

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 544.6: 544.52 (043.3) + 544.526.5 (043.3)

БОНДАРЕНКО  
Евгений Андреевич

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
ОКСОСУЛЬФИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук  
по специальности 02.00.04 – физическая химия

Минск, 2020

Работа выполнена в Белорусском государственном университете на кафедре электрохимии

Научный руководитель – **Стрельцов Евгений Анатольевич**  
доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой электрохимии  
химического факультета  
Белорусского государственного университета

Официальные оппоненты: **Боднар Иван Васильевич**  
доктор химических наук, профессор,  
профессор кафедры защиты информации  
УО «Белорусский государственный  
университет информатики и радиоэлектроники»

**Врублевская Ольга Николаевна**  
кандидат химических наук, доцент,  
ученый секретарь учреждения  
Белорусского государственного университета  
«Научно-исследовательский институт  
физико-химических проблем»

Оппонирующая организация – Государственное научное учреждение  
«Институт общей и неорганической химии  
Национальной академии наук Беларуси»

Защита состоится 6 октября 2020 г. в 10.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.01.09 при Белорусском государственном университете по адресу: 220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 8 (юридический факультет), ауд. 407. Телефон ученого секретаря +375-17-209-55-58.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного университета.

Автореферат разослан « » сентября 2020 г.

И.о. ученого секретаря  
совета по защите диссертаций,  
доктор химических наук



М.В. Артемьев

## КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие наблюдается значительный научный интерес к слоистым материалам, таким как графен и его производные, графитоподобному нитриду бора, дихалькогенидам и двойным гидроксидам переходных металлов, перовскитам и др. Они находят применение в электронике и оптоэлектронике, катализе, получении материалов для хранения и преобразования энергии. Полупроводниковые оксосульфиды висмута ( $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{Bi}_2\text{OS}_2$ ,  $\text{Bi}_3\text{O}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_{18}\text{O}_{15}\text{S}_{12}$  и др.) также обладают слоистым строением кристаллов, характеризуются возможностью широкого варьирования состава, что, в свою очередь, позволяет эффективно управлять их зонной структурой (в частности, шириной запрещенной зоны). Синтезированные в конце XX века, эти соединения привлекли пристальное внимание только в 2012 году, после обнаружения на них эффекта сверхпроводимости. К началу выполнения данной диссертационной работы, только одна публикация была посвящена изучению фотоэлектрохимических и фотокаталитических свойств такого оксосульфида как  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{S}$ . Эта ситуация являлась достаточно необычной, поскольку фотоэлектрохимия и фотокаталитические свойства большинства полупроводниковых соединений висмута (сульфида  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , оксогалогенидов висмута –  $\text{BiOCl}$ ,  $\text{BiOBr}$ ,  $\text{BiOI}$ , сложных оксидов и др.) изучены чрезвычайно широко. Высокий интерес к полупроводниковым соединениям висмута связан с тем, что они являются эффективными абсорберами светового излучения, в зависимости от условий получения и вводимых примесей обладают как электронным, так и дырочным типом проводимости, а также малотоксичны.

Отмеченные выше особенности определили выбор в качестве объектов исследования оксосульфиды висмута, которые являются слоистыми полупроводниками с ярко выраженной анизотропией физических свойств. Кроме того, их ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) может эффективно варьироваться за счет различного содержания кислорода и серы. Последнее обстоятельство связано с сильным различием величин  $E_g$  для  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  – соответственно 1,3 эВ и 2,7 эВ.

В данной работе обнаружено и детально исследовано уникальное фотоэлектрохимическое явление на пленочных полупроводниковых электродах оксосульфидов висмута – эффект гигантской квантовой эффективности фототока (до 2500 %). Понимание механизма фотоэлектрохимических процессов на электродах из оксосульфидов висмута представляет интерес для разработки солнечных элементов нового поколения, фотокатализа и оптоэлектронных приложений.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Связь работы с крупными научными программами, темами.** Исследования по тематике данной диссертационной работы проводили в 2015–2020 гг. на кафедре электрохимии Белорусского государственного университета. Научные исследования соответствуют приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2015–2020 годы, которые утверждены Постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 12.03.2015 № 190 (химический синтез и продукты). Отдельные этапы работы выполнены в рамках следующих государственных программ научных исследований (ГПНИ) и исследовательских проектов:

1) ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника», подпрограмма «Фотоника», задание 1.2.02 «Оптические наносенсоры и фоточувствительные наноструктуры», подзадание 1.2.02.1 «Экологичные высокоэффективные фотовольтаические элементы и фотодетекторы на основе наноструктурированных оксидных и сульфидных соединений висмута и меди»; (2016–2020 гг.; № гос.рег. 20162088).

2) ГПНИ «Химические технологии и материалы», подпрограмма «Новые химические технологии и продукты», задание 1.07. «Электрохимическое формирование новых термоэлектрических материалов на основе слоистых полупроводников» (2016–2018 гг.; № гос.рег. 20162106).

3) Проект, финансируемый Министерством образования Республики Беларусь: «Электрохимия халькогенидных и оксохалькогенидных соединений висмута» (01.01.2018–31.12.2018; № гос. рег. 20180477).

4) Проект, финансируемый Белорусским государственным университетом: «Формирование и свойства наноструктурированных и слоистых халькогенидов висмута» (01.01.2017–31.12.2017).

### **Цель и задачи исследования.**

*Цель работы* – установление механизма и выявление закономерностей фотоэлектрохимических процессов, протекающих на поверхности пленок оксосульфидов висмута (ОСВ) в растворах, содержащих различные окислительно-восстановительные системы и создание на этой основе фоточувствительных электродов для жидкостных солнечных элементов и оптоэлектронных устройств.

Достижение указанных целей предполагало решение следующих основных задач:

– разработку метода химического осаждения пленок ОСВ различной толщины с варьируемым мольным соотношением серы и кислорода на различные

проводящие и диэлектрические подложки; проведение физико-химической характеристики сформированных пленок;

– установление механизма фотоиндуцированных процессов, протекающих на поверхности пленок ОСВ в растворах электролитов, содержащих различные окислительно-восстановительные системы;

– установление зависимости фототока ОСВ электродов от интенсивности и длины волны поглощаемого света, толщины пленок;

– изучение коррозионной и фотокоррозионной стабильности пленок ОСВ в водных и неводных растворах.

*Объекты исследования:* тонкие (300–1300 нм) пленки оксосульфидов висмута, сформированные с использованием метода химического осаждения; продукты химических превращений, образующиеся на поверхности пленок ОСВ в водных растворах, содержащих иодид-, сульфид- и гексацианоферрат (II,III)-анионы.

