототока и возможности выделения водорода проводили при потенциалах -0,8 В.

По полученным данным с использованием формулы 4.3 были расчитаны объемы водорода, выделенного при фотоэлектролизе воды, для образцов $CuBi_2O_4$ и $CuBi_2O_4$(Ag) при потенциале -0,8 В из учета времени 300 с и площади активной поверхности 1 см^2 и из учета времени 60 мин при площади активной поверхности 1 дм^2. Данные представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 Результаты расчета количества выделяемого водорода для образцов фотокатодов $CuBi_2O_4$ и $CuBi_2O_4$(Ag)

	Заряд за 300 с, Q, Кл	Объем H_2 за 300 с, V, мл/см^2	Объем H_2, V, л·ч/дм^2
$CuBi_2O_4$	3,050±0,067	0,350±0,007	0,420±0,009
$CuBi_2O_4$(Ag)-0,024	3,140±0,072	0,360±0,008	0,430±0,010
$CuBi_2O_4$(Ag)-0,060	3,270±0,069	0,380±0,008	0,450±0,009

На рисунке 4.4 представлена диаграмма, иллюстрирующая количество выделяемого водорода при фотокаталитическом процессе с использованием $CuBi_2O_4$ и $CuBi_2O_4$(Ag) электродов.

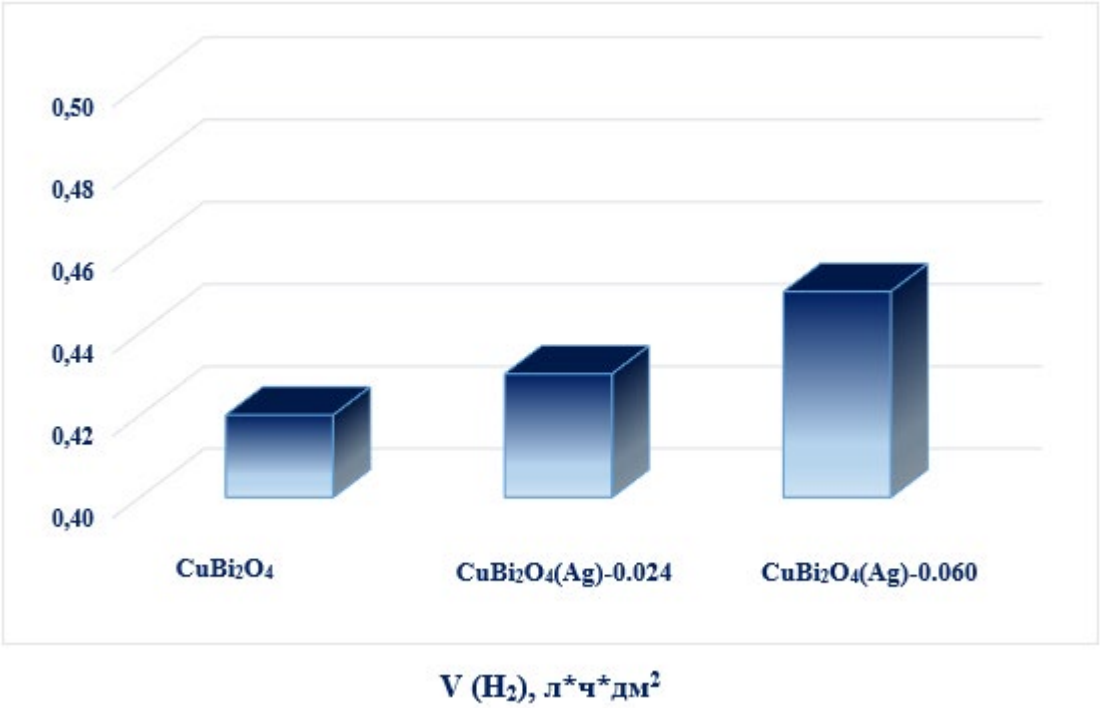


Рисунок 4.4 - Количество выделяемого водорода при фотокаталитическом процессе с использованием $CuBi_2O_4$ и $CuBi_2O_4$(Ag) электродов

Из результатов проведенных исследований и расчетов (таблица 4.2, рисунок 4.4) следует, что введение серебра в малых концентрациях в матрицу пленок $CuBi_2O_4$ приводит к незначительному усилению фотокаталитической активности. Однако, это приводит к заметному увеличению количества выделяемого водорода на ~ 7%.

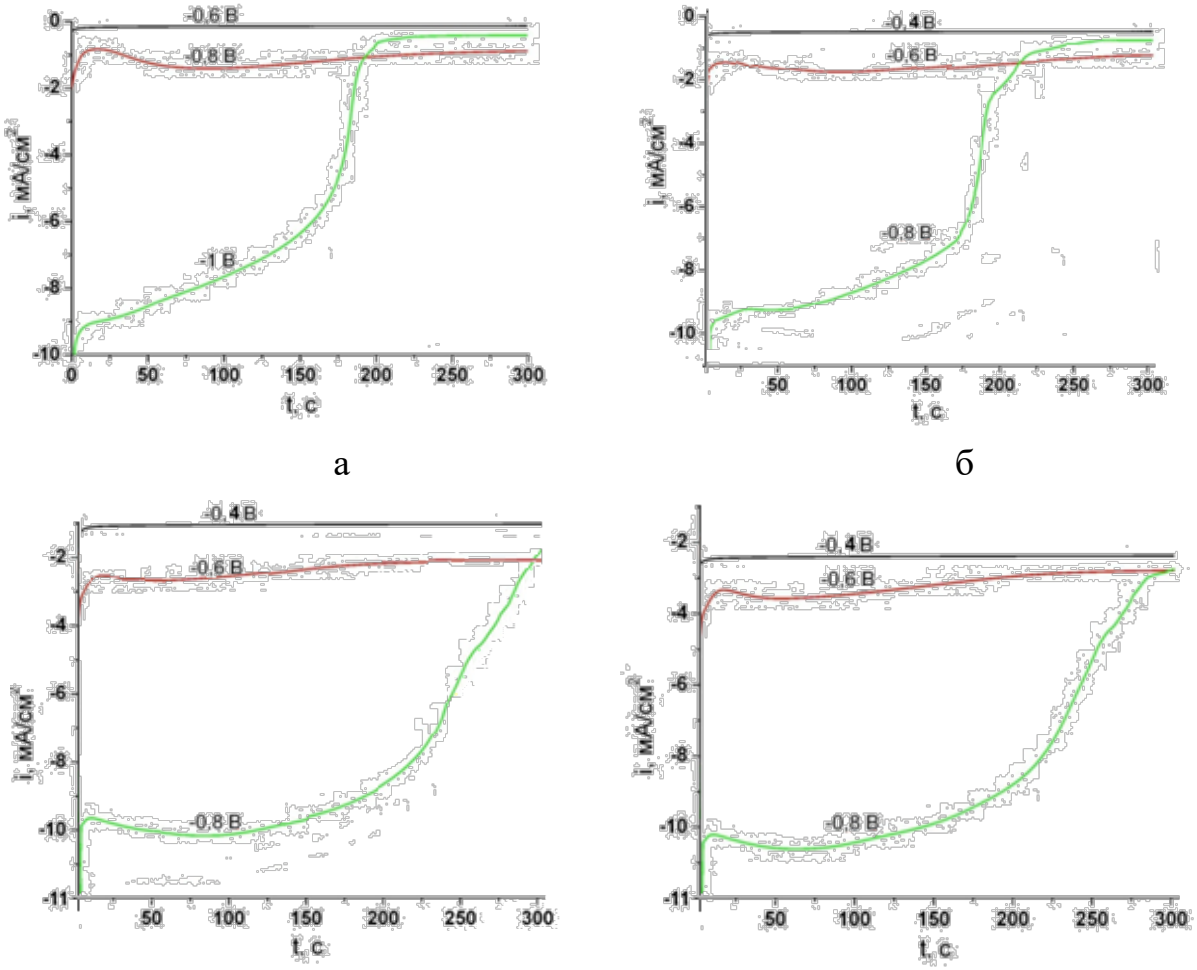
4.3 Использование фотокатодов $CuBi_2O_4$/Pt для фотоэлектрохимического разложения воды

4.3.1 Использование фотокатодов $CuBi_2O_4$/Pt для фотоэлектрохимического разложения воды

Исследования образцов $CuBi_2O_4$/Pt методом PEC показывают возможность использования наночастиц платины в качестве коллектора фотоэлектронов. По этой причине нанесение наночастиц платины на поверхность исследуемых $CuBi_2O_4$ пленок должно повысить эффективность фотопреобразования за счет снижения перенапряжения при фотовосстановительном процессе.

Исследования влияния модифицирования поверхности полученных пленок на эффективность фотокаталитического процесса проводили в условиях аналогичных описанным в разделе 4.2. В связи с наблюдаемым сдвигом потенциалов для модифицированных пленок $CuBi_2O_4$/Pt (описано в разделе 3.3) значения приложенного потенциала варьировали от -0,4 мВ до -0,8 мВ.

Зависимости плотности фототока от времени при постоянном прилагаемом потенциале для $CuBi_2O_4$/Pt электродов представлены на рисунке 4.5.



а) $CuBi_2O_4$; б) $CuBi_2O_4$/Pt-1; в) $CuBi_2O_4$/Pt-2; г) $CuBi_2O_4$/Pt-3

Рисунок 4.5 - Влияние приложенного потенциала на величину фототока для $CuBi_2O_4$/Pt электродов

Для дальнейших исследований фотоэлектрохимических и фотокаталитических свойств, были протестированы образцы $CuBi_2O_4$ после различного количества циклов нанесения платины (от 1 до 3) при E= -0,6 В в 0,3М NaOH.

Значения фототоков в различные интервалы времени при выделении H_2 для образцов $CuBi_2O_4$ и $CuBi_2O_4$/Pt приведены в таблице 4.2. Как видно из таблицы 4.2 фотокатод $CuBi_2O_4$ без модифицирования поверхности платиной характеризуется постоянной фотоактивностью. При этом значения плотности фототока невысокие, но стабильны в течение времени измерений. Нанесение наночастиц платины (1 цикл погружения) приводит к увеличению в первые секунды фототока в 2 раза. В дальнейшем, ток остается практически постоянным и больше в 2 - 2,5 раза, чем для фотокатода без нанесения

платины. После 2х циклов нанесения платины фототоки возрастают в 3-4 раза, однако результаты нестабильны, и возможно уменьшение фототока во времени. Также значительное увеличение токов отмечено для 3х циклов нанесения платины. Такие результаты можно объяснить тем, что, каталитическая активность платины в процессе выделения водорода при фотоэлектролизе существенно увеличивает число электронов, генерируемых фотокатодом.

Таблица 4.2 - Значения фототоков в различные интервалы времени при выделении H_2 для образцов $CuBi_2O_4$ и $CuBi_2O_4$/Pt

Фотоэлектрод	Начальный фототок i, мА/см^2 (1с)	Значение фототок при падении i, мА/см^2 (2-3 с)	Значение фототока за 300 с i, мА/см^2
$CuBi_2O_4$	0,100±0,002	0,080±0,002	0,070±0,002
$CuBi_2O_4$/Pt-1	0,170±0,003	0,150±0,003	0,110±0,002
$CuBi_2O_4$/Pt-2	0,910±0,019	0,860±0,018	0,300±0,006
$CuBi_2O_4$/Pt-3	2,850±0,048	1,860±0,032	0,490±0,008

Выполнено тестирование образцов фотокатодов $CuBi_2O_4$/Pt в процессе выделения водорода из воды. Процесс проводили при постоянном потенциале E= -0,6 В. Для оценки количества водорода, выделенного при фотоэлектролизе воды на фотокатодах $CuBi_2O_4$/Pt с рабочей площадью 1 см^2 в течение 300 секунд, при освещении галогенной лампой использовали методику расчета количества затраченного электричества (формулы 4.3). Результаты представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Результаты расчета количества выделяемого водорода для образцов фотокатодов $CuBi_2O_4$ и $CuBi_2O_4$/Pt

Фотоэлектрод	Заряд за 300 с, Q, Кл	Объем H_2 за 300 с, V, мл/см^2	Объем H_2, V, л·ч/дм^2
$CuBi_2O_4$	3,050±0,067	0,350±0,007	0,420±0,009
$CuBi_2O_4$/Pt-1	11,750±0,223	1,400±0,027	1,680±0,032
$CuBi_2O_4$/Pt-2	19,190±0,403	2,250±0,047	2,700±0,057
$CuBi_2O_4$/Pt-3	22,020±0,374	2,510±0,043	3,000±0,051

Согласно данным расчета количества выделяемого водорода (таблица 4.3, рисунок 4.6) при использовании образца $CuBi_2O_4$ площадью 1 дм^2 возможно получить не более 0,5 л газообразного водорода за 1 ч. Однократное нанесение наночастиц платины увеличивает количество H_2 в 4 раза при этих же условиях. Дальнейшее увеличение содержания платины на поверхности образцов посредством увеличения количества циклов нанесения приводит к дальнейшему увеличению количества выделяемого водорода до 3 л за 1 ч (рисунок 4.6, таблица 4.3).

