
МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИЯ
ДЛЯ НОВЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

УДК 539.23

**ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО
ОСАЖДЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ MoS_x
ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА
НА КРЕМНИЕВОМ ФОТОКАТОДЕ**

© 2023 г. Д. В. Фоминский^а, Р. И. Романов^а,
О. В. Рубинковская^а, В. Н. Неволин^а, В. Ю. Фоминский^{а, *}

^аНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

*E-mail: vyfominskij@mephi.ru

Поступила в редакцию 12.07.2022 г.

После доработки 18.07.2022 г.

Принята к публикации 27.07.2022 г.

Исследована эффективность фото-активированного выделения водорода в кислотном растворе на катоде p-Si с нанесенной тонкой пленкой катализатора из аморфного сульфида молибдена. Установлено значительное влияние метода формирования пленки катализатора на качество фотокатода. Наибольшие фототоки обнаружены в случае нанесения каталитической пленки традиционным методом импульсного лазерного осаждения из мишени MoS_2 . Варьирование условий реакционного импульсного лазерного осаждения из мишени Mo в сероводороде не позволяло реализовать высокую эффективность получения водорода. Выявлены возможные причины различия функциональных характеристик созданных фотокатодов.

Ключевые слова: кремниевый фотокатод, фотоэлектрохимическое расщепление воды, сульфид молибдена, импульсное лазерное осаждение

DOI: 10.56304/S2079562922050141

ВВЕДЕНИЕ

Кремний p-типа проводимости (p-Si) является одним из перспективных фото-активных материалов для создания катодов, используемых в фото-электрохимических ячейках для получения водорода [1, 2]. Это обусловлено особенностью структуры энергетических зон p-Si в приповерхностной области катода, которая обеспечивает перемещение фото-генерированных электронов к поверхности кремния, а дырок в противоположном направлении. Для реализации высокой производительности требуется модификация поверхности p-Si, обеспечивающей, в частности, улучшение каталитических свойств [3]. Наиболее дешевым и перспективным материалом-катализатором является аморфный сульфид молибдена (a- MoS_x). Использование метода импульсного лазерного осаждения (ИЛО) позволяет наносить этот материал на различные подложки. При этом могут быть реализованы два способа, заключающиеся в лазерной абляции мишени MoS_2 в вакуумных условиях с использованием буферного газа и лазерной абляции молибдена в реакционном S-содержащем газе – сероводороде [4, 5]. Собственная электро-каталитическая активность получаемых таким обра-

зом наноматериалов в реакции выделения водорода различается слабо. Однако вопрос о применимости таких пленок-катализаторов для создания качественных кремниевых фотокатодов остается мало изученным. В работе проведены сравнительные исследования эффективности применения в кремниевых фотокатодах каталитических пленок из аморфного сульфида молибдена, формируемых методами вакуумного и реакционного ИЛО.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Предварительно образцы p-Si обрабатывались в растворе плавиковой кислоты и промывались в дистиллированной воде. На тыловую поверхность пластины p-Si методом ИЛО наносилась золотая пленка, что обеспечивало формирование омического контакта. Использовалось излучение лазера Solar LQ529. При вакуумном ИЛО пленка a- MoS_x создавалась путем абляции мишени MoS_2 в аргоне. При реакционном ИЛО проводилась абляция мишени Mo в сероводороде. Давление газов составляло 20 Па. При выборе условий осаждения использовались результаты предварительных исследований [4, 5]. В этих исследованиях установлены

режимы получения пленок а-MoS_x с повышенной концентрацией серы ($x \geq 3$). К тыловой поверхности созданных образцов прижимался проводник. Затем эта сторона и края кремниевой пластины закрывалась эпоксидной смолой. Толщина наносимых пленок варьировалась в интервале от 4 до 20 нм.

Химическое состояние элементов в осажденных пленках исследовалось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью спектрометра Thermo Fisher Scientific. Использовалось монохроматическое излучение Al K α (энергия фотона $h\nu = 1486.7$ эВ). Калибровка проводилась по положению пика, соответствующего основному уровню Au 4f_{7/2} на 84.0 эВ. При исследовании достаточно тонкой пленки а-MoS_x на кремнии существует возможность определения сдвига валентных зон этих материалов в контактной области. Определение сдвига между основными уровнями полупроводников в гетеропереходе позволило рассчитать смещение валентной зоны (Valiance Band Offset, VBO). Для оценки смещения зоны проводимости (Conduction Band Offset, CBO) использовались опубликованные и/или ранее полученные данные о ширине запрещенной зоны. Для расчета VBO в гетероструктуре была проведена серия измерений. Во-первых, были измерены РФЭС-спектры Mo 3d для достаточно толстой пленки а-MoS_x и подложки Si 2p вместе с соответствующими спектрами валентных зон. Во-вторых, спектры основных уровней Mo 3d и Si 2p были измерены для гетероструктуры а-MoS_x/p-Si, в которой толщина а-MoS_x была ~4 нм. В-третьих, значение VBO для гетеропереходов рассчитывалось по формуле:

