

СТАТЬИ

УДК 621.31:535.215

**СВОЙСТВА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНОГО ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО МАТЕРИАЛА  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$**

**<sup>1</sup>Дергачева М.Б., <sup>1,2</sup>Пузикова Д.С., <sup>1</sup>Хусурова Г.М.**

<sup>1</sup>*АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, e-mail: m\_dergacheva@mail.ru;*

<sup>2</sup>*Казахский национальный университет имени Аль-Фараби, Алматы*

Разработаны методы получения тонких пленок сложной оксидной системы медь – висмут  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ . Первый метод (метод spincoating) использует вращение подложки при нанесении растворов солей меди и висмута, с последующей термической обработкой пленок при 600 °С. Получены поликристаллические пленки  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  на подложках стекло/FTO, обладающие повышенной фоточувствительностью и р-типом проводимости. Для реализации этого метода разработан новый состав электролита с добавлением полиэтиленгликоля (PEG). Второй метод включает стадию электроосаждения меди и висмута из водных растворов на стекло/FTO и новую стратегию прямого электрохимического легирования  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  серебром для повышения эффективности разделения зарядов в фотоэлектродах из оксида металла. Полученные пленки также подвергаются термической обработке при 600 °С. Изготовление таких электродов путем электроосаждения из электролита, содержащего как основные компоненты, так и Ag, как легирующую добавку, позволяет синтезировать комплексное соединение с повышенной квантовой эффективностью за один этап. Физико-химическая характеристика всех образцов, выполненная методами SEM, AFM, РФА, PEC, подтвердила положительное влияние использования PEG и легирования серебром на уменьшение размеров агрегатов частиц на поверхности, уменьшение шероховатости, увеличение квантовой эффективности преобразования света. Фотоэлектрохимические свойства высококачественных фотоэлектродов  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ , полученных наиболее дешевыми химическими и электрохимическими методами при низких температурах, демонстрируют повышенную квантовую эффективность преобразования излучения и преимущество разработанных методов перед известными.

**Ключевые слова:** оксид меди висмута, материалы для солнечной энергетики, spincoating, электроосаждение, полиэтиленгликоль, электрохимическое допирование

**PROPERTIES AND METHODS FOR PRODUCING OXIDE SEMICONDUCTOR MATERIAL  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$**

**<sup>1</sup>Dergacheva M.B., <sup>1,2</sup>Puzikova D.S., <sup>1</sup>Khusurova G.M.**

<sup>1</sup>*D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry JSC, Almaty, e-mail: m\_dergacheva@mail.ru;*

<sup>2</sup>*Al-Farabi Kazakh National University, Almaty*

Preparation methods for thin films of the complex oxide system copper-bismuth  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  have been developed. The first method (spin coating method) uses the substrate rotation during applying solutions of copper and bismuth salts, followed by films heat treatment at 600 °С. Polycrystalline  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  films on glass/FTO substrates with increased photosensitivity and p-type conductivity were obtained. To implement this method, a new electrolyte composition with addition of polyethylene glycol (PEG) has been developed. The second method includes the stage of copper and bismuth electrodeposition from aqueous solutions onto glass/FTO and a new strategy of  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  direct electrochemical alloying with silver to increase charge separation efficiency in metal oxide photoelectrodes. Obtained films are also heat treated at 600 °С. Such electrodes production by electrodeposition from an electrolyte containing both the main components and Ag, as an alloying additon, makes it possible to synthesise a complex compound with increased quantum efficiency in one step. The physicochemical characterization of all samples performed by (SEM, AFM, XRD, PEC) methods confirmed the positive effect of the use of PEG and silver alloying on reducing particle size of aggregates on the surface, roughness reducing, and increase in quantum light conversion efficiency. Photoelectrochemical properties of high-quality  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  photoelectrodes obtained by the cheapest chemical and electrochemical methods at low temperatures demonstrate the increased quantum efficiency of radiation conversion and developed methods advantages over previously known ones.