*Предмет исследования:* фотоэлектрохимические процессы, протекающие на поверхности полупроводниковых пленок оксосульфидов висмута, а также процессы фотогенерации, разделения, зарядового транспорта в слоистых кристаллах ОСВ, процессы ионного обмена на гетерогранице с электролитом, в том числе индуцированные светом.

#### **Научная новизна полученных результатов:**

1) Выявлен и детально исследован уникальный фотоэлектрохимический эффект, протекающий на поверхности пленочных полупроводниковых ОСВ электродов и заключающийся в аномально высокой квантовой эффективности фототока ( $\gamma \sim 2500\%$ ).

2) Установлен механизм эффекта гигантской квантовой эффективности фототока (ГКЭФ) в водных и неводных растворах электролитов, содержащих акцепторы фотоэлектронов (окислители), а также зависимость величины  $\gamma$  от концентрации окислителя, интенсивности падающего света и толщины пленки полупроводника.

3) Проведен сравнительный анализ коррозионной устойчивости пленок ОСВ в водных и неводных растворах, обусловленной процессами ионного обмена, протеканием протолитических реакций и образованием осадков малорастворимых соединений. Выявлена зависимость электрокаталитических свойств фотоэлектродов от поверхностной концентрации атомов серы.

4) Разработан метод химического осаждения ОСВ на различные проводящие и диэлектрические подложки, позволяющий получать пленки с контролируемой толщиной, мольным соотношением висмут/сера и спектральной чувствительностью.

#### **Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

1) Эффект ГКЭФ на пленках оксосульфида висмута, контактирующих с водными и апротонными растворами электролитов, содержащих различные

окислители ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{I}_2$ , хинон, пероксид водорода и др.), при котором величина квантовой эффективности фототока  $Y \gg 100\%$ , в то время как для классических ФЭХ систем она не превышает  $100\%$ .

2) Механизм эффекта ГКЭФ, заключающийся в том, что при освещении полупроводника происходит увеличение электронной фотопроводимости пленок ОСВ, что позволяет носителям заряда из внешней цепи достигать гетерограницы с электролитом и участвовать в восстановительном процессе. Рост фотопроводимости полупроводника обусловлен эффективным пространственным разделением фотозарядов за счет того, что фотодырки захватываются ловушками в запрещенной зоне.

3) Зависимость квантовой эффективности фототока ( $Y$ ) от интенсивности освещения (уменьшение  $Y$  с ростом интенсивности), а также наличие порогового характера чувствительности величины  $Y$  от концентрации окислителя в растворе и толщины пленки.

4) Метод химического осаждения оксосульфидов висмута на различные подложки (проводящие стекла, монокристаллический кремний и др.) из водных растворов, содержащих в качестве прекурсоров соль висмута, лиганд (триэтанолламин) и тиомочевину, позволяющий получать пленки варьруемой толщины, с регулируемым молярным соотношением висмут/сера, а также спектральной чувствительностью.

5) Обнаружение высокой фотокоррозионной и коррозионной устойчивости пленок ОСВ в апротонных растворителях (ацетонитрил), а также возможность увеличения эффекта ГКЭФ на порядок путем придания поверхности фотоэлектрода электрокаталитических свойств, за её счет обогащения атомами серы (S-terminated surface).

**Личный вклад соискателя.** Основная часть экспериментальных данных получена лично автором. Планирование исследований, анализ и обобщение результатов эксперимента, подготовка и написание научных публикаций осуществлялись совместно с научным руководителем профессором Е.А. Стрельцовым. Участие соавторов научных публикаций заключалось в частичном планировании эксперимента, обсуждении полученных экспериментальных данных и подготовке статей. Спектроскопические исследования (спектроскопия комбинационного рассеяния света и спектроскопия пропускания) выполнены к.ф.-м.н., доцентом А.В. Мазаником и к.ф.-м.н. О.В. Королик.

**Апробация результатов диссертации.** Основные результаты доложены на следующих конференциях: Belarus-Swedish Workshop «Novel materials for energy conversion and storage» (Minsk, 2016); международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование» (Минск, 2016); the 21st Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry (Szeged, Hungary, 2017); 8-ой Международной конференции по

химии и химическому образованию «Свиридовские чтения-2018» (Минск, 2018); The IEEE 8th International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” (Zatoka, Ukraine, 2018); The IEEE 9th International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” (Odessa, Ukraine, 2019); Алферовские чтения, посвященные 90-летию со дня рождения лауреата Нобелевской премии, академика Ж.И. Алферова (Минск, 2020).

**Опубликованность результатов диссертации.** По результатам исследований, составляющих основу диссертационной работы, опубликовано 8 научных работ, в том числе 3 статьи в научных рецензируемых изданиях, соответствующих пункту 18 «Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь» общим объемом 3,4 авторского листа, 1 статья в сборнике материалов научных конференций, 4 тезисов докладов научной конференции.

Практическая значимость результатов работы подтверждена патентом Республики Беларусь №22996 от 27.03.2020 «Способ получения фоточувствительных пленок оксосульфида висмута». Авторы: Е.А. Стрельцов, Е.А. Бондаренко.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из перечня сокращений и условных обозначений, введения, общей характеристики работы, 5 глав, заключения, библиографического списка и 3 приложений. Работа изложена на 112 страницах, включает 6 таблиц и 53 иллюстрации на 48 страницах Библиографический список содержит 153 наименований литературы на 14 страницах, включая 8 публикаций соискателя на 2 страницах.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** обобщены и проанализированы литературные данные о принципах работы фотоэлектрохимических (ФЭХ) солнечных элементов с полупроводниковыми электродами, а также требования, выдвигаемые к ним, для достижения высоких коэффициентов преобразования световой энергии в электрическую. Анализ литературы показал, что в настоящий момент отмечается большой интерес к полупроводниковым соединениями висмута для ФЭХ, фотокаталитических и оптоэлектронных применений. В этой связи интенсивно изучаются различные полиморфные модификации  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , оксогалогениды ( $\text{BiOCl}$ ,  $\text{BiOBr}$ ,  $\text{BiOI}$ ), халькогениды, а также разнообразные сложноксидные соединения ( $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ ).

Показано, что отдельную нишу среди полупроводниковых соединений висмута занимают оксосульфиды ( $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{OS}_2$ ,  $\text{Bi}_3\text{O}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_{18}\text{O}_{15}\text{S}_{12}$ ). Эти соединения привлекли пристальное внимание, прежде всего, своими магнитными и электрофизическими свойствами при низких температурах (явление сверхпроводимости). В тоже время, изучение фотокаталитических и

ФЭХ свойств оксосульфидов висмута (ОСВ) на момент начала данной работы (2016 год) было ограничено одной публикацией.