$$VBO = (E_{Mo3d5/2} - VBM_{Mo})_{bulk} - (E_{Si2p3/2} - VBM_{Si})_{bulk} - (E_{Mo3d5/2} - E_{Si2p3/2})_{interface},$$

где VBM_{Mo} and VBM_{Si} — энергии верхнего края валентной зоны для а-MoS_x и Si соответственно, “interface” означает спектры гетеропереходов, а “bulk” — спектры толстых пленок и кремниевой подложки.

Фотоэлектрохимические свойства фотокатодов в реакции выделения водорода измерялись по трех электродной схеме в растворе 0.5 М H₂SO₄ с электродом сравнения Ag/AgCl. Скорость изменения потенциала при измерении линейных вольтамперограмм составляла 2 мВ/с. При измерении фототока образцы облучались потоком света от Хе лампы. Плотность мощности светового потока составляла ~100 мВт/см². В работе потенциал облучаемого светом фотокатода указывается относительно стандартного водородного электрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены линейные вольтамперограммы для фотокатодов p-Si с осажденными

пленками а-MoS_x. Толщина пленок составляла примерно 20 нм. Видно, что пленка, осажденная методом вакуумного ИЛО, оказывала более заметное положительное влияние на фототок по сравнению с пленкой, осажденной методом реакционного ИЛО. Это проявилось в более высоком значении фототока при нулевом напряжении (10 против 5 мА/см²). Однако напряжение начала газовой выделения оказалось выше для пленок, полученных реакционным ИЛО, и оно достигало 300 мВ (против 200 мВ).

Результаты исследования химического состояния элементов в относительно толстых пленках а-MoS_x (толщина ~20 нм) методом РФЭС показаны на рис. 2, 3. Видно, что спектры РФЭС для этих пленок во многом подобны. Спектры молибдена состоят в основном из дублета, который соответствует Mo⁴⁺. Это состояние реализуется при формировании химических связей молибдена и серы. Спектры S 2p состояли из двух дублетов, соответствующих мономерам S²⁻ и димерам S₂²⁻ в различных кластерах сульфида молибдена. Это указывает на то, что химическое состояние элементов в этих пленках, а также локальная упаковка атомов различаются не существенно. Реакционное ИЛО обеспечивает более “совершенное” химическое состояние пленок, что проявилось в форме узких пиков Mo 3d. В пленке, полученной методом вакуумного ИЛО, присутствовало небольшое количество кислорода (дублет при высоких энергиях связи). Такой же эффект был обнаружен в работе [6], где предполагалось внедрение кислорода из остаточного газа.

Эффект от внедрения кислорода оценивался как положительный, так как некоторые оксиды молибдена обладают хорошей проводимостью. В результате ускоряется токопрохождение через катализатор. Для пленки а-MoS_x, полученной методом вакуумного ИЛО, расчетная величина составила $x \sim 2.9$. В результате осаждения пленки с помощью метода реакционного ИЛО отношение атомных концентраций S/Mo составило $x \sim 3.6$.

Исследования методом РФЭС для более тонких пленок (толщина ~4 нм) позволили выявить влияние условий осаждения на химическое состояние интерфейса а-MoS_x/p-Si (рис. 4). Основное различие заключалось в появлении состояний Mo⁰ при использовании метода вакуумного ИЛО. Причина этого явления не до конца понятна. Оно могла быть обусловлена осаждением наночастиц Mo [7]. Однако более вероятным представляется протекание процессов селективного распыления атомов S с поверхности чистого кремния. При вакуумном ИЛО только после формирования сплошной пленки Mo мог достаточно эффективно протекать процесс “синтеза” соединения а-MoS_x и рост каталитической пленки. Тонкий межфазный