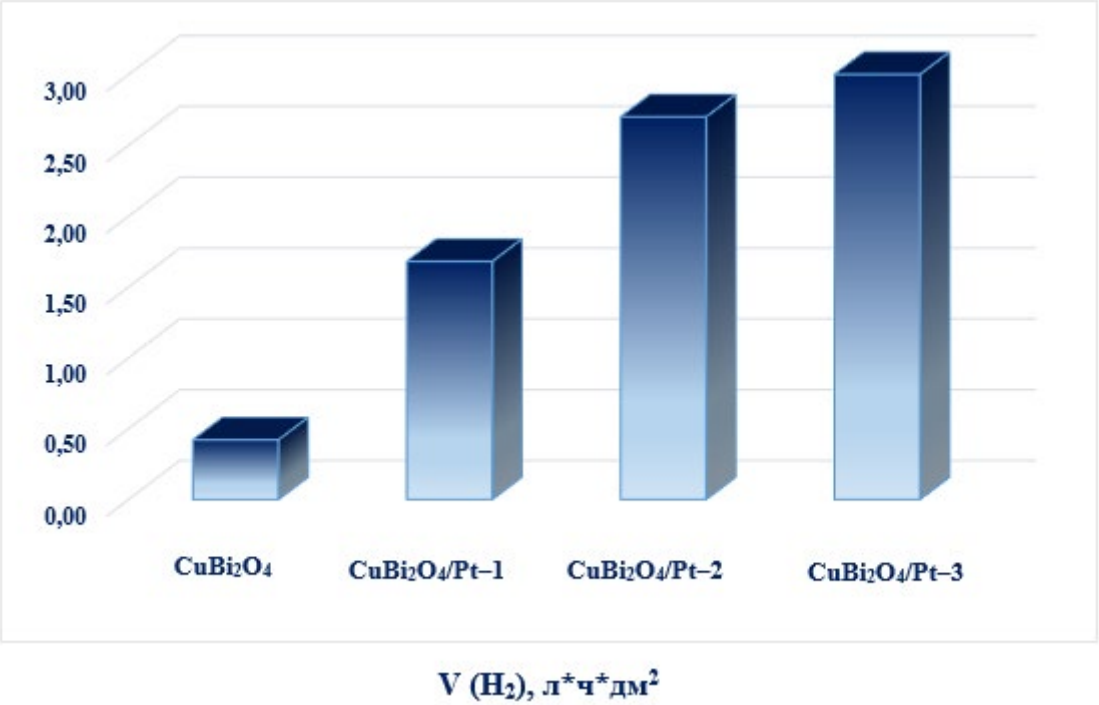


Рисунок 4.6 - Количество выделяемого водорода в зависимости от количества циклов нанесения наночастиц Pt на поверхность $CuBi_2O_4$ электродов

Таким образом, фотокатоды $CuBi_2O_4$ обладают активностью в отношении восстановления водорода, которая существенно возрастает при модифицировании их поверхности наночастицами платины.

4.3.2 Фотоэлектрохимическая стабильность $CuBi_2O_4$/Pt при фотокаталитическом процессе разложения воды

Одной из проблем при разработке фотокаталитических систем является быстрая деградация используемых полупроводниковых электродов. По этой причине важно исследовать стабильность работы системы и фотоэлектродов с течением времени. Одним из основных показателей является значение фототока и его изменение с течением времени.

Стабильность свойств полученных $CuBi_2O_4$/Pt электродов в фотокаталитическом процессе работы фотоэлектрохимической ячейки (разложение воды) исследовали при потенциале -0,6 В (Ag/AgCl) в растворе 0,1М Na_2SO_4. В ходе эксперимента фиксировали изменения значений фототока с течением времени для образцов $CuBi_2O_4$ и $CuBi_2O_4$/Pt. Зависимость фототока от времени для электродов $CuBi_2O_4$/Pt в фотокаталитическом процессе разложения воды показана на рисунке 4.7 (номер кривой соответствует количеству циклов нанесения платины).

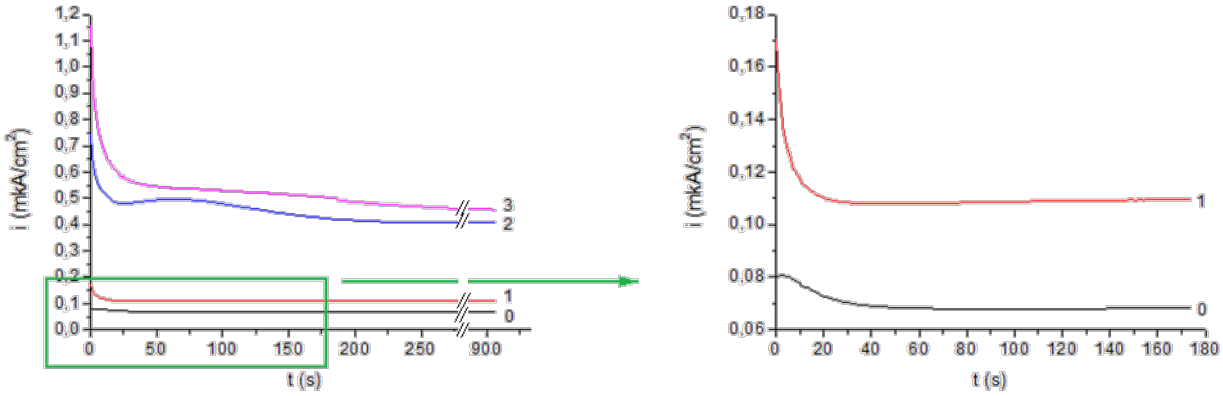


Рисунок 4.7 – Зависимость фототока от времени для электродов $CuBi_2O_4$/Pt в фотокаталитическом процессе разложения воды (выделенная область для образцов $CuBi_2O_4$ и $CuBi_2O_4$/Pt-1 показана справа)

После начала процесса при освещении образцов светодиодом (λ=465 нм) катодный ток резко возрастает для образцов $CuBi_2O_4$/Pt в течение первых 5 с, а затем быстро уменьшается. Возрастание фототока в первые секунды освещения электродов связаны с генерацией электрон-дырочных пар в приповерхностной области нанесенной пленки. Последующий незначительный спад фототока связан с процессом рекомбинации носителей. Дальнейшая стабилизация значений фототока обусловлена установлением динамического развновесия между процессами генерации и рекомбинации носителей заряда.

Такое поведение характерно для фотокаталитических систем с пленочными электродами, поскольку в процессе фотоэлектролиза на повехности электрода протекают восстановительные реакции с образованием частиц (в зависимости от состава пленки), способствующих фотокаталитическому процессу. Было установлено [96], что на поверхности $CuBi_2O_4$ пленочных электродов восстанавливаются частицы меди, которые в дальнейшем выступают сокатализатором процесса разделения фотовозбужденной пары электрон-дырка на поверхности пленочного электрода. Это приводит к некоторому увеличению фототока в начальный момент времени, а затем к последующей его стабилизации.

Как показано на рисунке 4.7 после стабилизации значения фототока остаются постоянными в течение 900 с, тогда как согласно ранее опубликованным данным других исследователей [96] фотоэлектрохимическая активность сохраняется только 150 сек. Существенное увеличение фотоэлектрохимической активности образцов $CuBi_2O_4$/Pt связано со значительным снижением скорости процесса фотокоррозии.

Таким образом тонкопленочный электрод $CuBi_2O_4$/Pt, полученный по разработанной методике прямого электроосаждения Cu-Bi с последующей термической обработкой и модифицированный платиной методом dip-coating, сохраняет фотоэлектрохимическую стабильность в 6 раз дольше известных аналогов [170].

Степень энергоэффективности разработанных фотоэлектродов

В рамках проведенных работ было разработано и исследовано 6 электродов на основе тонких полупроводниковых пленок висмутосодержащих соединений для фотоэлектрохимических ячеек. Характеризация полученных образцов позволила определить степень энергоэффективности и возможность использования электродов в фотоэлектролитических установках. Основные полученные данные внесены в таблицу 4.5.

Таблица 4.5 Результаты тестирования разработанных образцов фотоэлектродов

Фотоэлектрод	$i_{ф\ max}$, мкА/см^2	$Y_{max,}$ %	V_{H2}, л·ч/дм^2
$CuBi_2O_4$	8,970±0,045	1,050±0,005	0,42±0,009
$CuBi_2O_4$(Ag)-0,024	18,580±0,093	2,100±0,011	0,43±0,010
$CuBi_2O_4$(Ag)-0,060	37,740±0,189	**4,410±0,022**	0,45±0,009
$CuBi_2O_4$/Pt-1	28,11±0,132	3,35±0,016	1,68±0,032
$CuBi_2O_4$/Pt-2	4,39±0,022	0,51±0,003	2,70±0,057
$CuBi_2O_4$/Pt-3	4,61±0,023	0,54±0,003	**3,00±0,051**

Из анализа результатов, приведённых в таблице 4.5, следует, что модификация электродов оказывает разнонаправленное влияние на их функциональные характеристики. Легирование $CuBi_2O_4$ серебром (Ag) приводит к существенному увеличению плотности фототока ($i_{ф\ max}$) и эффективности преобразования энергии (Y_{max}), достигая максимальных значений 37,74 мкА/см² и 4,41 % соответственно для образца $CuBi_2O_4$(Ag)-0,060. Это указывает на повышение фотоактивности за счёт улучшения светопоглощения и переноса заряда. Однако объём водорода, выделяемого при фотоэлектролизе, при этом возрастает незначительно (до 0,45 л·ч/дм²), что свидетельствует об ограниченной каталитической активности серебра в реакции выделения водорода.

В то же время нанесение наночастиц платины (Pt) оказывает ключевое влияние на повышение способности электродов к выделению водорода. Особенно высокие значения V_{H_2} достигнуты для образцов $CuBi_2O_4$/Pt-2 и $CuBi_2O_4$/Pt-3 — 2,70 и 3,00 л·ч/дм² соответственно, несмотря на снижение фотоэлектрических параметров. Это свидетельствует о высокой каталитической активности Pt в реакции выделения водорода, даже при слабом фотоответе. Наиболее сбалансированные характеристики — как по фототоку, так и по водородовыделению — показал образец $CuBi_2O_4$/Pt-1 ($i_{фmax}$ = 28,11 мкА/см², Y_{max} = 3,35 %, V_{H_2} = 1,68 л·ч/дм²), что делает его наиболее перспективным для использования в составе фотоэлектролитических систем.

Таким образом, результаты испытаний подтверждают целесообразность модификации $CuBi_2O_4$ электродов для повышения их энергоэффективности, а также демонстрируют возможность целенаправленного управления функциональными свойствами за счёт подбора типа и количества модифицирующего компонента.

Выводы по разделу 4

В результате проведенных исследований была разработана и протестирована фотоэлектрохимическая ячейка для исследования процессов выделения водорода с использованием фотокатодов на основе $CuBi_2O_4$, $CuBi_2O_4$(Ag) и $CuBi_2O_4$/Pt. Были проанализированы зависимости плотности фототока от приложенного потенциала и времени, а также рассчитаны объемы выделенного водорода.

Фотоэлектроды на основе тонких пленок $CuBi_2O_4$ характеризуются стабильной фотокаталитической активностью в процессе фотоэлектролиза воды, однако при потенциале -1,0 В наблюдалось потемнение и частичное разрушение электродов, свидетельствующее о фотокоррозии. Расчеты показали, что при использовании немодифицированного $CuBi_2O_4$ за 1 час можно получить не более 0,42±0,009 л H_2 на 1 дм² площади электрода.