**Keywords:** bismuth copper oxide, materials for solar energy, spin coating, electrodeposition, polyethylene glycol, electrochemical doping

Оксид меди – висмута ( $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ ) представляет собой полупроводник р-типа с узкой энергетической запрещенной зоной 1,5 эВ. Он также имеет более подходящие положения энергетических зон для преобразования солнечной энергии по сравнению с известными материалами  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [1–3].

$\text{CuBi}_2\text{O}_4$  обладает привлекательными свойствами в качестве фотокатода для солнечного расщепления воды. Во-первых, ширина запрещенной зоны позволяет использовать значительную часть видимого спектра. Во-вторых, минимум зоны проводимости имеет более отрицательный потенциал, чем термодинамический потенциал

для восстановления воды, что обеспечивает выработку солнечного  $H_2$ . В-третьих, максимум его валентной зоны расположен при гораздо более положительном потенциале, чем у р-типа Si и р-типа  $Cu_2O$ , которые в настоящее время считаются перспективными фотокатодами. В результате он 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), превышающего 1,0 В для выделения  $H_2$  [4–7].

Обзор литературных данных по методам получения соединения  $CuBi_2O_4$  позволяет сделать вывод о том, что изучено большое количество техник и предлагаются различные методики. Каждая из методик требует тщательного подхода к эксперименту и наличия специального оборудования для синтеза равномерно осажденных и фоточувствительных пленок.

В настоящей работе представлены результаты по получению пленочных покрытий  $CuBi_2O_4$  на FTO/стекло двумя различными методами: химическим методом spin coating и электрохимическим методом.

Цель исследований: повысить эффективность фотоэлектрохимического преобразования солнечного и других видов излучения с помощью использования тонких пленок полупроводников, изготовленных на основе сложных оксидов меди висмута. Установить влияние различных способов изготовления фотокатодов  $CuBi_2O_4$  и их допирования на повышение эффективности преобразования солнечного излучения.

#### Материалы и методы исследования

Пленки сложной оксидной системы медь – висмут получены двумя методами:

1) методом spin coating на специально собранной установке с вращающимся столиком ( $v = 500$  об/мин). Нанесение пленок производилось на предварительно очищенные оптически прозрачные электроды, представляющие собой проводящее, покрытое фторированным оксидом олова, стекло (FTO), размером  $10 \times 25$  мм. Подробная методика представлена в работе [8].

2) электрохимическим потенциостатическим осаждением ( $E = -0,5$ В Ag/AgCl нас. KCl) с использованием кислых растворов, содержащих 0,05М тригидрата нитрата меди и 0,1М пентагидрата нитрата висмута [9], на такие же подложки. Фотоэлектрохимические исследования полученных образцов [ $CuBi_2O_4$ /FTO/стекло] проводили

в растворе 0,2М  $Na_2SO_4 + 0,1$ М фосфатный буфер  $+ 10 \times 10^{-3}$ М  $H_2O_2$  при модулированном освещении светом с длиной волны 465 нм на установке GillAC (ACM Instruments) с использованием кварцевой кюветы и хлорсеребряного электрода сравнения.

Все полученные образцы подвергались термической обработке при  $600^\circ C$  в течение 2 ч.

#### Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 сопоставлены результаты электронной микроскопии (JEOL, Япония с возможностями микроанализа «JSM6610 LV») для пленок  $CuBi_2O_4$ , осажденных на стекло/FTO из растворов без органических составляющих (рис. 1, а) и содержащих PEG (рис. 1, б). Микрофотографии поверхности образцов показывают, что добавление в раствор полиэтиленгликоля способствует упорядоченному росту одинаковых по размеру и форме зерен (190–210 нм), тогда как при осаждении без добавления органики (рис. 1, а) наблюдалось развитие хаотично расположенных образований размером от 85 нм до 820 нм и наличие значительных перепадов рельефа.