Отмечается, что все описанные в литературе ОСВ характеризуются слоистым кристаллическим строением с наличием плоскостей Ван-дер-Ваальса. Аналогичное слоистое строение наблюдается и для многих других соединений висмута, в частности, оксогалогенидов ( $\text{BiOCl}$ ,  $\text{BiOBr}$ ,  $\text{BiOI}$ ). Сходство кристаллического строения оксогалогенидов и оксосульфидов позволяло надеяться, что последние окажутся перспективными материалами, для преобразования и запасаения солнечной энергии. Кроме того, ОСВ являются хорошими абсорберами солнечного света – они имеют высокие коэффициенты оптического поглощения, а также прямые оптические переходы.

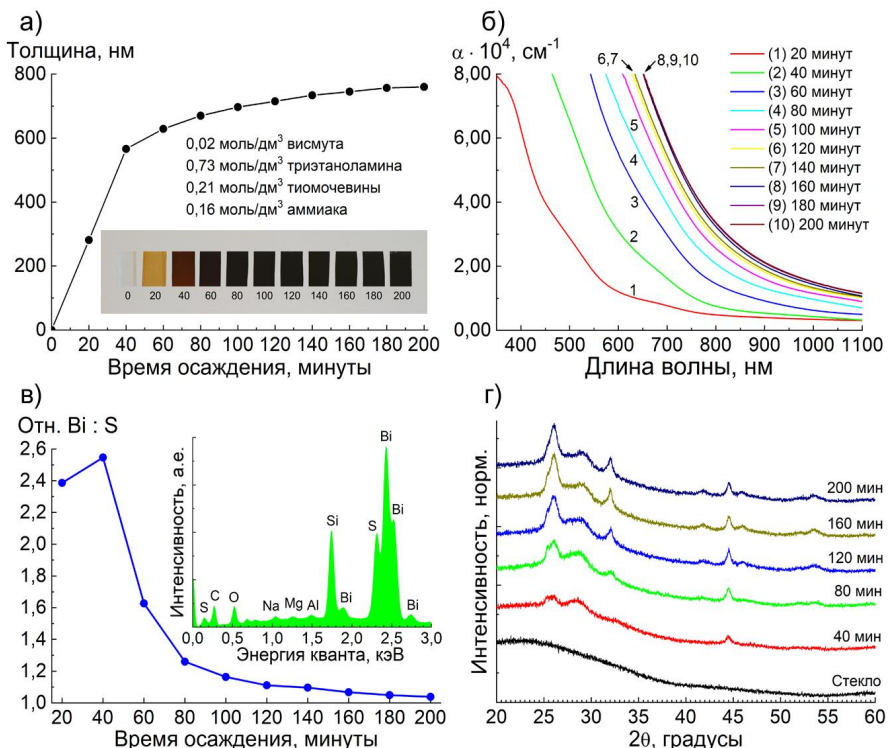
В данной главе также сделано заключение о том, что наиболее удобные и технологичные варианты солнечных ячеек предполагают использование тонкопленочных электродов. В тоже время, методы получения пленок ОСВ в литературе не описаны. Поэтому актуальной, являлась разработка метода химического осаждения пленок ОСВ различной толщины с контролируемым мольным соотношением серы и кислорода на различные проводящие подложки.

Во **второй главе** описан метод осаждения пленок ОСВ на поверхность проводящих стекол на основе легированного оловом оксида индия (indium tin oxide – ИТО) и легированного фтором диоксида олова (fluorine doped tin oxide – ФТО), монокристаллический кремний, кварц и др., а также методы характеристики сформированных пленок ОСВ, а именно: рентгенофазовый анализ, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия (СЭМ, ПЭМ), спектроскопия поглощения, рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (англ. energy-dispersive X-ray spectroscopy – EDX), термогравиметрический анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния света, метод индуцированных светом динамических дифракционных решеток (light induced transient grating method), электрохимические методы (поляризационные измерения, хроноамперометрия, спектроскопия фототока). ФЭХ измерения проводили в трехэлектродной ячейке при освещении монохроматическим светом. Квантовую эффективность фототока ( $Y$ ) определяли как отношение числа электронов, перенесенных в электрохимической цепи, к числу падающих фотонов. Все измерения выполняли как минимум на трёх партиях образцов.

**Третья глава** посвящена получению и физико-химической характеристике пленок ОСВ. В работе был разработан метод их химического осаждения из водных растворов, содержащих в качестве прекурсоров нитрат висмута (III), триэтанолламин и тиомочевину. Путем изменения времени осаждения, концентрации растворов и их температуры осуществлялось варьирование толщины и состава пленок.



Пленки ОСВ осаждали в течение 20–200 минут (Рисунок 1 а). Скорость осаждения пленок имеет малый индукционный период. После 40 минут наблюдается замедление роста пленок, а после 200 минут – процесс прекращается. Это, связано с расходом прекурсоров по мере роста толщины пленки.



Вставка (а) – изображения пленок, вставка (в) – EDX спектр пленки на стекле

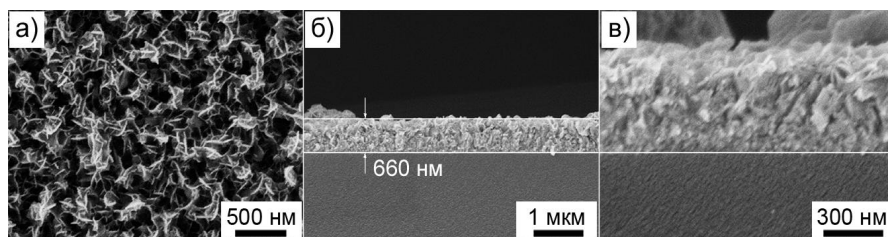
**Рисунок 1. – Зависимость толщины пленки от времени осаждения (а); спектры поглощения (б); мольное соотношение Bi/S в пленке от времени осаждения (в), рентгеновские дифрактограммы пленок (г)**

Кроме пленок ОСВ с толщиной порядка 800 нм (Рисунок 1 а), в работе были получены пленки толщиной до 1300 нм путем дополнительного осаждения вещества в новом растворе на уже сформированные пленки.

Окраска пленок изменяется от коричневато-желтой на ранних стадиях осаждения, до черно-коричневой на завершающих (вставка на рисунке 1 а). Пленки характеризуются большими коэффициентами поглощения света ( $\alpha$ ) в видимой части солнечного спектра (Рисунок 1 б). Увеличение времени осаждения пленок способствует обогащению состава пленок серой (Рисунок 1 в), что

согласуется с наблюдаемым смещением края поглощения в область больших длин волн. Это связано с тем, что ширина запрещенной зоны  $E_g$  оксида висмута составляет 2,7 эВ, а сульфида – 1,3 эВ.