Введение ионов серебра в структуру $CuBi_2O_4$ несущественно изменяет фотокаталитические свойства, но приводит к увеличению выхода водорода на ~7%. Оптимальным рабочим потенциалом для данных фотокатодов является E=-0,8 В, при котором наблюдается стабилизация значений фототока и эффективное выделение водорода. Максимальное количество выделенного водорода за 300 секунд составило 0,38±0,008 мл/см² для образцов $CuBi_2O_4$(Ag)-0,06, что эквивалентно 0,45±0,009 л/ч·дм².

Однократное нанесение наночастиц платины увеличивает количество выделяемого H_2 в 4 раза при этих же условиях. Дальнейшее увеличение содержания платины на поверхности образцов посредством увеличения количества циклов нанесения приводит к дальнейшему увеличению количества выделяемого водорода до 3,00±0,051 л. Фотокатоды на основе тонких пленок $CuBi_2O_4$/Pt характеризуются наличием устойчивого фототока в течение 900 секунд, что в 6 раз превышает показатели известных аналогов. Стабильность обусловлена снижением скорости фотокоррозии и возможным образованием каталитически активных частиц на поверхности электродов.

Разработанные электроды перспективны для использования в фотоэлектролитических установках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований была продемонстрирована перспективность полупроводникового материала $CuBi_2O_4$ и его модифицированных аналогов ($CuBi_2O_4$(Ag) и $CuBi_2O_4$/Pt) для применения в фотоэлектрохимических, оптоэлектронных и каталитических системах. Уникальные свойства $CuBi_2O_4$, включая его подходящую оптическую ширину запрещенной зоны (1,5–1,8 эВ), высокое оптическое поглощение ($>10^4$ см$^{-1}$) и химическую стабильность, позволяют рассматривать его как альтернативу традиционным фотокаталитическим материалам, таким как свинецсодержащие перовскиты.

Разработанная методика получения тонких пленок $CuBi_2O_4$ методом потенциостатического электроосаждения обеспечивает контроль над составом, морфологией и адгезией покрытия. Оптимизированы параметры электроосаждения и термообработки (потенциал осаждения -0,5 В, время осаждения 300 секунд, температура термической обработки 600°C, продолжительность 120 минут) позволяют получить пленки с высоким качеством, а модификация серебром и платиной привела к значительному улучшению их функциональных характеристик.

Комплексные спектроскопические исследования (рамановская спектроскопия, РФЭС и СЭМ) подтвердили, что основным фазообразующим компонентом тонких плёнок является поликристаллическое соединение $CuBi_2O_4$. Введение серебра и модификация поверхности наночастицами платины не нарушают кристаллическую структуру матрицы, однако сопровождаются формированием вторичных фаз (Ag_2O, Pt–N) и существенными изменениями электронной структуры. Установлено, что серебро встраивается в решётку $CuBi_2O_4$ преимущественно в виде ионов Ag^+ с замещением Bi^{3+} и образованием анионных вакансий, что способствует перераспределению электронной плотности. Платина сохраняется в нульвалентном состоянии, формируя каталитически активные кластеры на поверхности, способствующие усилению окислительных процессов. Эти структурные и электронные модификации играют ключевую роль в повышении функциональных характеристик материала в фотоэлектрохимических приложениях.

Введение серебра ($6\cdot10^{-5}$ М в исходном растворе) в состав пленок способствует увеличению концентрации носителей заряда и уменьшению рекомбинации, тогда как наночастицы платины, нанесенные на поверхность, действуют как каталитический агент, повышая эффективность переноса заряда.

Фотоэлектрохимические исследования подтвердили, что модификация $CuBi_2O_4$ серебром и платиной позволяет значительно повысить фототок и квантовую эффективность. Немодифицированные пленки демонстрировали фототок 16,730±0,084 мкА/см² и квантовую эффективность 1,960±0,009% в растворе NaOH и фототок 8,970±0,045 мкА/см² и квантовую эффективность

1,050±0,005% в растворе Na_2SO_4. Легирование серебром увеличило квантовую эффективность до 4,940±0,025% и 4,410±0,022% в растворах 0,1 M NaOH и 0,1 M Na_2SO_4, что свидетельствует о четырехкратном увеличении показателя, а нанесение наночастиц платины в один цикл повысило фототок в 1,7 раза (до 3,350±0,016 %). Дальнейшее увеличение содержания платины привело к снижению фототока, что указывает на необходимость оптимизации количества наносимого материала.

Проведенные PEC испытания показали, что электроды на основе разработанных тонких пленок обладают высокой фотокаталитической активностью и устойчивостью к фотокоррозии. Немодифицированные фотокатоды $CuBi_2O_4$ позволяли получить до 0,420±0,009 л газообразного водорода на 1 дм² электрода за 1 час работы. Введение серебра в состав пленки увеличило выход водорода на ~7%, что составило 0,450±0,009 л H_2/ч·дм². Однократное нанесение наночастиц платины увеличило количество выделяемого водорода в 4 раза, а дальнейшее увеличение содержания платины позволило достичь выхода водорода 3,000±0,051 л H_2/ч·дм². При этом фотокатоды $CuBi_2O_4$/Pt демонстрировали устойчивый фототок в течение 900 секунд, что в 6 раз превышает показатели известных аналогов.

Таким образом, полученные результаты демонстрируют значительный потенциал тонких пленок $CuBi_2O_4$ и их модифицированных аналогов для использования в энергетике, сенсорике и экологически чистых технологиях. Дальнейшие исследования должны быть направлены на улучшение стабильности и оптимизацию состава пленок для повышения их эффективности и расширения возможностей промышленного применения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Shi Y., et al. Advanced development of metal oxide nanomaterials for H_2 gas sensing applications // Mater Adv. — 2021. — Vol. 2, No. 5. — P. 1530–1569, doi: 10.1039/d0ma00880j.

2 Ji H., Zeng W., Li Y. Gas sensing mechanisms of metal oxide semiconductors: A focus review // Nanoscale. — 2019. — Vol. 11, No. 47. — P. 22664–22684, doi: 10.1039/c9nr07699a.

3 Wilson J., Zhang J., Song A. Analytical Theory of Thin-Film Schottky Diodes // ACS Appl Electron Mater. — 2019. — Vol. 1, No. 8. — P. 1570–1580, doi: 10.1021/acsaelm.9b00324.

4 Ali G. M. Performance analysis of planar Schottky photodiode based on nanostructured ZnO thin film grown by three different techniques // J Alloys Compd. — 2020. — Vol. 831. — doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154859.

5 Sancakoglu O. Technological Background and Properties of Thin Film Semiconductors // In: 21st Century Surface Science — a Handbook. — IntechOpen, 2020, doi: 10.5772/intechopen.91751.

6 Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H. Dye-sensitized solar cells // Chem Rev. — 2010. — Vol. 110, No. 11. — P. 6595–6663, doi: 10.1021/cr900356p.

7 Leontyeva X. A., Puzikova D. S., Dergacheva M. B., Khussurova G. M., Panchenko P. V. Synthesis and properties of semiconductor bismuth sulfide iodide for photoelectrochemical applications // Journal of Saudi Chemical Society. — 2023. — Vol. 27, No. 5. — P. 101694, doi: 10.1016/j.jscs.2023.101694.

8 Леонтьева К. А., Пузикова Д. С., Хусурова Г. М. Способ получения тонких пленок полупроводникового соединения BISI // Труды Международной научно-практической online конференции «Интеграция науки, образования и производства», Караганда, Казахстан, 2021. — с. 1860–1862.

9 Leontieva X. A., Puzikova D. S., Khussurova G. M., Panchenko P. V. Join growth of BiOI and BiSI films in the chemical deposition process // 10th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2022), Nur-Sultan, Kazakhstan, 2022. — P. 70–71.

10 Green M. A., et al. Solar cell efficiency tables (Version 60) // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. — 2022. — Vol. 30, No. 7. — P. 687–701, doi: 10.1002/pip.3595.

11 Olaleru S. A., Kirui J. K., Wamwangi D., Roro K. T., Mwakikunga B. Perovskite solar cells: The new epoch in photovoltaics // Solar Energy. — 2020. — Vol. 196. — P. 295–309, doi: 10.1016/j.solener.2019.12.025.

12 Bailie C. D., et al. Semi-transparent perovskite solar cells for tandems with silicon and CIGS // Energy Environ Sci. — 2015. — Vol. 8, No. 3. — P. 956–963, doi: 10.1039/c4ee03322a.

13 Wang F., et al. Organic Cation-Dependent Degradation Mechanism of Organotin Halide Perovskites // Adv Funct Mater. — 2016. — Vol. 26, No. 20. — P. 3417–3423, doi: 10.1002/adfm.201505127.

14 Zhu H., Pan M., Johansson M. B., Johansson E. M. J. High Photon-to-Current Conversion in Solar Cells Based on Light-Absorbing Silver Bismuth Iodide // ChemSusChem. — 2017. — Vol. 10, No. 12. — P. 2592–2596, doi: 10.1002/cssc.201700634.

15 Cheng P., Zhang W., Zhang L., Gou J., Wong P. K. J., Chen L. Molecular beam epitaxy fabrication of two-dimensional materials // In: 2D Semiconductor Materials and Devices. — Elsevier, 2019. — P. 103–134, doi: 10.1016/B978-0-12-816187-6.00004-2.

16 Devi N., Ray S. S. Performance of bismuth-based materials for supercapacitor applications: A review // Mater Today Commun. — 2020. — Vol. 25. — P. 101691, doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.101691.

17 Raut S. S., Sankapal B. R. Comparative studies on MWCNTs, Fe_2O_3 and Fe_2O_3/MWCNTs thin films towards supercapacitor application // New J Chem. — 2016. — Vol. 40, No. 3. — P. 2619–2627, doi: 10.1039/c5nj03628c.

18 Chen Y. C., Wen C. Y., Wang C. M., Ho C. W., Lin S. Y., Chen Y. L. Characterization of transition-metal oxide deposition on carbon electrodes of a supercapacitor // Appl Sci (Switzerland). — 2016. — Vol. 6, No. 12, doi: 10.3390/app6120413.

19 Stroganova E. A., Troyanov S. I., Morozov I. V., Kuznetsov A. N. Bismuth polycations revisited: Alternative synthesis and electronic structure of Bi_6Br_7, and bonding in main-group polyatomic ions from a direct space perspective // Crystals (Basel). — 2020. — Vol. 10, No. 10. — P. 1–15, doi: 10.3390/cryst10100940.

20 Wang Q., Domen K. Particulate Photocatalysts for Light-Driven Water Splitting: Mechanisms, Challenges, and Design Strategies // Chem Rev. — 2020. — Vol. 120, No. 2. — P. 919–985, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00201.

21 Arana-Trenado J. A., Jayaraman V. K., Bizarro M. Synthesis of (001) oriented BiOI thin films by a dual-port ultrasonic spray pyrolysis system // Mater Lett. — 2020. — Vol. 269. — P. 127655, doi: 10.1016/j.matlet.2020.127655.

22 Jia H., Li Y., Mao Y., Yu D., He W., Zheng Z. Room temperature synthesis of $BiOBr_{1-x}I_x$ thin films with tunable structure and conductivity type for enhanced photoelectric performance // RSC Adv. — 2020. — Vol. 10, No. 68. — P. 41755–41763, doi: 10.1039/d0ra08211b.

23 Prasad M. D., Ramesh G. V., Batabyal S. K. 2D Layered Structure of Bismuth Oxyhalides for Advanced Applications // ACS Symp Ser. — 2020. — Vol. 1353. — P. 295–315, doi: 10.1021/bk-2020-1353.ch012.

24 Kato D., et al. Valence Band Engineering of Layered Bismuth Oxyhalides toward Stable Visible-Light Water Splitting: Madelung Site Potential Analysis // J Am Chem Soc. — 2017. — Vol. 139, No. 51. — P. 18725–18731, doi: 10.1021/jacs.7b11497.

25 Dergacheva M. B., Puzikova D. S., Khussurova G. M., Panchenko P. V. Chemical deposition of bismuth iodide sulfide semiconductor thin films // News NAS RK. Ser Chem Technol. — 2021. — Vol. 5. — P. 100–108.

26 Leontyeva X. A., Puzikova D. S., Khussurova G. M., Panchenko P. V., Galeyeva A. K. Electrochemical deposition of bismuth sulfide thin films // News NAS RK. Ser Chem Technol. — 2023. — Vol. 4, No. 457. — P. 158–172, doi: 10.32014/2023.2518-1491.200.

27 Collu D. A., Carucci C., Piludu M., Parsons D. F., Salis A. Aurivillius Oxides Nanosheets-Based Photocatalysts for Efficient Oxidation of Malachite Green Dye // Int J Mol Sci. — 2022. — Vol. 23, No. 10. — P. 5422, doi: 10.3390/ijms23105422.