Результаты элементного анализа показывают, что введение в раствор полиэтиленгликоля не влияет на элементный состав пленок и не способствует появлению примесей.

По результатам исследования пленок на атомно-силовом микроскопе (JSPM 5200, JEOL) установлено, что на сканах в формате 3D видны фигуры роста до 94 нм (рис. 1, в) и 146 нм (рис. 1, г) для пленок, осажденных из растворов с содержанием полиэтиленгликоля и без соответственно. Эксперименты показали, что при использовании раствора с PEG, в 1,5 раза уменьшается шероховатость поверхности и кристаллиты имеют округлую форму, характерную для данного соединения.

Из результатов РФА очевидно, что введение в раствор полиэтиленгликоля положительно отражается на структуре пленок. Наблюдается увеличение дифракционных пиков и их интенсивности. На рисунке приведены рентгенограммы пленок  $CuBi_2O_4$ , осажденных на FTO из растворов без PEG (рис. 2, а) и с содержанием PEG (рис. 2, б). Кристаллографический анализ рентгеновских лучей и измерения EDAX подтверждают наличие фазы Kusaishiite, соответствующей сложнооксидному соединению  $CuBi_2O_4$ . Рефлексы  $SnO_2$  от подложки, зафиксированные на дифракционных диаграммах, обусловлены малой толщиной нанесенных пленок  $CuBi_2O_4$  (менее 500 нм).