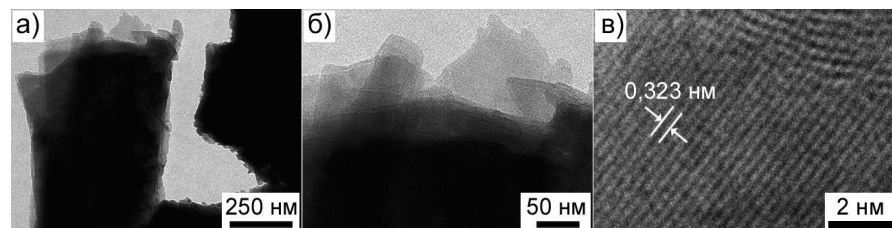
На рентгеновских дифрактограммах можно наблюдать до 10 рефлексов (Рисунок 1 г). Их положение не позволяет рассматривать полученные пленки как один из описанных в литературе оксосульфидов. Идентификация кристаллической структуры синтезированных ОСВ оказалась затруднительной ввиду невысокой интенсивности рефлексов и их значительного уширения на рентгенограммах. Причинами отмеченной особенности могут быть наноструктурированность полупроводника, его высокая дефектность и наличие напряжений в хаотически уложенных пластинчатых кристаллитах (Рисунок 2).



Время осаждения пленки ОСВ – 80 минут

**Рисунок 2. – СЭМ изображения поверхности (а) и скола (б, в) пленки ОСВ при разном увеличении**

Из данных ПЭМ отчетливо видно слоистое строение, а также кристаллическая структура отдельных пластинчатых кристаллитов (Рисунок 3).

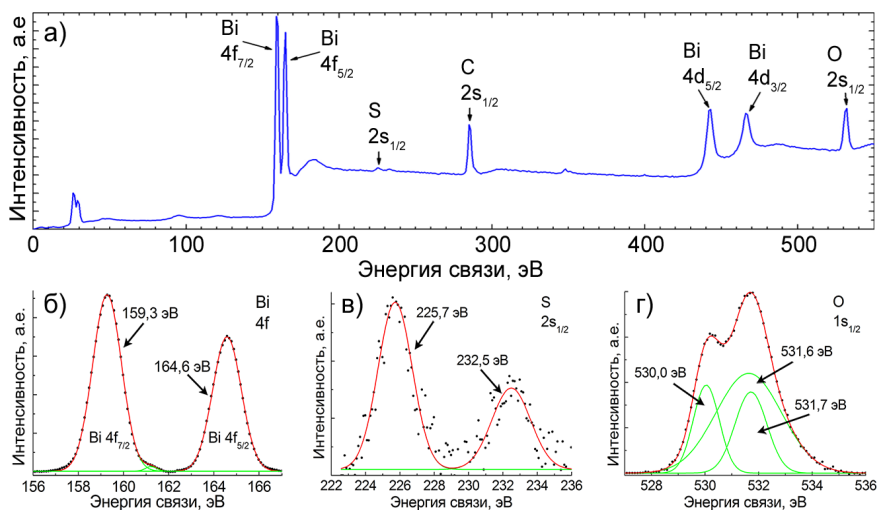


**Рисунок 3. – Изображения наночастиц и нанопластинок оксосульфида висмута, полученные с помощью метода ПЭМ**

Обзорный РФЭС спектр (Рисунок 4 а) демонстрирует наличие трех основных элементов: кислорода, серы и висмута, что свидетельствует о химической чистоте полученных пленок ОСВ методом осаждения из раствора. Висмут имеет наибольшее число фотоэлектронных пиков. Наиболее сильно выраженные рефлексы 4f-электронов находятся при 159,3 и 164,6 эВ, что указывает на степень окисления висмута +3. Наиболее интенсивные линии серы

(2s) расположены при 225,7 и 232,5 эВ. Это позволяет сделать вывод, что атомы серы имеют степень окисления  $-2$  и  $+6$  (сульфидная и сульфатная сера). Однако при ионном травлении поверхности пик при 232,5 эВ исчезает, что говорит о поверхностно-окисленной сере ( $+6$ ) в исходной пленке.

Кислород в спектрах РФЭС представлен суперпозицией двух пиков с максимумами при 530,0 и 531,7 эВ. Отмеченная особенность, является следствием наличия двух типов связей: связи кислорода с висмутом (в форме оксида) и связи сера-кислород. Рядом с рефлексом 531,7 эВ имеется также широкий пик при 531,6 эВ, который можно приписать наличию поверхностных ОН-групп.

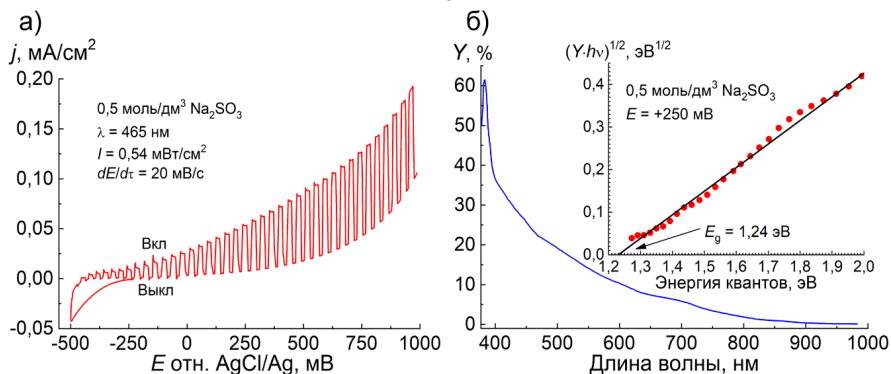


Время осаждения пленки ОСВ – 80 минут

**Рисунок 4. – Обзорный РФЭС спектр пленки ОСВ (а), спектр 4f-электронов висмута (б), спектр 2s-электронов серы (в), спектр 1s-электронов кислорода (г)**

В четвертой главе рассмотрены ФЭХ свойства пленочных ОСВ электродов. Эти электроды характеризуются высокими значениями фототока в реакции окисления такого восстановителя, как сульфит-анион (Рисунок 5 а).