28 Liu X., Gu S., Zhao Y., Zhou G., Li W. $BiVO_4$, Bi_2WO_6 and Bi_2MoO_6 photocatalysis: A brief review // J Mater Sci Technol. — 2020. — Vol. 56. — P. 45–68, doi: 10.1016/j.jmst.2020.04.023.

29 Ganeshbabu M., Kannan N., Venkatesh P. S., Paulraj G., Jeganathan K., MubarakAli D. Synthesis and characterization of $BiVO_4$ nanoparticles for environmental applications // RSC Adv. — 2020. — Vol. 10, No. 31. — P. 18315–18322, doi: 10.1039/d0ra01065k.

30 Wang N., et al. Structure, Performance, and Application of $BiFeO_3$ Nanomaterials // Nanomicro Lett. — 2020. — Vol. 12, No. 1. — P. 81, doi: 10.1007/s40820-020-00420-6.

31 Zhao R., Ma N., Qi J., Mishra Y. K., Adelung R., Yang Y. Optically Controlled Abnormal Photovoltaic Current Modulation with Temperature in $BiFeO_3$ // Adv Electron Mater. — 2019. — Vol. 5, No. 3. — P. 1800791, doi: 10.1002/aelm.201800791.

32 Cao D., et al. P-Type $CuBi_2O_4$: An easily accessible photocathodic material for high-efficiency water splitting // J Mater Chem A. — 2016. — Vol. 4, No. 23. — P. 8995–9001, doi: 10.1039/c6ta01234e.

33 Lin C. Y., Lin S. Y., Tsai M. C., Wu C. H. Facile room-temperature growth of nanostructured $CuBi_2O_4$ for selective electrochemical reforming and photoelectrochemical hydrogen evolution reactions // Sustain Energy Fuels. — 2020. — Vol. 4, No. 2. — P. 625–632, doi: 10.1039/c9se00558g.

34 Sharma P., Kumar A., Jingyou T., Tan G. Structural, electrical, and magnetic properties of mullite-type $Bi_2Fe_4O_9$ ceramic // J Electroceram. — 2020. — Vol. 45, No. 4. — P. 148–155, doi: 10.1007/s10832-021-00233-y.

35 Abu-Dief A. M. Development of Metal Oxide Nanoparticles as Semiconductors // J Nanotechnol Nanomater. — 2020. — Vol. 1, No. 1. — P. 5–10.

36 He H. Metal oxide semiconductors and conductors // In: Solution Processed Metal Oxide Thin Films for Electronic Applications. — Elsevier, 2020. — P. 7–30, doi: 10.1016/B978-0-12-814930-0.00002-5.

37 Dadkhah M., Tulliani J. M. Green Synthesis of Metal Oxides Semiconductors for Gas Sensing Applications // Sensors. — 2022. — Vol. 22, No. 13. — P. 4669, doi: 10.3390/s22134669.

38 Fujita I., et al. Novel black bismuth oxide (Bi_2O_3) with enhanced photocurrent generation, produced by high-pressure torsion straining // Scr Mater. — 2020. — Vol. 187. — P. 366–370, doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.06.052.

39 Marathey P., Pati R. K., Mukhopadhyay I., Ray A. Effective photocurrent enhancement in nanostructured CuO by organic dye sensitization: Studies on charge transfer kinetics // J Phys Chem C. — 2018. — Vol. 122, No. 7. — P. 3690–3699, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b10024.

40 Jang Y. J., Lee J. S. Photoelectrochemical Water Splitting with p-Type Metal Oxide Semiconductor Photocathodes // ChemSusChem. — 2019. — Vol. 12, No. 9. — P. 1835–1845, doi: 10.1002/cssc.201802596.

41 Wang F., et al. Gradient Self-Doped $CuBi_2O_4$ with Highly Improved Charge Separation Efficiency // J Am Chem Soc. — 2017. — Vol. 139, No. 42. — P. 15094–15103, doi: 10.1021/jacs.7b07847.

42 Kumar M., Meena B., Subramanyam P., Suryakala D., Subrahmanyam C. Emerging Copper-Based Semiconducting Materials for Photocathodic Applications in Solar Driven Water Splitting // Catalysts. — 2022. — Vol. 12, No. 10. — P. 1198, doi: 10.3390/catal12101198.

43 Seo G., Kim B., Hwang S. W., Shin S. S., Cho I. S. High-performance bulky crystalline copper bismuthate photocathode for enhanced solar water splitting // Nano Energy. — 2021. — Vol. 80. — P. 105568, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105568.

44 Berglund S. P., Abdi F. F., Bogdanoff P., Chemseddine A., Friedrich D., Van De Krol R. Comprehensive Evaluation of $CuBi_2O_4$ as a Photocathode Material for Photoelectrochemical Water Splitting // Chem Mater. — 2016. — Vol. 28, No. 12. — P. 4231–4242, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b00830.

45 Oropeza F. E., et al. Electronic Structure and Interface Energetics of $CuBi_2O_4$ Photoelectrodes // J Phys Chem C. — 2020. — Vol. 124, No. 41. — P. 22416–22425, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c08455.

46 Garcia-Munoz J. L., Rodriguez-Carvajal J., Sapina F., Sanchis M. J., Ibanez R., Beltran-Porter D. Crystal and magnetic structures of Bi_2CuO_4 // J Phys Condens Matter. — 1990. — Vol. 2, No. 9. — P. 2205–2214, doi: 10.1088/0953-8984/2/9/010.

47 Kadyrzhanov D. B., Kaliyekperov M. E., Idinov M. T., Kozlovskiy A. L. Study of the Structural, Morphological, Strength and Shielding Properties of $CuBi_2O_4$ Films Obtained by Electrochemical Synthesis // Materials. — 2023. — Vol. 16, No. 22. — P. 7241, doi: 10.3390/ma16227241.

48 Berglund S. P., Abdi F. F., Bogdanoff P., Chemseddine A., Friedrich D., Van De Krol R. Comprehensive Evaluation of $CuBi_2O_4$ as a Photocathode Material for Photoelectrochemical Water Splitting // Chem Mater. — 2016. — Vol. 28, No. 12. — P. 4231–4242, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b00830.

49 Wang F., Chemseddine A., Abdi F. F., Van De Krol R., Berglund S. P. Spray pyrolysis of $CuBi_2O_4$ photocathodes: Improved solution chemistry for highly

homogeneous thin films // J Mater Chem A. — 2017. — Vol. 5, No. 25. — P. 12838–12847, doi: 10.1039/c7ta03009f.

50 Sharma G., et al. Electronic structure, photovoltage, and photocatalytic hydrogen evolution with p- $CuBi_2O_4$ nanocrystals // J Mater Chem A. — 2016. — Vol. 4, No. 8. — P. 2936–2942, doi: 10.1039/c5ta07040f.

51 Monny S. A., Wang Z., Konarova M., Wang L. Bismuth based photoelectrodes for solar water splitting // J Energy Chem. — 2021. — Vol. 61. — P. 517–530, doi: 10.1016/j.jechem.2021.01.047.

52 Abdi F. F., Berglund S. P. Recent developments in complex metal oxide photoelectrodes // J Phys D Appl Phys. — 2017. — Vol. 50, No. 19. — P. 193002, doi: 10.1088/1361-6463/aa6738.

53 Kang D., Kim T. W., Kubota S. R., Cardiel A. C., Cha H. G., Choi K. S. Electrochemical Synthesis of Photoelectrodes and Catalysts for Use in Solar Water Splitting // Chem Rev. — 2015. — Vol. 115, No. 23. — P. 12839–12887, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00498.

54 Zhu L., et al. Visible Light-Induced Photoeletrochemical and Antimicrobial Properties of Hierarchical $CuBi_2O_4$ by Facile Hydrothermal Synthesis // ChemistrySelect. — 2016. — Vol. 1, No. 8. — P. 1518–1524, doi: 10.1002/slct.201600164.

55 Cooper J. K., et al. $CuBi_2O_4$: Electronic Structure, Optical Properties, and Photoelectrochemical Performance Limitations of the Photocathode // Chem Mater. — 2021. — Vol. 33, No. 3. — P. 934–945, doi: 10.1021/acs.chemmater.0c03930.

56 Li J., Griep M., Choi Y., Chu D. Photoelectrochemical overall water splitting with textured $CuBi_2O_4$ as a photocathode // Chem Commun. — 2018. — Vol. 54, No. 27. — P. 3331–3334, doi: 10.1039/c7cc09041b.

57 Wang F., et al. Gradient Self-Doped $CuBi_2O_4$ with Highly Improved Charge Separation Efficiency // J Am Chem Soc. — 2017. — Vol. 139, No. 42. — P. 15094–15103, doi: 10.1021/jacs.7b07847.

58 Wang S., Chen P., Yun J., Hu Y., Wang L. An Electrochemically Treated $BiVO_4$ Photoanode for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting // Angew Chem. — 2017. — Vol. 129, No. 29. — P. 8620–8624, doi: 10.1002/ange.201703491.

59 Kang D., Hill J. C., Park Y., Choi K. S. Photoelectrochemical Properties and Photostabilities of High Surface Area $CuBi_2O_4$ and Ag-Doped $CuBi_2O_4$ Photocathodes // Chem Mater. — 2016. — Vol. 28, No. 12. — P. 4331–4340, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b01294.

60 Li C., He J., Xiao Y., Li Y., Delaunay J. J. Earth-abundant Cu-based metal oxide photocathodes for photoelectrochemical water splitting // Energy Environ Sci. — 2020. — Vol. 13, No. 10. — P. 3269–3306, doi: 10.1039/d0ee02397c.

61 Chae S. Y., Lee E. S., Jung H., Hwang Y. J., Joo O.-S. Synthesis of Bi_2WO_6 photoanode on transparent conducting oxide substrate with low onset potential for

solar water splitting // RSC Adv. — 2014. — Vol. 4, No. 46. — P. 24032–24037, doi: 10.1039/c4ra02868f.

62 Yu C., et al. Novel fluorinated Bi_2MoO_6 nanocrystals for efficient photocatalytic removal of water organic pollutants under different light source illumination // Appl Catal B. — 2017. — Vol. 209. — P. 1–11, doi: 10.1016/J.APCATB.2017.02.057.

63 Septina W., Tilley S. D. Emerging Earth-abundant materials for scalable solar water splitting // Curr Opin Electrochem. — 2017. — Vol. 2, No. 1. — P. 120–127, doi: 10.1016/j.coelec.2017.03.010.

64 Butt M. A., et al. Optical Thin Films Fabrication Techniques—Towards a Low-Cost Solution for the Integrated Photonic Platform: A Review of the Current Status // Materials. — 2022. — Vol. 15, No. 13. — P. 4591, doi: 10.3390/ma15134591.

65 Hishimone P. N., Nagai H., Sato M. Methods of Fabricating Thin Films for Energy Materials and Devices // In: Lithium-ion Batteries — Thin Film for Energy Materials and Devices. — IntechOpen, 2020, doi: 10.5772/intechopen.85912.

66 Дунюшкина Л. А. Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов. Екатеринбург, 2015.

67 Abegunde O. O., Akinlabi E. T., Oladijo O. P., Akinlabi S., Ude A. U. Overview of thin film deposition techniques // AIMS Mater Sci. — 2019. — Vol. 6, No. 2. — P. 174–199, doi: 10.3934/MATERSCI.2019.2.174.

68 Lee J., et al. Long-term stabilized high-density $CuBi_2O_4$/NiO heterostructure thin film photocathode grown by pulsed laser deposition // Chem Commun. — 2019. — Vol. 55, No. 83. — P. 12447–12450, doi: 10.1039/c9cc06092h.

69 Lamers M., Sahre M., Müller M. J., Abou-Ras D., Van De Krol R., Abdi F. F. Influence of post-deposition annealing on the photoelectrochemical performance of $CuBi_2O_4$ thin films // APL Mater. — 2020. — Vol. 8, No. 6. — P. 061101, doi: 10.1063/5.0003005.

70 Lee J., et al. Template Engineering of $CuBi_2O_4$ Single-Crystal Thin Film Photocathodes // Small. — 2020. — Vol. 16, No. 39. — P. 2002429, doi: 10.1002/smll.202002429.

71 Gottesman R., et al. Overcoming Phase-Purity Challenges in Complex Metal Oxide Photoelectrodes: A Case Study of $CuBi_2O_4$ // Adv Energy Mater. — 2021. — Vol. 11, No. 11. — P. 2003474, doi: 10.1002/aenm.202003474.