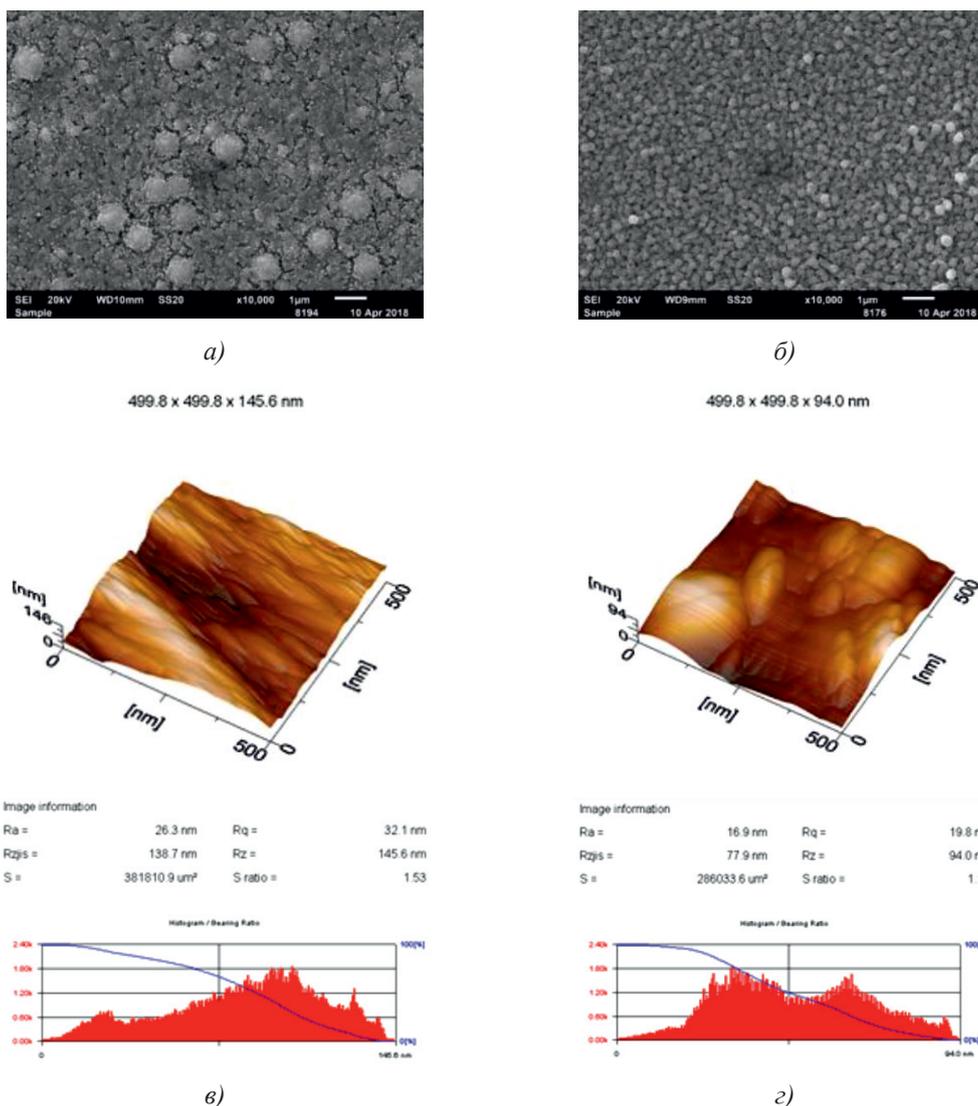


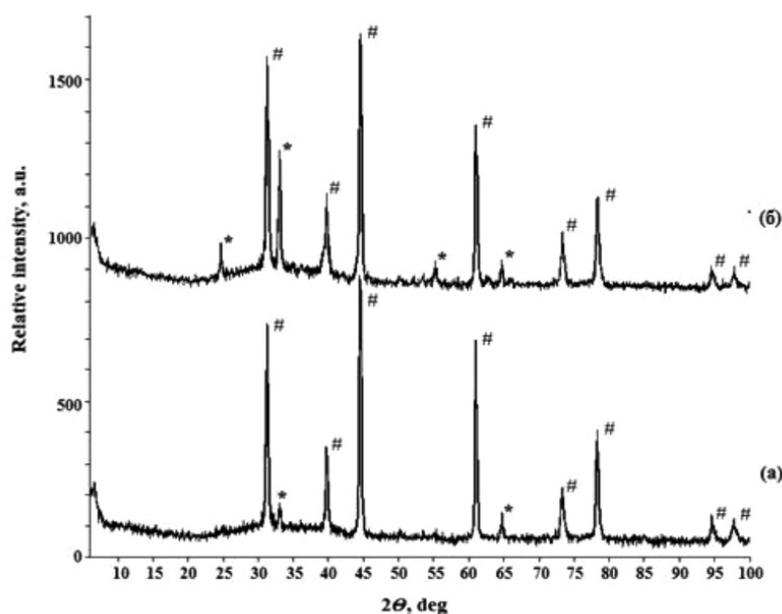
Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение (а, б), результаты AFM исследований (в, г) пленок  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ , осажденных без добавок (а, в) и с добавкой PEG (б, г)

На рис. 3 представлены зависимости плотности фототока от потенциала при модулированном освещении светом с длиной волны 465 нм для образцов тонких пленок  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ , полученных по первому методу.

Фотоэлектрохимическое исследование осажденных пленок показало, что все фототоки отрицательны. Это характеризует полученный полупроводник как материал с *p*-типом проводимости. Сопоставление значений фототоков свидетельствует о том, что фотоэлектрохимическая активность пленок, осажденных из растворов с содержанием полиэтиленгликоля в 2 раза выше, чем осажденных без добавления PEG. Разработанная методика осаждения

тонких пленок сложнооксидной системы медь – висмут  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  позволяет получать поликристаллические пленки с повышенной фоточувствительностью.