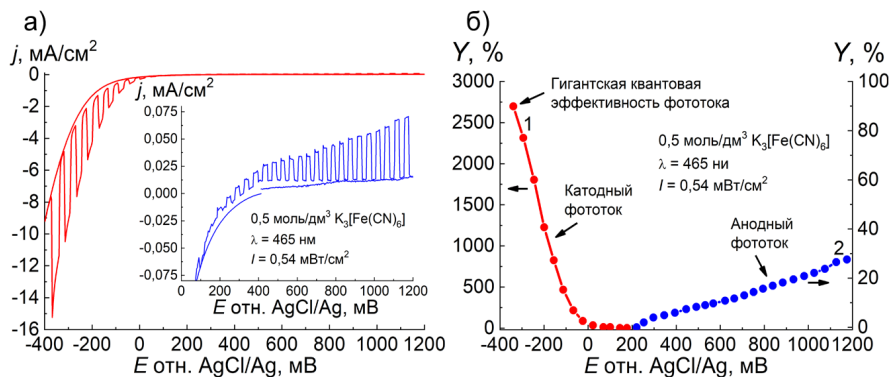
Для определения ширины запрещенной зоны полупроводника была измерена спектральная зависимость квантовой эффективности ( $Y$ ) фототока (Рисунок 5 б). Красная граница фототока составляет около 900 нм. На вставке представлена зависимость  $(Yh\nu)^{1/2} - h\nu$ , в координатах Тауца для непрямых переходов. Эта зависимость хорошо линейризуется, а экстраполяция её на ось абсцисс дает значение  $E_g = 1,24 \pm 0,01$  эВ.



Время осаждения пленки ОСВ – 80 минут. Вставка на рисунке б: определение ширины запрещенной зоны для непрямого оптического перехода

**Рисунок 5. – Фотополяризационная кривая (а) пленки ОСВ при периодическом освещении в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и спектральная зависимость квантовой эффективности фототока (б)**

Рассмотрим ФЭХ поведение ОСВ электродов в растворе, содержащем такой окислитель как  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (Рисунок 6 а). В этом растворе, также как и в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , регистрируется анодный фототок (показан на вставке). Его величина достигает  $60 \text{ мкА/см}^2$  при  $E = +1200 \text{ мВ}$ . Принципиальное отличие данной системы состоит в том, что наряду с анодным фототоком, при катодной поляризации электрода начинает регистрироваться на несколько порядков больший катодный фототок ( $\sim 7 \text{ мА/см}^2$  при  $E = -400 \text{ мВ}$ ).

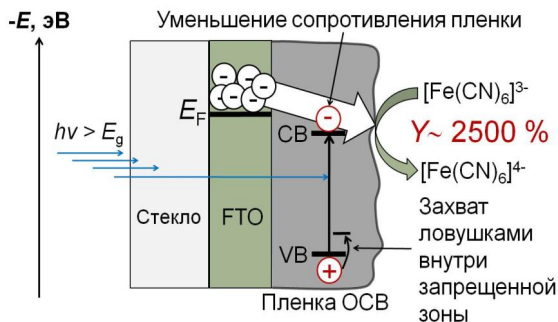


**Рисунок 6. – Фотополяризационная кривая (а) и зависимость квантовой эффективности фототока от электродного потенциала (б)**

Расчет квантовой эффективности катодного фототока показывает, что её величина значительно превышает 100 % и достигает 2500 % (!) и более (Рисунок

б б, кривая 1). Для анодного фототока квантовая эффективность значительно меньше и составляет 30 % (Рисунок 6 б, кривая 2). Таким образом, для ОСВ-электродов *обнаружен эффект гигантской квантовой эффективности фототока* (ГКЭФ).

В чем же состоит механизм этого явления? Условие  $Y > 100\%$  означает, что наряду с фотоэлектронами, в восстановительном (катодном) процессе участвуют и темновые электроны из внешней цепи (Рисунок 7). При электрохимической катодной поляризации электрода уровень Ферми FTO становится выше дна зоны проводимости (CB) полупроводника и электроны из FTO поступают в пленку и далее в раствор. Действие света приводит к резкому увеличению фотопроводимости пленок и уменьшает энергетический барьер, препятствующий захвату электронов частицами окислителя.

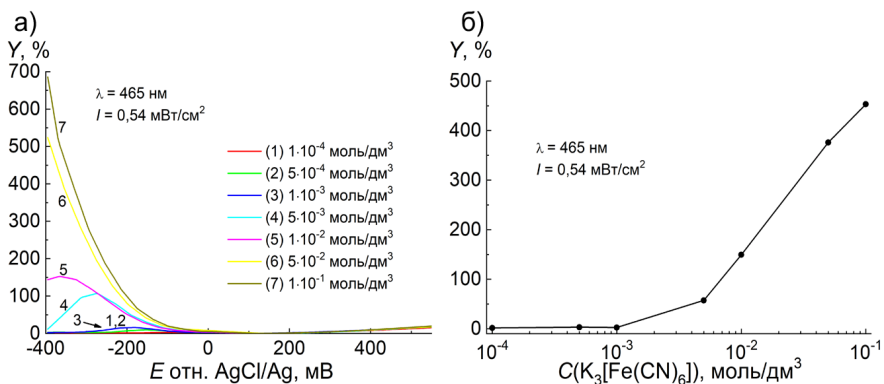


**Рисунок 7. – Схема, иллюстрирующая эффект гигантской квантовой эффективности фототока на пленочных электродах ОСВ**

Для обеспечения фотопроводимости пленок необходимо пространственное разделение фотозарядов. Поскольку пленки ОСВ характеризуются высокой дефектностью, это способствует образованию в запрещенной зоне полупроводника энергетических уровней, которые выполняют функцию дырочных ловушек. Наличие таких ловушек было подтверждено путем измерения зависимости электрической проводимости пленки от времени при периодическом освещении (в отсутствие раствора). Было обнаружено, что проводимость при освещении крайне медленно нарастает (в течение нескольких часов), а при выключении света также медленно релаксирует к исходному значению. Анализ литературы показывает, что подобные процессы долговременной релаксации концентрации фотозарядов характерны для высокодефектных полупроводников, имеющих дырочные ловушки и, в частности, для пленок сульфида висмута.

Установлено, что величина эффекта ГКЭФ в значительной степени определяется концентрацией окислителя. Соответствующие зависимости

представлены на рисунке 8. Исследования проводились при варьировании концентрации  $K_3[Fe(CN)_6]$  в широких пределах: от  $10^{-4}$  до  $10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>. Видно, что резкий рост фототока наблюдается при концентрации  $K_3[Fe(CN)_6]$  более  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. Сильная зависимость величины фототока от концентрации окислителя, а также перемешивания раствора свидетельствует в пользу диффузионно-лимитированного характера протекающего ФЭХ процесса.