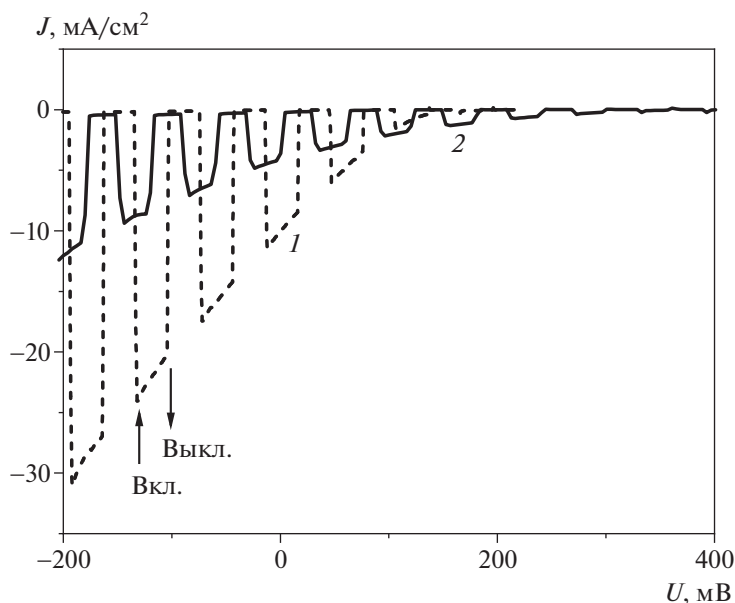


Рис. 1. Линейные вольтамперные характеристики, измеренные для фотокатода p-Si с каталитической пленкой a-MoS_x, нанесенной на поверхность кремния методами вакуумного (1) и реакционного (2) ИЛО. Измерение тока проводилось при включении и выключении светового потока от ксеноновой лампы.

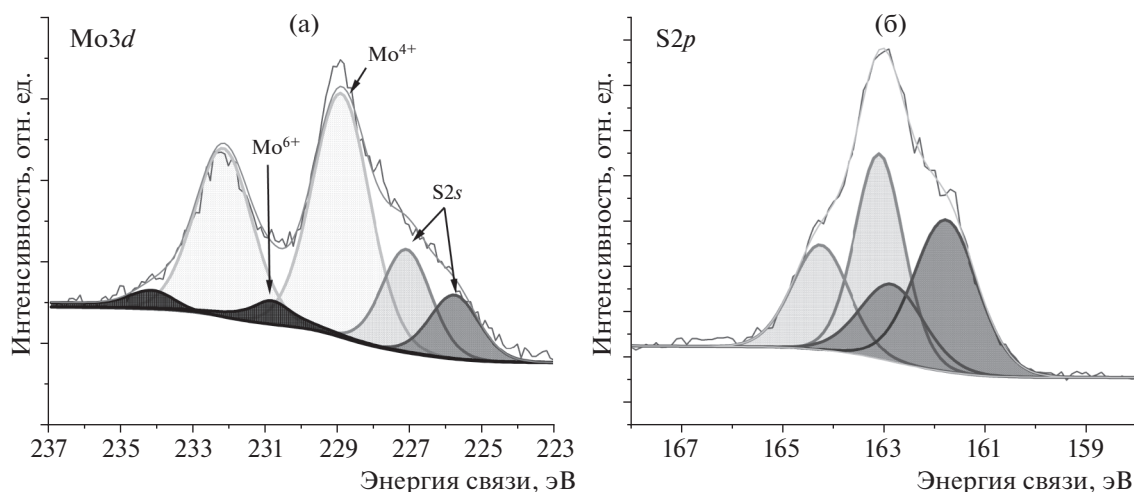


Рис. 2. Спектры РФЭС (а) Mo3d и (б) S2p для относительно толстой пленки a-MoS_x, полученной методом вакуумного ИЛО.

слой из металлического молибдена мог обеспечить защиту поверхности кремния от электрохимической коррозии (окисления) в процессе получения водорода. Это могло обеспечивать эффективное токопрохождение через интерфейс a-MoS_x/p-Si.