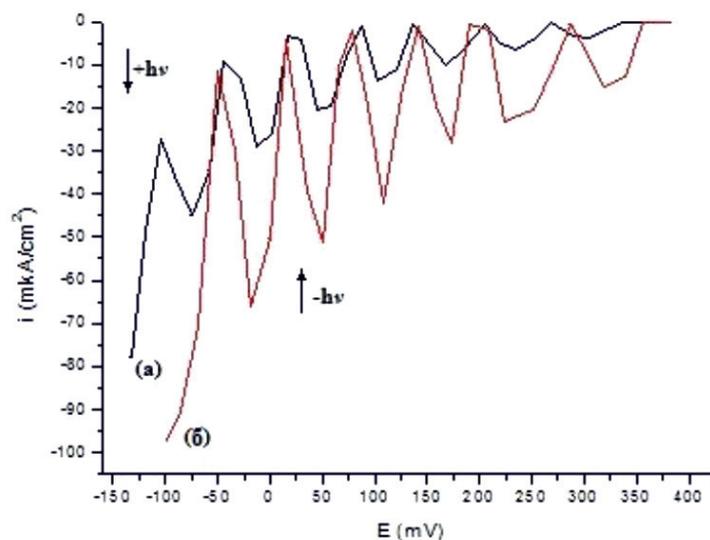
Для пленок, полученных по электрохимическому методу (второй метод) также изучены структурные, оптические и фотоэлектрохимические свойства  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ . На рис. 4 приведены микрофотографии поверхности полученных пленок. Видно, что введение серебра в раствор при электроосаждении не повлияло на размер образований. Это можно объяснить тем, что концентрация ионов серебра ( $2,4 \cdot 10^{-5}$  М или  $6 \cdot 10^{-5}$  М), вводимых в исходный электролит, на два порядка ниже концентрации основных элементов – меди и висмута.



#FTO/стекло; \*CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

а) без использования PEG; б) в присутствии PEG

Рис. 2. РФА исследований пленок CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, осажденных с использованием различных электролитов



а) без использования PEG; б) в присутствии PEG

Рис. 3. Фотополяризационные зависимости для электрода CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, полученного с использованием различных электролитов (*i* – плотность фототока, *E* – приложенный потенциал)

Рентгеноструктурный анализ и измерения EDAX подтверждают присутствие фазы кусачита, соответствующей комплексному оксидному соединению CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

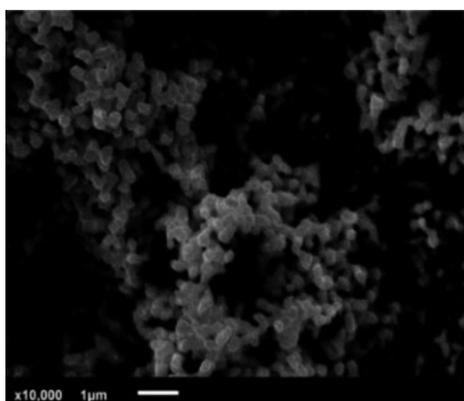
Таким образом, подтверждается возможность одностадийного электроосаждения тонких пленок CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с легирующей добавкой в виде серебра без грубых

изменений рельефа пленок. Это возможно благодаря процессам замещения атомами серебра ( $\text{Ag}^+$ ) атомов висмута ( $\text{Bi}^{3+}$ ). Следствием этого является изменение фотоэлектрохимических свойств.

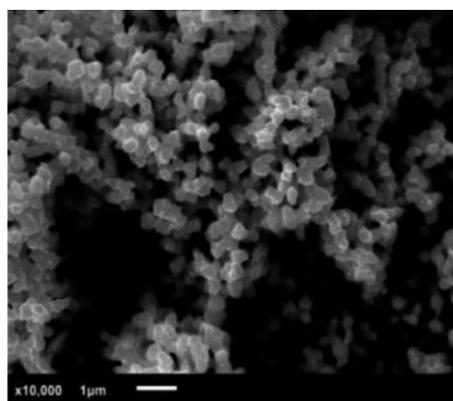
Фоточувствительность электроосажденных пленок  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  и  $\text{CuBi}_2\text{O}_4(\text{Ag})$  изучали методом фотоэлектрохимии (ПЕС) при модулированном освещении светом длины волны 465 нм (раствор 0,1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,1M  $\text{NaOH}$ ). Результаты показали, что полученный полупроводник также характеризуется проводимостью р-типа. На рис. 5 приведены зависимости плотности фототока для образцов тонких пленок с различным содержанием серебра в различных растворах.