72 Kelly P. J., Arnell R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications // Vacuum. — 2000. — Vol. 56, No. 3. — P. 159–172, doi: 10.1016/S0042-207X(99)00189-X.

73 Zhang Z., et al. Fermi Level Engineering of Passivation and Electron Transport Materials for p-Type $CuBi_2O_4$ Employing a High-Throughput Methodology // Adv Funct Mater. — 2020. — Vol. 30, No. 24, doi: 10.1002/adfm.202000948.

74 Duployer B., Tenailleau C., Thimont Y., Lenormand P., Barnabé A., Presmanes L. Preparation and study of $CuBi_2O_4$ thin films by RF magnetron sputtering // Mater Res Bull. — 2020. — Vol. 130. — P. 110940, doi: 10.1016/j.materresbull.2020.110940.

75 Kozytskiy A. V., Stroyuk O. L., Raevskaya A. E., Kuchmy S. Y. Photoelectrochemical Solar Cells with Semiconductor Nanoparticles and Liquid Electrolytes: a Review // Theor Exp Chem. — 2017. — Vol. 53, No. 3. — P. 145–179, doi: 10.1007/s11237-017-9512-z.

76 Kajal P., Ghosh K., Powar S. Manufacturing Techniques of Perovskite Solar Cells // In: Energy, Environment, and Sustainability. — Springer Nature, 2018. — P. 341–364, doi: 10.1007/978-981-10-7206-2_16.

77 Wei S., et al. Rationally Designed Heterojunction on a $CuBi_2O_4$ Photocathode for Improved Activity and Stability during Photoelectrochemical Water Reduction // ChemElectroChem. — 2019. — Vol. 6, No. 13. — P. 3367–3374, doi: 10.1002/celc.201900714.

78 Choi Y. H., Yang K. D., Kim D. H., Nam K. T., Hong S. H. p-Type $CuBi_2O_4$ thin films prepared by flux-mediated one-pot solution process with improved structural and photoelectrochemical characteristics // Mater Lett. — 2017. — Vol. 188. — P. 192–196, doi: 10.1016/j.matlet.2016.10.124.

79 Choi Y. H., Kim D. H., Hong S. H. Gas sensing properties of p-type $CuBi_2O_4$ porous nanoparticulate thin film prepared by solution process based on metal-organic decomposition // Sens Actuators B Chem. — 2018. — Vol. 268. — P. 129–135, doi: 10.1016/j.snb.2018.04.105.

80 Jiang Z., Geng H., Cai X., Mao L., Zhao Y., Gu X. Preparation of $CuBi_2O_4$ photocathodes for overall water splitting under visible light irradiation // Mater Sci Semicond Process. — 2021. — Vol. 134. — P. 105989, doi: 10.1016/j.mssp.2021.105989.

81 Chaudhary K. T. Thin Film Deposition: Solution Based Approach // In: Thin Films. — IntechOpen, 2021, doi: 10.5772/intechopen.94455.

82 Пузикова Д. С., Дергачева М. Б., Хусурова Г. М. Исследование полупроводниковых пленок $CuBi_2O_4$, нанесенных методом Spin Coating // Вестник КазНИТУ. — 2019. — № 3. — с. 645–651.

83 Puzikova D. S., Dergacheva M. B., Khussurova G. M. Method for manufacturing thin films of $CuBi_2O_4$ for photoelectrochemical applications // News NAS RK. Ser Chem Technol. — 2020. — Vol. 3. — P. 99–106, doi: 10.32014/2020.2518-1491.29.

84 Дергачева М. Б., Пузикова Д. С., Хусурова Г. М. Метод Spin Coating для получения пленок $CuBi_2O_4$ // XXII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, Россия, 2019. — с. 526.

85 Khussurova G. M., Puzikova D. S., Dergacheva M. B. Getting photoelectronic thin films by spin coating method of $CuBi_2O_4$ // In: 6th International

Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2018), Almaty, Kazakhstan, 2018. — P. 87.

86 Дергачева М. Б., Пузикова Д. С., Хусурова Г. М. Получение пленок сложнооксидной системы медь-висмут для преобразования солнечного излучения // Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Фараби әлемі», Алматы, Казахстан, 2019. — стр. 166.

87 Yang J., et al. Enhanced photoelectrochemical hydrogen evolution at p-type $CuBi_2O_4$ photocathode through hypoxic calcination // Int J Hydrogen Energy. — 2018. — Vol. 43, No. 20. — P. 9549–9557, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.04.066.

88 Xu Y., Jian J., Li F., Liu W., Jia L., Wang H. Porous $CuBi_2O_4$ photocathodes with rationally engineered morphology and composition towards high-efficiency photoelectrochemical performance // J Mater Chem A. — 2019. — Vol. 7, No. 38. — P. 21997–22004, doi: 10.1039/c9ta07892d.

89 Oropeza F. E., Feleki B. T., Zhang K. H. L., Hensen E. J. M., Hofmann J. P. Influence of Reduced Cu Surface States on the Photoelectrochemical Properties of $CuBi_2O_4$ // ACS Appl Energy Mater. — 2019. — Vol. 2, No. 9. — P. 6866–6874, doi: 10.1021/acsaem.9b01333.

90 Zhang Z., et al. Beneficial CuO Phase Segregation in the Ternary p-Type Oxide Photocathode $CuBi_2O_4$ // ACS Appl Energy Mater. — 2019. — Vol. 2, No. 6. — P. 4111–4117, doi: 10.1021/acsaem.9b00297.

91 Li M., Tian X., Zou X., Han X., Du C., Shan B. Promoting photoelectrochemical hydrogen evolution activity of $CuBi_2O_4$ photocathode through ramping rate control // Int J Hydrogen Energy. — 2020. — Vol. 45, No. 30. — P. 15121–15128, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.03.242.

92 Zhang Y., Wang L., Xu X. A bias-free $CuBi_2O_4$-$CuWO_4$ tandem cell for solar-driven water splitting // Inorg Chem Front. — 2021. — Vol. 8, No. 16. — P. 3863–3870, doi: 10.1039/d1qi00088h.

93 Gorup L. F., et al. Methods for design and fabrication of nanosensors: the case of ZnO-based nanosensor // In: Nanosensors for Smart Cities. — Elsevier, 2020. — P. 9–30, doi: 10.1016/B978-0-12-819870-4.00002-5.

94 Hahn N. T., Hoang S., Self J. L., Mullins C. B. Spray pyrolysis deposition and photoelectrochemical properties of n-type BiOI nanoplatelet thin films // ACS Nano. — 2012. — Vol. 6, No. 9. — P. 7712–7722, doi: 10.1021/nn3031063.

95 Shi W., et al. Ultra-fast construction of $CuBi_2O_4$ films supported Bi_2O_3 with dominant (0 2 0) facets for efficient CO_2 photoreduction in water vapor // J Alloys Compd. — 2022. — Vol. 890. — P. 161919, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.161919.

96 Saha S., Johnson M., Altayaran F., Wang Y., Wang D., Zhang Q. Electrodeposition Fabrication of Chalcogenide Thin Films for Photovoltaic Applications // Electrochem. — 2020. — Vol. 1, No. 3. — P. 286–321, doi: 10.3390/electrochem1030019.

97 Wang Y., Wang H., Woldu A. R., Zhang X., He T. Optimization of charge behavior in nanoporous $CuBi_2O_4$ photocathode for photoelectrochemical reduction

of CO_2 // Catal Today. — 2019. — Vol. 335. — P. 388–394, doi: 10.1016/j.cattod.2018.12.047.

98 Liu S., Zhou J., Lu Y., Su J. Pulsed laser/electrodeposited $CuBi_2O_4/BiVO_4$ p-n heterojunction for solar water splitting // Sol Energy Mater Sol Cells. — 2018. — Vol. 180. — P. 123–129, doi: 10.1016/j.solmat.2018.02.031.

99 Abdelaziz Tchenka, Amiri Lahoucine, Bousseta Mohammed, Lebrini Noureddine, Ourbaa Mouhcine, Ech-Chamikh Elmaati. Influence of refractive index, thickness and extinction coefficient on thin film reflectance // J Phys Chem Solids. — 2025. — P. 112849, doi: 10.1016/J.JPCS.2025.112849.

100 Дергачева М. Б., Пузикова Д. С., Хусурова Г. М. Двухстадийный метод получения тонких пленок на основе сложнооксидной системы медь-висмут // XXII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, Россия, 2019. — с. 527.

101 Onno A., Chen C., Koswatta P., Boccard M., Holman Z. C. Passivation, conductivity, and selectivity in solar cell contacts: Concepts and simulations based on a unified partial-resistances framework // J Appl Phys. — 2019. — Vol. 126, No. 18, doi: 10.1063/1.5117201.

102 Hildebrandt E., Kurian J., M Müller M., Schroeder T., Kleebe H. J., Alff L. Controlled oxygen vacancy induced p-type conductivity in HfO_2-x thin films // Appl Phys Lett. — 2011. — Vol. 99, No. 11, doi: 10.1063/1.3637603.

103 Guo Y., Xu K., Wu C., Zhao J., Xie Y. Surface chemical-modification for engineering the intrinsic physical properties of inorganic two-dimensional nanomaterials // Royal Society of Chemistry, 2015, doi: 10.1039/c4cs00302k.

104 Vilan A., Cahen D. Chemical Modification of Semiconductor Surfaces for Molecular Electronics // Chem Rev. — 2017. — Vol. 117, No. 5. — P. 4624–4666, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00746.

105 Gopannagari M., et al. High-Performance Silver-Doped Porous $CuBi_2O_4$ Photocathode Integrated with NiO Hole-Selective Layer for Improved Photoelectrochemical Water Splitting // Adv Sustain Syst. — 2023. — Vol. 7, No. 8. — P. 2300085, doi: 10.1002/adsu.202300085.

106 Hu Y., et al. Improved Conductivity and in Situ Formed Heterojunction via Zinc Doping in $CuBi_2O_4$ for Photoelectrochemical Water Splitting // ChemPhysChem. — 2024. — Vol. 25, No. 8. — P. 202300897, doi: 10.1002/cphc.202300897.

107 Zhang Y., et al. Adjusting the covalency of metal-oxygen bonds in $CuBi_2O_4$ by Zn cation doping to achieve highly efficient photocathodes // Chem Asian J. — 2024, doi: 10.1002/asia.202400431.

108 Mary A. S., Murugan C., Pandikumar A. Uplifting the charge carrier separation and migration in Co-doped $CuBi_2O_4/TiO_2$ p-n heterojunction photocathode for enhanced photoelectrocatalytic water splitting // J Colloid Interface Sci. — 2022. — Vol. 608. — P. 2482–2492, doi: 10.1016/J.JCIS.2021.10.172.

109 Mao J. X., et al. S-scheme heterojunction of $CuBi_2O_4$ supported Na doped P25 for enhanced photocatalytic H_2 evolution // Int J Hydrogen Energy. — 2022. — Vol. 47, No. 13. — P. 8214–8223, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2021.12.133.

110 Ma C., Ma D. K., Yu W., Chen W., Huang S. Ag and N-doped graphene quantum dots co-modified $CuBi_2O_4$ submicron rod photocathodes with enhanced photoelectrochemical activity // Appl Surf Sci. — 2019. — Vol. 481. — P. 661–668, doi: 10.1016/J.APSUSC.2019.03.172.

111 Mary A. S., Murugan C., Pandikumar A. Uplifting the charge carrier separation and migration in Co-doped $CuBi_2O_4/TiO_2$ p-n heterojunction photocathode for enhanced photoelectrocatalytic water splitting // J Colloid Interface Sci. — 2022. — Vol. 608. — P. 2482–2492, doi: 10.1016/J.JCIS.2021.10.172.

112 Elaziouti A., Laouedj N., Bekka A., Vannier R. N. Preparation and characterization of p–n heterojunction $CuBi_2O_4/CeO_2$ and its photocatalytic activities under UVA light irradiation // J King Saud Univ Sci. — 2015. — Vol. 27, No. 2. — P. 120–135, doi: 10.1016/J.JKSUS.2014.08.002.

113 Yang L., Quan S., Li T., Shi X., Liu C. A new La-Doped $CuBi_2O_4$ Catalysts for the Reduction of Nitroaromatic Compounds and Toxic Organic Dyes // ChemistrySelect. — 2020. — Vol. 5, No. 47. — P. 14935–14942, doi: 10.1002/slct.202003867.