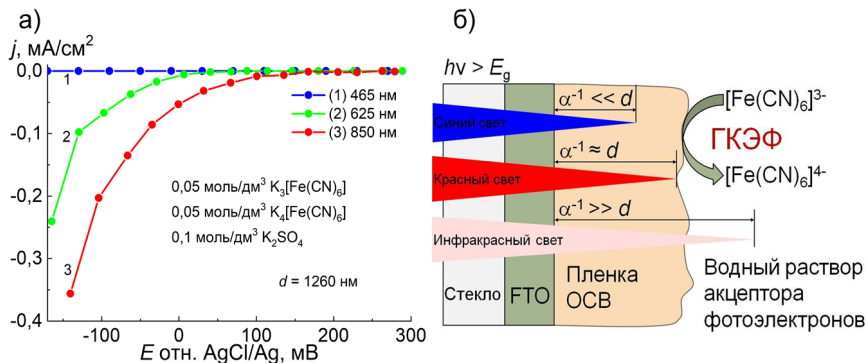
**Рисунок 8. – Зависимость квантовой эффективности фототока от потенциала (а) и концентрации  $K_3[Fe(CN)_6]$  при потенциале  $-200$  мВ (б)**

Эффект ГКЭФ наблюдается в водных растворах, содержащих различные окислители (акцепторы фотоэлектронов): катионы  $Fe^{3+}$ , молекулярный иод, хинон,  $H_2O_2$ . Во всех растворах резкий рост фототока наблюдается с некоторой пороговой концентрации окислителя (например, для  $I_2$  она также составляет  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>).

Исследование спектральной зависимости эффекта ГКЭФ от интенсивности падающего света ( $I$ ) показало, что в отличие от классических фотоэлектрохимических систем, для которых величина  $Y$  не зависит от интенсивности, для эффекта ГКЭФ наблюдается её уменьшение с ростом интенсивности. Возможные причины такого ФЭХ поведения связаны с уменьшением времени жизни носителей тока, а также заполнением глубоких ловушек в запрещенной зоне, что способствует росту скорости рекомбинационного процесса.

Большое влияние на величину фототока оказывает состояние поверхности ОСВ, т.е. её электрокаталитические свойства. При обогащении поверхности пленок ОСВ атомами серы наблюдается ярко выраженный электрокатализ катодного фотовосстановления окислителей – в растворе  $K_3[Fe(CN)_6]$  с концентрацией  $0,05$  моль/дм<sup>3</sup> величина квантовой эффективности фототока возрастает на порядок.

Величина фототока при реализации эффекта ГКЭФ сильно зависит от толщины пленок. Показано, что при освещении пленок ОСВ синим светом ( $\lambda = 465$  нм) фототок постепенно уменьшается, вплоть до полного исчезновения в интервале толщин пленок 300–1300 нм. При фиксированной толщине пленок фототок уменьшается с уменьшением длины волны поглощенного света (Рисунок 9 а). Данные факты указывают на то, что обязательным условием реализации эффекта ГКЭФ является фотогенерация носителей заряда по всей толщине пленки оксосульфида (Рисунок 9 б).



**Рисунок 9.** – Фотополяризационные кривые плёнки ОСВ при монохроматическом освещении (а) и схема, иллюстрирующая влияние глубины проникновения света на эффект ГКЭФ (б)

Важными параметрами для полупроводника являются времена жизни и коэффициенты диффузии носителей заряда. От них сильно зависит величина квантовой эффективности фототока. Нами проведена оценка времени жизни фотоэлектронов и фотодырок, а также биполярного коэффициента диффузии. Для этого в работе был использован метод индуцированных светом динамических дифракционных решеток. Времена жизни носителей заряда ( $\tau$ ), определенные с помощью этого метода, составляют  $\tau = 25\text{--}80$  пс, а биполярный коэффициент диффузии  $D < 1$  см<sup>2</sup>/с. Столь малые величины  $\tau$  и  $D$  говорят о том, что зарядовый транспорт в полупроводнике при протекании ФЭХ процессов, является преимущественно дрейфовым. Сделанный вывод полностью согласуется с обнаруженной сильной зависимостью эффекта ГКЭФ от глубины проникновения света в пленку. Если бы величины  $\tau$  и  $D$  были бы значительно выше, фотозаряды легко достигали бы гетерограницы с электролитом за счет диффузии, даже при условии их образования на границе с FTO. Фототок в этом случае практически не зависел бы от толщины пленок и длины волны поглощенного света.

**Глава 5** посвящена исследованию коррозионной и фотокоррозионной устойчивости пленок ОСВ. Для практического использования эффекта ГКЭФ необходимо располагать информацией о химической стабильности пленок ОСВ.

Данная проблема для многих полупроводниковых электродов является ключевой и определяет перспективы их использования в фотоэлектрохимических преобразователях солнечной энергии, хемотронах, суперконденсаторах и других электрохимических системах.

Проведенные исследования показали, что коррозионная и фотокоррозионная стабильность пленок ОСВ в водных растворах определяется, по крайней мере, тремя факторами: а) потенциалами катодного восстановления и анодного окисления полупроводника; б) протолитическими реакциями, приводящими к растворению пленок в кислых растворах при  $\text{pH} < 3$ ; в) наличием в растворе анионов, способных вступать в реакции ионного обмена с сульфид-ионами ОСВ, что приводит к формированию на поверхности электрода труднорастворимых соединений.

Методом циклической вольтамперометрии установлено, что восстановление оксосульфида висмута до металла происходит в условиях катодной поляризации электрода при потенциалах  $E < -800$  мВ.

В растворе, содержащем анионы  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , на поверхности ОСВ происходит формирование осадка  $\text{K}[\text{BiFe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , а в растворе, содержащем  $\Gamma$ -анионы формируется малорастворимый оксоид висмута  $\text{BiOI}$ . В водном растворе, содержащем  $\text{S}^{2-}$ -анионы, оксосульфид висмута постепенно превращается в сульфид висмута  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Эти обменные процессы происходят как в условиях разомкнутой цепи, так и при электрохимической поляризации электрода. Их скорость, в первую очередь, определяется приповерхностной концентрацией активного компонента (аниона).

Обменные процессы с участием иодид- и сульфид-анионов приводят к формированию полупроводниковых гетероструктур ОСВ/ $\text{BiOI}$  и ОСВ/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , фотогенерация зарядов в которых, происходит в обоих полупроводниках, а зарядовый транспорт и скорость фотоэлектрохимических процессов определяются, в первую очередь, энергетическим строением твердотельной гетерограницы.

Коррозионная стабильность пленок ОСВ существенно повышается при использовании апротонных растворителей (ацетонитрила). Характеризация пленок методами рентгенофазового анализа и оптической спектроскопии показала отсутствие фазовых превращений и существенного изменения состава пленки полупроводника.