Следует отметить, что при использовании  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  наблюдался более высокий темновой ток.

Для объективной оценки были рассчитаны фототок и квантовая эффективность преобразования света для каждой из электроосажденных композиций (таблица). Более высокие значения фототока были зафиксированы, когда в качестве раствора для измерений использовали 0,1 M  $\text{NaOH}$ . Однако было отмечено, что с увеличением концентрации ионов серебра в электролите осаждения и, следовательно, увеличением его количества в составе  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ , значения фиксированного фототока возрастают в обоих растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaOH}$ .

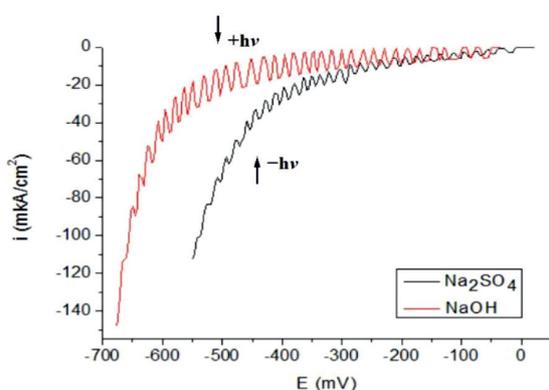


а) электролит без  $\text{Ag}$

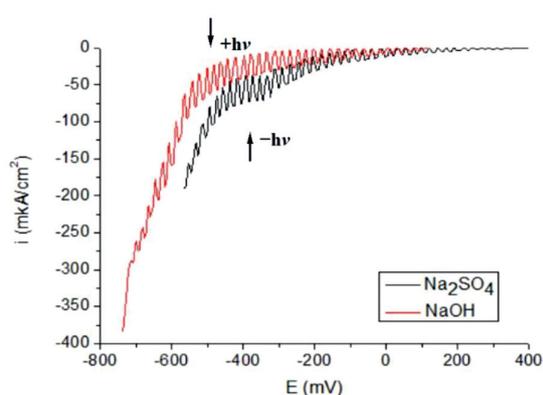


б) электролит с  $\text{Ag}$  ( $C_{\text{Ag}}=6 \cdot 10^{-5} \text{M}$ )

Рис. 4. Микрофотографии поверхности тонких пленок  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ , полученных по второму методу



а)



б)

Рис. 5. Фотополаризационные кривые  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  электродов, электроосажденных без допирования (а) и допированных серебром ( $6 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ) (б), исследованных в различных растворах

Численные значения фототока и квантового выхода для тонких пленок  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ , электроосажденных из различных растворов

Содержание Ag в исходном растворе	Плотность фототока, $i^{\text{ph}}$ , мкА/см <sup>2</sup>		Квантовый выход, $\Upsilon$ , %	
	0,1M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,1M NaOH	0,1M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,1M NaOH
0	8,9	16,7	1,0	1,9
$2,4 \cdot 10^{-5}$ M	26,2	18,6	2,3	2,1
$6 \cdot 10^{-5}$ M	37,7	42,2	4,4	4,9

Сравнение значений фототока указывает на возможность увеличения фотоактивности путем замены ионов висмута в структуре соединения ионами серебра. В легированных Ag пленках  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  ионы  $\text{Ag}^+$  замещают ионы  $\text{Bi}^{3+}$  и увеличивают концентрацию дырок. Улучшенный перенос дырок, вызванный легированием Ag, приводит не только к увеличению фототока, но и к подавлению фотокоррозии  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ . Введение ионов Ag в раствор позволило увеличить квантовый выход на 1,96 и 4,94 % для раствора NaOH и на 1,05 и 4,41 % для раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Величина фотоактивности пленок увеличилась в 4 раза. Высокие значения фототока в пленках сложного оксида  $\text{CuBi}_2\text{O}_4(\text{Ag})$ , полученных методом электроосаждения, позволяют считать этот материал перспективным для использования в фотоэлектрохимических солнечных элементах и фотоэлектрохимических устройствах разложения воды.