114 Elaziouti A., Laouedj N., Bekka A. Synergetic effects of Sr-doped $CuBi_2O_4$ catalyst with enhanced photoactivity under UVA– light irradiation // Environ Sci Pollut Res. — 2016. — Vol. 23, No. 16. — P. 15862–15876, doi: 10.1007/s11356-015-4946-0.

115 Malashchonak M., et al. Effective p-type photocurrent sensitization of n-Bi_2O_3 with p- $CuBi_2O_4$ and p-CuO: Z-scheme photoelectrochemical system // J Solid State Electrochem. — 2020. — Vol. 24, No. 2. — P. 401–409, doi: 10.1007/s10008-020-04494-5.

116 Urazov K. A., Puzikova D. S., Khussurova G. M., Dergacheva M. B. Two-stage method of producing thin films based on copper-bismuth complex oxide system // The 70th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Electrochemistry: Linking Resources to Sustainable Development, Durban, South Africa, 2019.

117 Nishikawa M., et al. Compositing effects of $CuBi_2O_4$ on visible-light responsive photocatalysts // Mater Sci Semicond Process. — 2017. — Vol. 57. — P. 12–17, doi: 10.1016/J.MSSP.2016.09.013.

118 Wang L., et al. Fabrication of the flower-flake-like $CuBi_2O_4/Bi_2WO_6$ heterostructure as efficient visible-light driven photocatalysts: Performance, kinetics and mechanism insight // Appl Surf Sci. — 2019. — Vol. 495. — P. 143521, doi: 10.1016/J.APSUSC.2019.07.263.

119 Wu C. H., Onno E., Lin C. Y. CuO nanoparticles decorated nano-dendrite-structured $CuBi_2O_4$ for highly sensitive and selective electrochemical detection of

glucose // Electrochim Acta. — 2017. — Vol. 229. — P. 129–140, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2017.01.130.

120 Hossain M. K., et al. Solution Combustion Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of $CuBi_2O_4$ and Its Nanocomposites with CuO and α-Bi_2O_3 // J Phys Chem C. — 2017. — Vol. 121, No. 15. — P. 8252–8261, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b13093.

121 Djaballah A. M., et al. Facile preparation of $CuBi_2O_4/TiO_2$ hetero-systems employed for simulated solar-light selective oxidation of 4-methoxybenzyl alcohol model compound // Mol Catal. — 2023. — Vol. 546. — P. 113251, doi: 10.1016/J.MCAT.2023.113251.

122 Wang Y., Wang H., He T. Study on nanoporous $CuBi_2O_4$ photocathode coated with TiO_2 overlayer for photoelectrochemical CO_2 reduction // Chemosphere. — 2021. — Vol. 264. — P. 128508, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.128508.

123 Abdelkader E., Nadjia L., Ahmed B. Preparation and characterization of novel $CuBi_2O_4/SnO_2$ p-n heterojunction with enhanced photocatalytic performance under UVA light irradiation // J King Saud Univ Sci. — 2015. — Vol. 27, No. 1. — P. 76–91, doi: 10.1016/j.jksus.2014.06.002.

124 Huang H., Dai S., Xie L., Deng W., Tan Y., Xie Q. CdS quantum-dots-modified $CuBi_2O_4$ nanorods as highly active and etchable photocathodic materials for sensitive photoelectrochemical immunoassay // Sens Actuators B Chem. — 2023. — Vol. 376. — P. 132981, doi: 10.1016/J.SNB.2022.132981.

125 Xu J., et al. Mg-doped $SrTaO_2N$ as a visible-light-driven H_2-evolution photocatalyst for accelerated Z-scheme overall water splitting // Chin J Catal. — 2024. — Vol. 65. — P. 70–78, doi: 10.1016/S1872-2067(24)60082-3.

126 Han J. B., et al. Effect of plasma treatment on hydrophilic properties of TiO_2 thin films // Surf Coat Technol. — 2006. — Vol. 200, No. 16–17. — P. 4876–4878, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2005.04.036.

127 Gholami-Kermanshahi M., Lee M. C., Lange G., Chang S. H. Effects of N_2 plasma modification on the surface properties and electrochemical performance of Ni foam electrodes for double-chamber microbial fuel cells // Mater Adv. — 2024. — Vol. 5, No. 13. — P. 5554–5560, doi: 10.1039/d4ma00153b.

128 Fan F. R. F., et al. Charge transport through self-assembled monolayers of compounds of interest in molecular electronics // J Am Chem Soc. — 2002. — Vol. 124, No. 19. — P. 5550–5560, doi: 10.1021/ja017706t.

129 Chen L., Hai P., Yang Y., Wu C., Hu Y., Rao W. F. Highly efficient photocatalytic hydrogen production by platinum modified ferroelectric $SrBi_4Ti_4O_{15}$ // Sep Purif Technol. — 2023. — Vol. 309. — P. 123058, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2022.123058.

130 Djaballah A. M., Bagtache R., Benlembarek M., Trari M. Synthesis and characterization of Pt/ $CuBi_2O_4$. Application to photocatalytic H_2 evolution under visible light // J Photochem Photobiol A Chem. — 2024. — Vol. 447. — P. 115186, doi: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2023.115186.

131 Monny S. A., et al. Fabricating highly efficient heterostructured $CuBi_2O_4$ photocathodes for unbiased water splitting // J Mater Chem A. — 2020. — Vol. 8, No. 5. — P. 2498–2504, doi: 10.1039/c9ta10975g.

132 Lee J., et al. Template Engineering of $CuBi_2O_4$ Single-Crystal Thin Film Photocathodes // Small. — 2020. — Vol. 16, No. 39. — P. 2002429, doi: 10.1002/smll.202002429.

133 Gottesman R., et al. Pure $CuBi_2O_4$ Photoelectrodes with Increased Stability by Rapid Thermal Processing of Bi_2O_3/CuO Grown by Pulsed Laser Deposition // Adv Funct Mater. — 2020. — Vol. 30, No. 21. — P. 1910832, doi: 10.1002/adfm.201910832.

134 Song A., et al. Assessment of a W:$BiVO_4$- $CuBi_2O_4$ Tandem Photoelectrochemical Cell for Overall Solar Water Splitting // ACS Appl Mater Interfaces. — 2020. — Vol. 12, No. 12. — P. 13959–13970, doi: 10.1021/acsami.0c00696.

135 Cabezas H., Mauter M. S., Shonnard D., You F. ACS Sustainable Chemistry & Engineering Virtual Special Issue on Systems Analysis, Design, and Optimization for Sustainability // ACS Sustain Chem Eng. — 2018. — Vol. 6, No. 6. — P. 7199, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b02227.

136 Wang F., et al. Gradient Self-Doped $CuBi_2O_4$ with Highly Improved Charge Separation Efficiency // J Am Chem Soc. — 2017. — Vol. 139, No. 42. — P. 15094–15103, doi: 10.1021/jacs.7b07847.

137 Song A., et al. Cu:NiO as a hole-selective back contact to improve the photoelectrochemical performance of $CuBi_2O_4$ thin film photocathodes // J Mater Chem A. — 2019. — Vol. 7, No. 15. — P. 9183–9194, doi: 10.1039/c9ta01489f.

138 Cao D., et al. P-Type $CuBi_2O_4$: An easily accessible photocathodic material for high-efficiency water splitting // J Mater Chem A. — 2016. — Vol. 4, No. 23. — P. 8995–9001, doi: 10.1039/c6ta01234e.

139 Hahn N. T., Holmberg V. C., Korgel B. A., Mullins C. B. Electrochemical synthesis and characterization of p- $CuBi_2O_4$ thin film photocathodes // J Phys Chem C. — 2012. — Vol. 116, No. 10. — P. 6459–6466, doi: 10.1021/jp210130v.

140 Kang D., Hill J. C., Park Y., Choi K. S. Photoelectrochemical Properties and Photostabilities of High Surface Area $CuBi_2O_4$ and Ag-Doped $CuBi_2O_4$ Photocathodes // Chem Mater. — 2016. — Vol. 28, No. 12. — P. 4331–4340, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b01294.

141 Wang Y., Wang H., Woldu A. R., Zhang X., He T. Optimization of charge behavior in nanoporous $CuBi_2O_4$ photocathode for photoelectrochemical reduction of CO_2 // Catal Today. — 2019. — Vol. 335. — P. 388–394, doi: 10.1016/j.cattod.2018.12.047.

142 Гринберг В. А., Емец В. В., Цодиков М. В., Майорова Н. А., Маслов Д. А. Фотоэлектрокаталитическая деградация органических соединений на полупроводниковых наноразмерных материалах // Физикохимия поверхности

и защита материалов. — 2021. — Т. 57, №. 4. — С. 381–395, doi: 10.31857/s0044185621040100.

143 Jabbar Z. H., Graimed B. H., Ammar S. H., Taher A. G., Majdi A., Mohammed A. A. The latest innovations in $CuBi_2O_4$-based photocatalysts and their contribution in degradation of toxic organic pollutants under simulated solar energy // Solar Energy. — 2024. — Vol. 282. — P. 112988, doi: 10.1016/J.SOLENER.2024.112988.

144 Hahn N. T., Holmberg V. C., Korgel B. A., Mullins C. B. Electrochemical synthesis and characterization of p-$CuBi_2O_4$ thin film photocathodes // J Phys Chem C. — 2012. — Vol. 116, No. 10. — P. 6459–6466, doi: 10.1021/jp210130v.

145 Lam N. H., et al. Improving the photoelectrochemical water splitting performance of CuO photocathodes using a protective $CuBi_2O_4$ layer // Sci Rep. — 2023. — Vol. 13, No. 1. — P. 131992, doi: 10.1038/s41598-023-32804-0.

146 Wang Y., et al. Degradation of benzophenone-4 by peroxymonosulfate activated with microwave synthesized well-distributed $CuBi_2O_4$ microspheres: Theoretical calculation of degradation mechanism // Appl Catal B. — 2021. — Vol. 290. — P. 120048, doi: 10.1016/J.APCATB.2021.120048.

147 An W., Yang T., Liu C., Hu J., Cui W., Liang Y. $CuBi_2O_4$ surface-modified three-dimensional graphene hydrogel adsorption and in situ photocatalytic Fenton synergistic degradation of organic pollutants // Appl Surf Sci. — 2023. — Vol. 615. — P. 156396, doi: 10.1016/J.APSUSC.2023.156396.

148 Luo J., et al. Generating a captivating S-scheme $CuBi_2O_4/CoV_2O_6$ heterojunction with boosted charge spatial separation for efficiently removing tetracycline antibiotic from wastewater // J Clean Prod. — 2022. — Vol. 357, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.131992.

149 Najafian H., Manteghi F., Beshkar F., Salavati-Niasari M. Fabrication of nanocomposite photocatalyst $CuBi_2O_4/Bi_3ClO_4$ for removal of acid brown 14 as water pollutant under visible light irradiation // J Hazard Mater. — 2019. — Vol. 361. — P. 210–220, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2018.08.092.

150 Yu Z., et al. One-pot hydrothermal preparation of rich-oxygen vacant Bi_2SiO_5/ $CuBi_2O_4$ Z-Scheme heterojunction for visible light-driven photocatalytic removal of antibiotic-resistant bacteria // Chem Eng J. — 2023. — Vol. 478. — P. 147353, doi: 10.1016/J.CEJ.2023.147353.

151 Dou X., Chen Y., Shi H. $CuBi_2O_4$/BiOBr composites promoted PMS activation for the degradation of tetracycline: S-scheme mechanism boosted Cu^{2+}/Cu^{+} cycle // Chem Eng J. — 2022. — Vol. 431. — P. 134054, doi: 10.1016/J.CEJ.2021.134054.

152 Guo F., et al. Study on highly enhanced photocatalytic tetracycline degradation of type II AgI/ $CuBi_2O_4$ and Z-scheme AgBr/ $CuBi_2O_4$ heterojunction photocatalysts // J Hazard Mater. — 2018. — Vol. 349. — P. 111–118, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.01.042.

153 Annamalai P., et al. Electrochemical sensing of tyrosine and removal of toxic dye using self-assembled three-dimensional $CuBi_2O_4$/rGO microsphere composite // Colloid Interface Sci Commun. — 2021. — Vol. 45. — P. 100523, doi: 10.1016/J.COLCOM.2021.100523.