Высокая фото- и коррозионная устойчивость ОСВ в ацетонитриле, по сравнению с водными растворами, позволяет надеяться на успешное применение данных систем для нового поколения высокоэффективных фотоэлектрохимических солнечных ячеек. Представляется перспективным также поиск новых окислительно-восстановительных систем, с потенциалами, попадающими в область термодинамической устойчивости, как полупроводника, так и растворителя.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Разработан метод химического осаждения тонких пленок оксосульфидов висмута (ОСВ) с толщиной 300-1300 нм на различные подложки (проводящие стекла, монокристаллический кремний, кварц и др.) из водных растворов, содержащих нитрат висмута  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , триэтаноламин и тиомочевину. Комплексная характеристика пленок методами рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, показала, что они образованы пластинчатыми кристаллитами толщиной в десятки нм и латеральными размерами на 1–2 порядка больше. Методом рентгенофотозлектронной спектроскопии установлено, что атомы серы в пластинчатых кристаллитах находятся в степени окисления  $-2$ , а атомы висмута – в степени окисления  $+3$ . Показано, что скорость осаждения пленок существенно уменьшается при достижении толщины  $d = 800$  нм, что связано с уменьшением концентрации прекурсоров в растворе. Увеличение толщины пленок сопровождается увеличением мольной доли серы (при  $d = 550$  нм мольное отношение  $\text{Bi/S} = 2,55$ , в то время как при  $d = 750$  нм мольное отношение  $\text{Bi/S} = 1,05$ ) и смещением края поглощения в область больших длин волн (при указанных выше толщинах красный сдвиг составляет около 200 нм) [1, 2, 5, 7].

2) Выявлен и детально исследован эффект гигантской квантовой эффективности фототока (ГКЭФ) на пленочных электродах ОСВ, контактирующих с водными и неводными растворами электролитов, содержащих различные окислители ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{I}_2$ , хинон, пероксид водорода). При поглощении пленками ОСВ квантов света из области собственного поглощения полупроводника, а также катодной электрохимической поляризации электрода, величина квантовой эффективности фототока ( $Y$ ) достигает 2500 % (для классических фотоэлектрохимических систем она не превышает 100%). Механизм обнаруженного эффекта обусловлен увеличением электронной фотопроводимости пленок, что позволяет носителям заряда из внешней цепи достигать гетерограницы с электролитом и участвовать в восстановительном процессе. Рост фотопроводимости полупроводника, в свою очередь, обусловлен эффективным пространственным разделением фотозарядов, за счет того, что фотодырки захватываются глубокими уровнями в запрещенной зоне. В пользу наличия таких уровней свидетельствуют данные о долговременной (часы) релаксации фотопроводимости, характерной для сильно разупорядоченных полупроводников [1].

3) Исследована спектральная зависимость квантовой эффективности катодного фототока ( $Y$ ) от интенсивности падающего света и толщины пленок полупроводника. В отличие от классических фотоэлектрохимических систем, для которых величина  $Y$  не зависит от интенсивности, для эффекта ГКЭФ

наблюдается её уменьшение с ростом интенсивности. Возможные причины такого фотоэлектрохимического поведения связаны с заполнением ловушек в запрещенной зоне, а также уменьшением времени жизни носителей тока, что способствует росту скорости рекомбинационного процесса. Показано, что при освещении пленок ОСВ синим светом ( $\lambda = 465$  нм) фототок постепенно уменьшается, вплоть до полного исчезновения в интервале толщин пленок 300–1300 нм. При фиксированной толщине пленок фототок уменьшается с уменьшением длины волны поглощенного света. Данные факты указывают на то, что обязательным условием реализации эффекта ГКЭФ является фотогенерация носителей заряда по всей толщине пленки оксосульфида [2].

4) Установлено, что эффект ГКЭФ происходит только при концентрации окислителя (акцептора фотоэлектронов), превышающей некоторое пороговое значение ( $5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>). Сильная зависимость величины фототока от концентрации окислителя и перемешивания раствора свидетельствует в пользу диффузионно-лимитированного характера фотоэлектрохимического процесса. При обогащении поверхности пленок ОСВ атомами серы наблюдается ярко выраженный электрокатализ катодного фотовосстановления окислителей – в растворе  $K_3[Fe(CN)_6]$  с концентрацией 0,05 моль/дм<sup>3</sup> величина квантовой эффективности фототока возрастает на порядок [1, 2].

5) Наряду с эффектом гигантской квантовой эффективности фототока, который проявляется для восстановительного процесса (катодный фототок), для пленок ОСВ характерен также эффект переключения фототока. Смена знака фототока происходит при анодной поляризации электрода, а квантовая эффективность анодного фототока достигает 60 %. Времена жизни носителей заряда ( $\tau$ ), определенные с помощью метода индуцированных светом динамических дифракционных решеток, составляют 25–80 пс (в зависимости от толщины пленок), а биполярный коэффициент диффузии  $D \sim 1$  см<sup>2</sup>/с. Столь малые величины  $\tau$  и  $D$  позволяют сделать вывод о том, что зарядовый транспорт в полупроводнике при протекании фотоэлектрохимических процессов, является преимущественно дрейфовым [1, 2].

6) Установлено, что коррозионная и фотокоррозионная стабильность пленок ОСВ в водных растворах определяется, по крайней мере, тремя факторами: а) потенциалами катодного восстановления и анодного окисления полупроводника; б) протолитическими реакциями, приводящими к растворению пленок в кислых растворах при  $pH < 3$ ; в) наличием в растворе анионов, способных вступать в реакции ионного обмена с пленками ОСВ, что приводит к формированию на поверхности электрода труднорастворимых соединений. Так, в растворе, содержащем анионы  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ , на поверхности ОСВ происходит формирование осадка  $K[BiFe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ , а в растворе, содержащем  $\Gamma$ -анионы формируется малорастворимый оксоид висмута  $BiOI$ . В водном растворе, содержащем  $S^{2-}$ -анионы, оксосульфид висмута постепенно превращается в

сульфид висмута  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Данные обменные процессы приводят к формированию полупроводниковых гетероструктур ОСВ/ $\text{BiOI}$  и ОСВ/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , фотогенерация зарядов в которых, происходит в обоих полупроводниках, а зарядовый транспорт и скорость фотоэлектрохимических процессов определяются, в первую очередь, энергетическим строением твердотельной гетерограницы. Коррозионная стабильность пленок ОСВ существенно повышается при использовании апротонных растворителей (ацетонитрил). Характеризация пленок комплексом физических и оптических методов показала отсутствие фазовых превращений и существенного изменения микроструктуры поверхности полупроводника [3, 6, 8].