### Заключение

1. Разработан процесс получения сложно оксидной системы медь – висмут  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  с использованием метода вращения подложки (метод spincoating), который позволил получить поликристаллические пленки  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  с повышенной фоточувствительностью, р-типом проводимости. Для этого разработан новый состав электролита, включающий особо чистые соли нитратов меди и висмута с добавлением полиэтиленгликоля (PEG) для осаждения тонких пленок на FTO. Подтверждено положительное влияние использования PEG на уменьшение размеров агрегатов частиц на поверхности, уменьшение шероховатости, увеличение квантовой эффективности преобразования света в 2 раза.

2. Предложена новая стратегия в развитии метода электроосаждения и использовании прямого легирования  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  серебром для повышения эффективности разделения зарядов в электроосажденных фотоэлектродах из оксида меди – висмута. Изготовление таких электродов путем электроосаждения

из электролита, содержащего как основные компоненты, так и Ag, как легирующую добавку, позволяет синтезировать комплексное соединение с повышенной квантовой эффективностью за один этап. Улучшенный перенос дырок, вызванный легированием Ag, приводит не только к увеличению фототока, но и к подавлению фотокоррозии  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ . Введение небольшого количества ионов серебра ( $6 \cdot 10^{-5}$  M) в качестве легирующего элемента позволило увеличить фототок в 4 раза.

Полученные значения фототоков и квантовой эффективности преобразования излучения показывают преимущество разработанных методов перед ранее известными.

### Список литературы

1. Peter L.M. Photoelectrochemical Water Splitting at Semiconductor Electrodes: Fundamental Problems and New Perspectives. *Chem. Phys. Chem.* 2014. № 15. P. 1983.
2. Jiangtian L., Griep M., Choi Y., Chu D. Photoelectrochemical overall water splitting with textured  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  as photocathode. *Chem. Comm.* 2018. № 54 (24). P. 3331–3334.
3. Zhu L., Basnet P., Larson S.R., Jones L.P., Howe J.Y., Tripp R.A., Zhao Y. Visible Light- Induced Photoelectrochemical and Antimicrobial Properties of Hierarchical  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  by Facile Hydrothermal Synthesis. *Chemistry Select.* 2016. № 1. P. 1518–1524.
4. Berglund S., Abdi F., Bogdanoff P., Chemseddine A., Friedrich D., van de Krol R. Comprehensive Evaluation of  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  as a Photocathode Material for Photoelectrochemical Water Splitting. *Chem. Mater.* 2016. № 28. P. 4231–4242.
5. Kang D., Kim T., Kubota S.R., Cardiel A.C., Cha H.G., Kyoung C. Electrochemical Synthesis of Photoelectrodes and Catalysts for Use in Solar Water Splitting. *Chem. Rev.* 2015. № 115. P. 12839–12887. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00498.
6. Kang D., Hill J.C., Park Y., Choi K.-S. Photoelectrochemical Properties and Photostabilities of High Surface Area  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  and Ag-Doped  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  Photocathodes. *Chem. Mater.* 2016. № 28. P. 4331–4340.
7. Cao D., Nasori N., Wang Z., Mi Y., Wen L., Yang Y., Qu S., Wang Z., Lei Y. p-type  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ : an Easily Accessible Photocathodic Material for High-efficient Water Splitting. *J. Mater. Chem. A.* 2016. № 4. P. 8995–9001.
8. Пузикова Д.С., Дергачева М.Б., Хусурова Г.М. Исследование полупроводниковых пленок  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ , нанесенных методом SpinCoating // Вестник КазНУ. 2019. № 3. С. 645–651.
9. Puzikova D.S., Dergacheva M.B., Khussurova G.M. Thin semiconductor films  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  for photoelectrochemical solar cells. *Materials Today: Proceedings.* 2019. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.10.050.