154 Chen X. Y., Ma C., Li X. X., Chen P., Fang J. G. Hierarchical Bi_2CuO_4 microspheres: Hydrothermal synthesis and catalytic performance in wet oxidation of methylene blue // Catal Commun. — 2009. — Vol. 10, No. 6. — P. 1020–1024, doi: 10.1016/J.CATCOM.2008.12.055.

155 Shi W., et al. Ultra-Fast Construction of Novel S-Scheme $CuBi_2O_4$/CuO Heterojunction for Selectively Photocatalytic CO2 Conversion to CO // Nanomaterials. — 2022. — Vol. 12, No. 18. — P. 3247, doi: 10.3390/nano12183247.

156 Chen S., Zu B., Wu L. Optical Applications of $CuInSe_2$ Colloidal Quantum Dots // ACS Omega. — 2024. — Vol. 9, No. 43. — P. 43288–43301, doi: 10.1021/acsomega.4c03802.

157 Grini S. Band gap grading and impurities in Cu_2ZnSnS_4 solar cells. Oslo, 2019.

158 Пузикова Д. С., Дергачева М. Б., Стрельцов Е. А., Малащенок Н. В., Хусурова Г. М. Способ изготовления композиционного медь-висмут оксидного электрода для фотоэлектрохимического применения. № 4771, 11 марта 2020.

159 Yuvaraj S., Karthikeyan K., Kalpana D., Lee Y. S., Selvan R. K. Surfactant-free hydrothermal synthesis of hierarchically structured spherical $CuBi_2O_4$ as negative electrodes for Li-ion hybrid capacitors // J Colloid Interface Sci. — 2016. — Vol. 469. — P. 47–56, doi: 10.1016/j.jcis.2016.01.060.

160 Wang K., et al. Insights into the development of Cu-based photocathodes for carbon dioxide (CO_2) conversion // Green Chem. — 2021. — Vol. 23, No. 9. — P. 3207–3240, doi: 10.1039/d0gc04417b.

161 Kim N.-W., Choi B.-U., Yu H., Ryu S., Oh J. Formation of high-density $CuBi_2O_4$ thin film photocathodes with polyvinylpyrrolidone-metal interaction // Opt Express. — 2019. — Vol. 27, No. 4. — P. A171, doi: 10.1364/oe.27.00a171.

162 Panachikkool M., Aparna E. T., Asaithambi P., Pandiyarajan T. Design and numerical simulation of $CuBi_2O_4$ solar cells with graphene quantum dots as hole transport layer under ideal and non-ideal conditions // Sci Rep. — 2025. — Vol. 15, No. 1, doi: 10.1038/s41598-024-83700-0.

163 Bakri F., Gareso P. L., Tahir D. Advancing radiation shielding: A review the role of Bismuth in X-ray protection // Radiat Phys Chem. — 2024. — Vol. 217. — P. 111510, doi: 10.1016/J.RADPHYSCHEM.2024.111510.

164 Kadyrzhanov K. K., Shlimas D. I., Kozlovskiy A. L., Zdorovets M. V. Research of the shielding effect and radiation resistance of composite $CuBi_2O_4$ films as well as their practical applications // J Mater Sci Mater Electron. — 2020. — Vol. 31, No. 14. — P. 11729–11740, doi: 10.1007/s10854-020-03724-w.

165 Winter H., Brown A. L., Goforth A. M. Bismuth-Based Nano- and Microparticles in X-Ray Contrast, Radiation Therapy, and Radiation Shielding Applications // Bismuth - Advanced Applications and Defects Characterization, InTech, 2018, doi: 10.5772/intechopen.76413.

166 Liu J., et al. Constructing an S-scheme $CuBi_2O_4$/Bi4O5I2 heterojunction for light emitting diode-driven pollutant degradation and bacterial inactivation // J Colloid Interface Sci. — 2022. — Vol. 621. — P. 295–310, doi: 10.1016/J.JCIS.2022.04.034.

167 Qin K., et al. A review of bismuth-based photocatalysts for antibiotic degradation: Insight into the photocatalytic degradation performance, pathways and relevant mechanisms // Environ Res. — 2021. — Vol. 199. — P. 111360, doi: 10.1016/j.envres.2021.111360.

168 Xing W., Yin G., Zhang J. Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts. Elsevier B.V., 2014, doi: 10.1016/C2012-0-06455-1.

169 Arulmani S., Anandan S., Ashokkumar M. Introduction to advanced nanomaterials // Nanomaterials for Green Energy, Elsevier, 2018. — P. 1–53, doi: 10.1016/B978-0-12-813731-4.00001-1.

170 Shang S. M., Zeng W. Conductive nanofibres and nanocoatings for smart textiles // Multidisciplinary Know-How for Smart-Textiles Developers, Elsevier Ltd, 2013. — P. 92–128, doi: 10.1533/9780857093530.1.92.

171 Pandey S. S. N., R.K. C. S. Handbook of Semiconductor Electrodeposition. CRC Press, 2017, doi: 10.1201/9781315213989.

172 Ray A. Electrodeposition of Thin Films for Low-cost Solar Cells // Electroplating of Nanostructures, M. Aliofkhazraei, Ed., IntechOpen, Rijeka, 2015. — Ch. 7. — P. 145, doi: 10.5772/61456.

173 Маскаева Л. Н., Федорова Е. А., Марков В. Ф. Технология тонких пленок и покрытий. Екатеринбург: Изд-во Урал, 2019.

174 Дергачева М., Пузикова Д., Хусурова Г. Свойства и способы получения оксидного полупроводникового соединения $CuBi_2O_4$ // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, 2020. — Т. 81, № 3. — С. 1177–1181, doi: 10.17513/mjpfi.12987.

175 Жебентяев А. И., Жерносек А. К., Талуть И. Е. Аналитическая химия. Инструментальные методы анализа. Минск: Изд-во “Новое знание”, 2021.

176 Дергачева М.Б., Хусурова Г.М., Пузикова Д.С. Способ получения наноструктурированных тонких пленок $CuBi_2O_4$ // X Международный Беремжановский съезд по химии и химической технологии, Алматы, 2019.

177 Guijarro N., Prévot M. S., Sivula K. Surface modification of semiconductor photoelectrodes // Phys Chem Chem Phys. — 2015. — Vol. 17, No. 24. — P. 15655–15674, doi: 10.1039/c5cp01992c.

178 Berglund S. P., Lee H. C., Núñez P. D., Bard A. J., Mullins C. B. Screening of transition and post-transition metals to incorporate into copper oxide and copper

bismuth oxide for photoelectrochemical hydrogen evolution // Phys Chem Chem Phys. — 2013. — Vol. 15, No. 13. — P. 4554–4565, doi: 10.1039/c3cp50540e.

179 Xiao B., Rutherford G. N., Sharma A. P., Pradhan S. K., Bonner C. E., Bahoura M. J. Surface Modification and Charge Injection in a Nanocomposite Of Metal Nanoparticles and Semiconductor Oxide Nanostructures // Sci Rep. — 2020. — Vol. 10, No. 1. — P. 4743, doi: 10.1038/s41598-020-58308-9.

180 Хусурова Г. М., Пузикова Д. С., Леонтьева К. А. Определение состава и микроструктуры полупроводниковых электродов $CuBi_2O_4$ модифицированных наночастицами Pt // Объединённая конференция “Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике,” Черноголовка, Россия, 2021. — С. 50–52.

181 Пузикова Д. С., Хусурова Г. М., Леонтьева К. А., Панченко П. В., Кензин Н. Р., Приходько О. Ю. Сложнооксидные полупроводниковые соединения для фотоэлектрохимических ячеек // Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии, Тамбов, Россия, 2023. — С. 57–61.

182 Dergacheva M. B., Puzikova D. S., Khussurova G. M. Thin films $CuBi_2O_4$ for photoelectrochemical solar cells // 7th Int Conf Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2019), Almaty, Kazakhstan, 2019. — C. 91.

183 Puzikova D. S., Dergacheva M. B., Khussurova G. M., Leontyeva X. A. Semiconductor film $CuBi_2O_4$, modified Pt // 8th Int Conf Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2020), Nur-Sultan, Kazakhstan, 2020. — P. 60.

184 Пузикова Д. С. Тонкие полупроводниковые пленки $CuBi_2O_4$ для фотоэлектрохимических солнечных элементов // Международная научная конференция студентов и молодых ученых «ФАРАБИ ӘЛЕМІ», Алматы, Казахстан, 2021. — С. 281.

185 Puzikova D. S., Khussurova G. M., Leontyeva X. A., Kenzin N. R. Semiconductor film $CuBi_2O_4$/Pt for photoelectrochemical water splitting // 12th Int Conf Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2024), Nur-Sultan, Kazakhstan, 2024. — P. 109.

186 Puzikova D., Dergacheva M., Khussurova G. Thin semiconductor films $CuBi_2O_4$ for photoelectrochemical solar cells // Mater Today Proc., Elsevier Ltd, 2019. — P. 1–5, doi: 10.1016/j.matpr.2019.10.050.

187 Myung N., Kim S., Lee C., Kim T., Rajeshwar K. Facile Synthesis of Pt-CuO Nanocomposite Films for Non-Enzymatic Glucose Sensor Application // J Electrochem Soc. — 2016. — Vol. 163, No. 5. — P. B180–B184, doi: 10.1149/2.0881605jes.

188 Puzikova D. S., Khussurova G. M., Leontyeva X. A., Kenzin N. R. Bismuth-containing oxide compounds for photoelectrochemical elements // Международный научно-исследовательский форум, КазНУ им. аль-Фараби и

Северо-Западный политехнический университет, Алматы, Казахстан, 2024. — С. 79–80.

189 McDonald K. J., Choi K. S. A new electrochemical synthesis route for a BiOI electrode and its conversion to a highly efficient porous $BiVO_4$ photoanode for solar water oxidation // Energy Environ Sci. — 2012. — Vol. 5, No. 9. — P. 8553–8557, doi: 10.1039/c2ee22608a.

190 Muthukrishnaraj A., Vadivel S., Joni I. M., Balasubramanian N. Development of reduced graphene oxide/ $CuBi_2O_4$ hybrid for enhanced photocatalytic behavior under visible light irradiation // Ceram Int. — 2015. — Vol. 41, No. 5. — P. 6164–6168, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.12.113.

191 Wang Z., et al. Enhancing the ethynylation performance of CuO-Bi_2O_3 nanocatalysts by tuning Cu-Bi interactions and phase structures // Catalysts. — 2019. — Vol. 9, No. 1. — P. 35, doi: 10.3390/catal9010035.

192 Hardcastle F. D., Wachs I. E. The Molecular Structure of Bismuth Oxide by Raman Spectroscopy.

193 Photochemistry Von J Turro W A Benjamin. LITERATUR. John Wiley & Sons, Inc, 1965.

194 Stroyuk O. Lecture Notes in Chemistry 99 Solar Light Harvesting with Nanocrystalline Semiconductors.

195 Kondarides D. I. Photocatalysis // Catalysis, 2020. — P. 11.

196 Chen X., Shen S., Guo L., Mao S. S. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation // Chem Rev. — 2010. — Vol. 110, No. 11. — P. 6503–6570, doi: 10.1021/cr1001645.

197 Gil J. M. M. Possibilities of synthesis of mixed oxide bismuth perovskite type structures by the citrate method. Bogota, 2011.

198 Tougaard S. Practical guide to the use of backgrounds in quantitative XPS // J Vac Sci Technol A. — 2021. — Vol. 39, No. 1. — P. 01120, doi: 10.1116/6.0000661.

199 Величко А. А., Филимонова Н. И. Методы исследования микроэлектронных и наноэлектронных материалов и структур. Новосибирск: НГТУ, 2014. — Т. 2.

200 Permyakova A. A., et al. On the Oxidation State of Cu_2O upon Electrochemical CO_2 Reduction: An XPS Study // ChemPhysChem. — 2019. — Vol. 20, No. 22. — P. 3120–3127, doi: 10.1002/cphc.201900468.

201 Steeneken P. G., et al. Exchange Splitting and Charge Carrier Spin Polarization in EuO // Phys Rev Lett. — 2002. — Vol. 88, No. 4. — P. 4, doi: 10.1103/PhysRevLett.88.047201.

202 Zhao W., et al. A novel Z-scheme $Ag_3VO_4/BiVO_4$ heterojunction photocatalyst: Study on the excellent photocatalytic performance and photocatalytic mechanism // Appl Catal B. — 2019. — Vol. 245. — P. 448–458, doi: 10.1016/J.APCATB.2019.01.001.