Исследование структуры энергетических зон на границе пленки a-MoS_x с кремнием p-Si показало, что VBO для этих пленок различаются не существенно и составляют примерно 0.3–0.4 эВ. При этом верхний край валентной зоны этих пленок располагается выше края валентной зоны на

поверхности p-Si. Соответственно, нижний край зоны проводимости пленок MoS_x располагался выше края зоны проводимости p-Si. Предполагалось, что ширина запрещенной зоны пленок сульфида молибдена составляет примерно 1.5 эВ [3]. При такой особенности взаимного расположения энергетических зон возникает энергетический барьер для движения фото-генерированных электронов к поверхности катализатора MoS_x. Процесс фото-активированного получения водорода при такой конфигурации зон, как правило, протекает

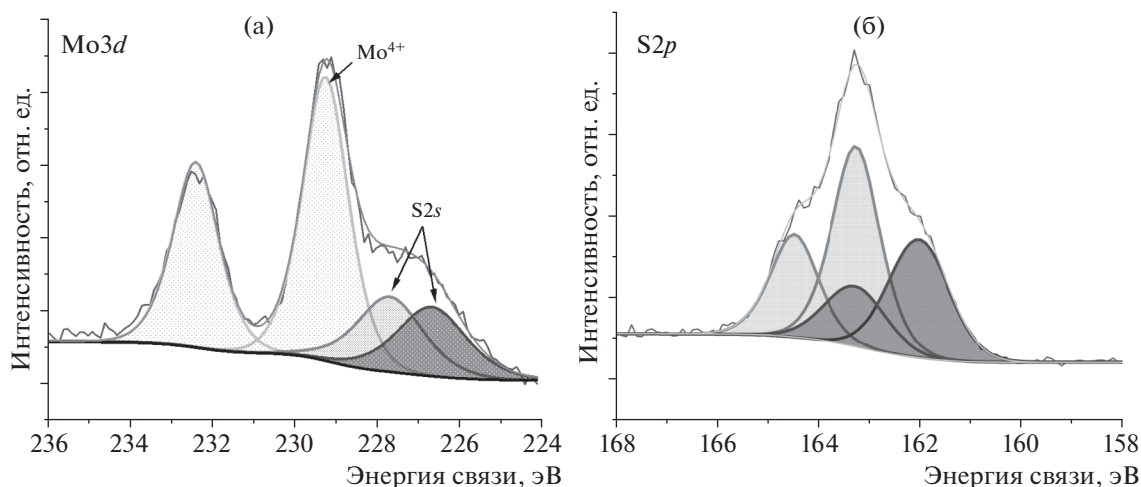


Рис. 3. Спектры РФЭС (а) Mo3d и (б) S2p для относительно толстой пленки a-MoS_x, полученной методом реакционного ИЛО.

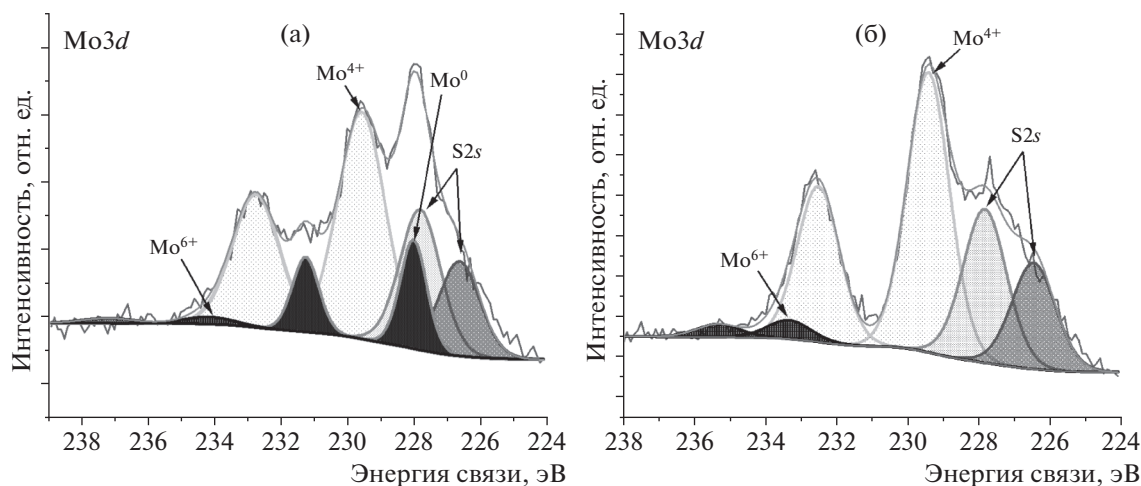


Рис. 4. Спектры РФЭС Mo3d для пленок a-MoS_x толщиной ~4 нм, полученных методами (а) вакуумного ИЛО и (б) реакционного ИЛО.