203 Yin H., Cao M. L., Yu X. X., Li C., Shen Y., Zhu M. Q. Hierarchical $CuBi_2O_4$ microspheres as lithium-ion battery anodes with superior high-temperature electrochemical performance // RSC Adv. — 2017. — Vol. 7, No. 22. — P. 13250–13256, doi: 10.1039/c6ra27216a.

204 Parmigiani F., Sangalettì L. S. Behaviour of the Zhang-Rice singlet in $CuGeO_3$, Bi_2CuO_4 and CuO // J Electron Spectros Relat Phenomena. — 2000. — Vol. 107. — P. 49–62.

205 Пашанова К. И. Комплексы переходных металлов 3d-ряда с функционализированными о-иминобензохиноновыми лигандами. Нижний Новгород, 2019.

206 Reddy P. A. K., Manvitha C., Reddy P. V. L., Kim K. H., Kumari V. D. Enhanced hydrogen production activity over $BiOXTiO_2$ under solar irradiation: Improved charge transfer through bismuth oxide clusters // J Energy Chem. — 2017. — Vol. 26, No. 3. — P. 390–397, doi: 10.1016/J.JECHEM.2016.12.007.

207 Akazawa H., Ando H. X-ray photoelectron spectroscopy characterization of fluorite and perovskite phases in $Sr_{1-x}Bi_{2+y}Ta_2O_{9-z}$ films // J Appl Phys. — 2010. — Vol. 108, No. 8. — P. 083704, doi: 10.1063/1.3499252.

208 Сахоненков С. С. Изучение влияния материала барьерного слоя и температуры отжига на процесс формирования межслоевых областей в многослойных короткопериодных рентгеновских зеркалах на основе бериллия. Санкт-Петербург, 2022.

209 Cotolan N., Rak M., Bele M., Cör A., Muresan L. M., Milošev I. Sol-gel synthesis, characterization and properties of TiO_2 and Ag-TiO_2 coatings on titanium substrate // Surf Coat Technol. — 2016. — Vol. 307. — P. 790–799, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2016.09.082.

210 Сакардина Е. А. Каталитическая активность нанокомпозитов металл (Ag, Cu) – ионообменник в реакции олисления метаналя кислородом. Черноголовка, Россия, 2017.

211 Hossain S. I., et al. Green Synthesis and Characterization of Antimicrobial Synergistic AgCl/BAC Nanocolloids // ACS Appl Bio Mater. — 2022. — Vol. 5, No. 7. — P. 3230–3240, doi: 10.1021/acsabm.2c00207.

212 Ngamaroonchote A., Karn-Orachai K. Bimetallic Au-Ag on a Patterned Substrate Derived from Discarded Blu-ray Discs: Simple, Inexpensive, Stable, and Reproducible Surface-Enhanced Raman Scattering Substrates // Langmuir. — 2021. — Vol. 37, No. 24. — P. 7392–7404, doi: 10.1021/acs.langmuir.1c00772.

213 Ушаков А. В., Карпов И. В., Федоров Л. Ю., Гончарова Е. А., Брунгардт М. В., Демин В. Г. Исследование влияния парциального давления кислорода на фазовый состав наночастиц оксида меди вакуумно-дугового синтеза // Журнал технической физики. — 2021. — Т. 91, №12. — С. 1984, doi: 10.21883/jtf.2021.12.51764.157-21.

214 Wrzesińska A., et al. Structural, electrical, and magnetic study of La-, Eu, and Er- doped bismuth ferrite nanomaterials obtained by solution combustion

synthesis // Sci Rep. — 2021. — Vol. 11, No. 1. — P. 22746, doi: 10.1038/s41598-021-01983-z.

215 Bao J., et al. Synthesis of Ag_2CO_3/Bi_2WO_6 heterojunctions with enhanced photocatalytic activity and cycling stability // RSC Advance — 2015. — Vol. 5, No. 118. — P. 97195–97204, doi: 10.1039/c5ra18938a.

216 Lv D. D., et al. Photoelectrochemical properties of BiVO4 thin films with NaOH chemical treatment // Rare Metals. — 2019. — Vol. 38, No. 5. — P. 446–452, doi: 10.1007/s12598-019-01210-9.

217 Khan S. U. M., Al-Shahry M., Ingler W. B. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO_2 // Science (1979). — 2002. — Vol. 297, No. 5590. — P. 2243–2245, doi: 10.1126/science.1075035.

218 Джабиев Т. С., Авдеева Л. В., Савиных Т. А., Джабиева З. М. Фотокаталитическое разложение воды на полупроводниковых материалах // Журнал физической химии. — 2022. — Т. 96, №1. — С. 138–143, doi: 10.31857/s0044453722010071.

219 Masoumi Z., et al. Photoelectrochemical Performance of a $CuBi_2O_4$ Photocathode with H_2O_2 as a Scavenger // Inorganics (Basel). — 2023. — Vol. 11, No. 4. — P. 147, doi: 10.3390/inorganics11040147

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

Статьи, изданные в журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science (articles)

1. Malashchonak M. Streltsov E., Mazanik A., Korolik O., Puzikova D., Dergacheva M. Effective p-type photocurrent sensitization of n-Bi_2O_3 with p-$CuBi_2O_4$ and p-CuO: Z-scheme photoelectrochemical system // Journal of Solid State Electrochemistry, 2020, Vol. 24, pp. 401–409. DOI: 10.1007/s10008-020-04494-5 WoS – Q3, Scopus – Pr 66

2. Leontyeva X.A., Dergacheva M.B., Puzikova D.S., Khussurova G.M., Panchenko. Synthesis and properties of semiconductor bismuth sulfide iodide for photoelectrochemical applications // Journal of Saudi Chemical Society. – 2023. – Vol. 27, No. 5. – N. 101694. DOI: 10.1016/j.jscs.2023.101694. WoS Q2, Scopus-Pr 84

Статьи, изданные в журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science (proceedings)

3. Puzikova D.S., Dergacheva M.B., Khussurova G.M. Thin semiconductor films $CuBi_2O_4$ for photoelectrochemical solar cells // Materials Today: Proceedings – 2020. V.25. P.1-5. DOI:10.1016/j.matpr.2019.10.050 Scopus – Pr 42

4. Puzikova D.S., Leontyeva X.A., Khussurova G.M., Panchenko P.V. Joint growth of BiOI and BiSI films in the chemical deposition process // Materials Today: Proceedings. – 2023. – Vol. 81, Part 3. - P. 1177-1181. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.10.228 Scopus – Pr 42

Статьи, изданные в зарубежных журналах, входящих в базы данных РИНЦ

5. Дергачева М., Пузикова Д., Хусурова Г. Свойства и способы получения оксидного полупроводникового соединения $CuBi_2O_4$//Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований – 2020. №2(2). С.239-244. IF=0,570 DOI:10.17513/mjpfi.12987 РИНЦ = 0,593

Статьи, изданные в журналах РК и рекомендованные КОКНВО

6. Пузикова Д.С., Дергачева М.Б., Хусурова Г.М. Исследование полупроводниковых пленок $CuBi_2O_4$, нанесенных методом Spin Coating // Журнал «Вестник КазНИТУ». – 2019. – №3. С. 645-651

7. Puzikova D.S., Dergacheva M.B., Khussurova G.M. Method for manufacturing thin films of $CuBi_2O_4$ for photoelectrochemical applications//News

of NAS RK. Series of chemistry and technologies. – 2020, Vol. 3, pp. 99-106. DOI: 10.32014/2020.2518-1491.29 WoS – Q4 (JCI)

8. Dergacheva M.B., Puzikova D.S., Khussurova G.M., P.V. Panchenko. Chemical deposition of bismuth iodide sulfide semiconductor thin films. News of NAS RK. Series of chemistry and technologies. – 2021. –№5 P.100-108

9. Leontyeva, X., Puzikova, D., Khussurova, G., Panchenko, P., & Galeyeva, A. (2023). Electrochemical deposition of bismuth sulfide thin films. Известия НАН РК. Серия химии и технологии, (4), 158–172. https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.200

Патенты

10. Пузикова Д.С., Дергачевf М.Б., Стрельцов Е.А., Малащенок Н.В., Хусурова Г.М. Патент на полезную модель № 4771. 11.03.2020 г. Способ изготовления композиционного медь-висмут оксидного электрода для фотоэлектрохимического применения

Доклады, опубликованные на конференциях ближнего и дальнего зарубежья

11. Дергачева М.Б., Пузикова Д.С., Хусурова Г.М. Двухстадийный метод получения тонких пленок на основе сложнооксидной системы медь-висмут // XXII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). – Россия, г. Нижний Новгород, 23-25 апреля 2019 г. – С.527

12. Дергачева М.Б., Пузикова Д.С., Хусурова Г.М. Метод Spin Coating для получения пленок $CuBi_2O_4$ // XXII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). – Россия, г. Нижний Новгород, 23-25 апреля 2019 г. – С.526

13. Urazov K.A., Puzikova D.S., Khussurova G.M., Dergacheva M.B. Two-stage method of producing thin films based on copper-bismuth complex oxide system / The 70th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Electrochemistry: Linking Resources to Sustainable Development. Durban, South Africa, 4-9 August, 2019

14. Хусурова Г.М., Пузикова Д.С., Леонтьева К.А. Определение состава и микроструктуры полупроводниковых электродов $CuBi_2O_4$ модифицированных наночастицами Pt // Объединённая конференция «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике», г. Черноголовка, Россия, 13-17 сентября 2021 г С.-50-52

15. Пузикова Д.С., Хусурова Г.М., Леонтьева К.А., Панченко П.В., Кензин Н.Р., Приходько О.Ю. Сложнооксидные полупроводниковые соединения для фотоэлектрохимических ячеек // Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии: материалы III Международной

научно-практической конференции: 18 – 20 октября 2023 года. – Тамбов. - 2023. - С. 57-61.

Доклады, опубликованные на конференциях в РК

16. Khussurova G.M. Puzikova D.S., Dergacheva M.B., Getting photoelectronic thin films by spin coating method of $CuBi_2O_4$ //6th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2018). - Almaty, Kazakhstan, 8-10 August 2018. P.- 87.

17. Дергачева М.Б., Пузикова Д.С., Хусурова Г.М. Получение пленок сложнооксидной системы медь-висмут для преобразования солнечного излучения // Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Фараби әлемі». – Казахстан, г. Алматы, 8-11 апреля 2019 г. – С.166

18. Dergacheva M.B., Puzikova D.S., Khussurova G.M. Thin films $CuBi_2O_4$ for photoelectrochemical solar cells / 7th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2019), Almaty, 7-9 August, 2019 P.91

19. Дергачева М.Б., Хусурова Г.М., Пузикова Д.С. Способ получения наноструктурированных тонких пленок $CuBi_2O_4$ / X Международный Беремжановский съезд по химии и химической технологии. - Казахстан, г. Алматы, 24-25 октября 2019 г.

20. Puzikova D.S., Dergacheva M.B., Khussurova G.M. Leontyeva X.A. Semiconductor film $CuBi_2O_4$, modified Pt //8th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2020). Nur-Sultan. – 2020. - P.60

21. Пузикова Д.С. Тонкие полупроводниковые пленки $CuBi_2O_4$ для фотоэлектрохимических солнечных элементов // Международная научная конференция студентов и молодых ученых «ФАРАБИ ӘЛЕМІ», Алматы, Казахстан, 6-8 апреля 2021 г. – С. 281

22. Леонтьева К.А., Пузикова Д.С., Хусурова Г.М. Способ получения тонких пленок полупроводникового соединения BISI. Труды Международной научно-практической online конференции «Интеграция науки, образования и производства –, 17-18 июня 2021 г. Министерство образования и науки РК, Карагандинский технический университет. – Караганда. 2021.С.1860-1862.

23. Leontieva X.A., Puzikova D.S., Khussurova G.M., P.V. Panchenko. Join growth of BiOI and BiSI films in the chemical deposition process. INESS-2022, Nur-Sultan August, 2022. P. 70-71

24. Puzikova D.S., Khussurova G.M., Leontyeva X.A., Kenzin N.R. Semiconductor film $CuBi_2O_4$/Pt for photoelectrochemical water splitting / 12th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2024). Nur-Sultan. – 2024. - P.109

25. Puzikova D.S., Khussurova G.M., Leontyeva X.A., Kenzin N.R. Bismuth-containing oxide compounds for photoelectrochemical elements/

Международный научно-исследовательский форум, организованный совместно КазНУ им. Аль-Фараби (Казахстан) и Северо-Западным политехническим университетом (Китай) (Алматы, Казахстан). – 2024. - P.79-80