по Z-схеме. Фото-генерированные электроны участвуют в процессах рекомбинации с дырками, образовавшимися в полупроводниковой пленке MoS_x под световым потоком. Для пленок MoS_x, сформированных вакуумным ИЛО, может реализоваться другой механизм переноса фото-генерированных электронов, заключающийся в их туннелировании из p-Si в наночастицы Mo, а затем на поверхность a-MoS_x. Возможность этого механизма и его значение для фото-активированного получения водорода на фотокатоде a-MoS_x/p-Si будут исследованы в дальнейшем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При использовании пленок a-MoS_x в качестве катализаторов реакции выделения водорода на

кремниевых фотокатодах с p-типом проводимости метод осаждения пленок на кремниевые пластины может оказывать существенное влияние на функциональные характеристики фотокатода. При применении реакционного ИЛО формируются пленки с относительно совершенной локальной упаковкой атомов в кластеры, характерные для соединений a-MoS_x с $x \geq 3$. В случае вакуумного ИЛО химический состав пленок, локальная упаковка и химическое состояние интерфейса с p-Si оказываются менее совершенными, что проявляется в слабом окислении объема пленки-катализатора, формировании тонкого металлического межфазного слоя и внедрении в катализатор наночастиц из металлического молибдена. Эти факторы способствуют повышению эффективности фото-активированного выделения водорода по такому

параметру, как плотность фототока при нулевом потенциале. Однако потенциал, определяющий начало процесса выделения водорода, оказывается выше для пленок-катализаторов, созданных методом реакционного ИЛО.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке НИЯУ МИФИ Российским научным фондом (проект 19-19-00081).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Jena A., Chen C.-J., Chang H., Hu S.-F., Liu R.-Sh. // *J. Mater. Chem. A*. 2021. V. 9. P. 3767–3785. <https://doi.org/10.1039/D0TA10791C>
2. Hou Y., Abrams B.L., Vesborg P., Björketun M.E., Herbst K., Bech L., Setti A.M., Damsgaard C.D., Pedersen T., Hansen O., Rossmeisl J., Dahl S., Nørskov J.K., Chorkendorff I. // *Nat. Mater.* 2011. V. 10. P. 434–438. <https://doi.org/10.1038/nmat3008>
3. Fominski V., Romanov R., Fominski D., Rubinkovskaya O., Demin M., Shvets P., Goikhman A. // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. P. 2080. <https://doi.org/10.3390/nano12122080>
4. Fominski V.Y., Romanov R.I., Fominski D.V., Dzhu-maev P.S., Troyan I.A. // *Opt. Laser Technol.* 2018. V. 102. P. 74–84. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.12.028>
5. Fominski V.Yu., Romanov R.I., Fominski D.V., Shelyakov A.V. // *Thin Solid Films*. 2017. V. 642. P. 58–68. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.09.020>
6. Giuffredi G., Mezzetti A., Perego A., Mazzolini P., Prato M., Fumagalli F., Lin Y.-Ch., Liu Ch., Ivanov I.N., Belianinov A., Colombo M., Divitini G., Ducati C., Duscher G., Paretzky A.A., Geohegan D.B., Fonzo F.D. // *Small*. 2020. V. 16. P. 2004047. <https://doi.org/10.1002/smll.202004047>
7. Fominski V., Demin M., Fominski D., Romanov R., Goikhman A., Maksimova K. // *Nanomaterials*. 2020. V. 10 (2). P. 201. <https://doi.org/10.3390/nano10020201>

Optimization of the MoS_x Pulsed Laser Deposition of Thin-Film Catalyst for Efficient Hydrogen Evolution Reaction on a Silicon Photocathode

D. V. Fominski¹, R. I. Romanov¹, O. V. Rubinkovskaya¹, V. N. Nevolin¹, and V. Yu. Fominski^{1, *}

¹National Research Nuclear University MEPHI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

*e-mail: vyfominskij@mephi.ru

Received July 12, 2022; revised July 18, 2022; accepted July 27, 2022

Abstract—The efficiency of photoactivated hydrogen evolution in an acidic solution on p-Si cathode with thin film of amorphous molybdenum sulfide catalyst was investigated. A significant influence of the method of forming the catalyst film on the photocathode quality was established. The greatest photocurrent value in the case of applying a catalytic film by the traditional method of pulsed laser deposition from MoS₂ target was found. Varying the conditions of the reaction pulsed laser deposition from the Mo target in hydrogen sulfide didn't allow the high hydrogen production to be realized. Possible reasons for the difference in the functional characteristics of the created photocathodes was identified.

Keywords: silicon photocathode, photoelectrochemical water splitting, molybdenum sulfide, pulsed laser deposition