### **Рекомендации по практическому использованию результатов**

Для пленок оксосульфидов висмута обнаружен принципиально новый эффект фотоэлектрохимического поведения полупроводников, сочетающий в себе высокую фотопроводимость и эффективное пространственное разделение фотозарядов в наноразмерных слоистых кристаллах с высокой электрокаталитической активностью их поверхности. Аномально высокая фотоэлектрохимическая активность, а также оптимальная для преобразования солнечной энергии ширина запрещенной зоны полупроводника (1,2 – 1,4 эВ) позволяют надеяться, что оксосульфидные фотоэлектроды, составят основу фотоэлектродов нового поколения высокоэффективных фотоэлектрохимических солнечных ячеек. Выявление и детальное исследование нового фотоэлектрохимического явления стало возможным благодаря разработке химического метода осаждения тонких пленок (300 – 1300 нм) оксосульфидов висмута, что подтверждено патентом Республики Беларусь №22996 от 27.03.2020 «Способ получения фоточувствительных пленок оксосульфида висмута».

Наноструктурированные тонкие пленки оксосульфидов висмута могут быть использованы не только в солнечных элементах нового поколения, но и для создания нового типа фотоэлектрохимических сенсоров и датчиков, основанных на эффекте гигантской квантовой эффективности фототока, чувствительных к свету различной длины волны, его интенсивности, природе и концентрации окислителя в растворе.

Разработанные методические указания по химическому осаждению и изучению фотоэлектрохимических свойств фотоэлектродов на основе пленок оксосульфидов висмута используются на кафедре электрохимии Белорусского государственного университета в лабораторном практикуме для студентов химического факультета в рамках курса «Электрохимия и наноэлектрохимия полупроводников».

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

### *Статьи в рецензируемых научных журналах*

1. Giant incident photon-to-current conversion with photoconductivity gain on nanostructured bismuth oxysulfide photoelectrodes under visible-light illumination / E.A. Bondarenko, E.A. Streltsov, M.V. Malashchonak, A.V. Mazanik, A.I. Kulak, E.V. Skorb // *Advanced Materials*. – 2017. – Vol. 29. – P. 1–6.

2. Bismuth oxysulfide film electrodes with giant incident photon-to-current conversion efficiency: dynamics of properties with deposition time / E.A. Bondarenko, E.A. Streltsov, A.V. Mazanik, A.I. Kulak, V. Grivickas, P. Ščajev, E.V. Skorb // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 20, №31. – P. 20340–20346.

3. Bismuth oxysulfide photoelectrodes with giant incident photon-to-current conversion efficiency: chemical stability in aqueous solutions / E.A. Bondarenko, E.A. Streltsov, A.V. Mazanik, A.I. Kulak // *ChemElectroChem*. – 2019. – Vol. 6, № 9. – P. 2474–2481.

### *Статьи в сборниках материалов научных конференций*

4. Бондаренко, Е.А. Фотоэлектрохимические свойства оксосульфида висмута / Е.А. Бондаренко, А.В. Мазаник, Е.А. Стрельцов // *Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24–25 ноября 2016 г.* / Белорус. Гос. Технологический ун-т; редкол.: И.В. Войтов [и др.]. – Минск: БГТУ, 2016. – С. 213–216.

### *Тезисы докладов*

5. Photocurrent switching effect on nanostructured layered  $\text{Bi}_{14}\text{O}_9\text{S}_{12}$  electrodes / E.A. Bondarenko, E.A. Streltsov, M.V. Malashchonak, A.V. Mazanik, E.V. Skorb, A.I. Kulak // *book of abstracts 21st Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, Szeged, Hungary April 23–26.* – ed.: C. Janaky [et al.]. – Szeged, 2017. – P. 149.

6. Бондаренко, Е.А. Фотокоррозионная устойчивость пленок оксосульфида висмута в водных растворах / Е.А. Бондаренко, А.В. Мазаник, Е.А. Стрельцов // *Свердловские чтения 2018: тез. докл. 8-ой Международной конференции по химии и химическому образованию, Минск, Беларусь, 10-13 апреля 2018 г.* / редкол.: Е.И. Василевская [и др.]. – Минск, 2018. – С. 157–158.

7. Bismuth Oxysulfide Electrodes with Giant Incident Photon-to-Current Conversion Efficiency / E.A. Bondarenko, A.V. Masanik, E.A. Streltsov, A.I. Kulak // *book of abstracts: IEEE 8th International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties”, Zatocha, Ukraine 9–13 September 2018.* – ed.: A. Pogrebnyak [et al.]. – Zatocha, 2018. – P. 218.

8. Bismuth Oxysulfide Films Corrosion Stability in Aqueous Solutions / E.A. Bondarenko, E.A. Streltsov, A.V. Masanik, A.I. Kulak // *book of abstracts IEEE 9th International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties”, Odessa, Ukraine 15–20 September 2019.* – ed.: A. Pogrebnyak [et al.]. – Odessa, 2019. – P. 181.

### *Патенты*

9. Способ получения фоточувствительных пленок оксосульфида висмута: пат. ВУ 22996 / Е.А. Стрельцов, Е.А. Бондаренко. – Опубл. 27.03.2020.

## РЕЗЮМЕ

Бондаренко Евгений Андреевич

### **Синтез и физико-химические свойства полупроводниковых оксосульфидных соединений висмута**

**Ключевые слова:** оксосульфиды висмута, фотоэлектрохимические процессы, слоистые кристаллы, солнечные элементы, квантовая эффективность фототока.

**Цель работы:** установление механизма и выявление закономерностей фотоэлектрохимических процессов, протекающих на поверхности пленок оксосульфидов висмута в растворах, содержащих различные окислительно-восстановительные системы и создание на этой основе фоточувствительных электродов для жидкостных солнечных элементов и оптоэлектронных устройств.

**Объекты исследования:** тонкие (300 – 1300 нм) пленки оксосульфидов висмута, сформированные методом химического осаждения; продукты химических превращений, образующиеся на поверхности пленок оксосульфидов висмута в водных растворах, содержащих иодид-, сульфид- и гексацианоферрат (II,III)-анионы.

**Методы исследования:** рентгенофазовый анализ, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия поглощения, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, термогравиметрический анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния света, метод индуцированных светом динамических дифракционных решеток, электрохимические методы (поляризационные измерения, хроноамперометрия, спектроскопия фототока).

Выявлен и детально исследован эффект гигантской квантовой эффективности фототока на пленочных электродах оксосульфидов висмута (ОСВ), контактирующих с водными и неводными (ацетонитрил) растворами электролитов, содержащих различные окислители ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{I}_2$ , хинон, пероксид водорода). Установлено, что при поглощении пленками ОСВ квантов света из области собственного поглощения полупроводника, а также катодной электрохимической поляризации электрода, величина квантовой эффективности фототока ( $\gamma$ ) достигает 2500 % (для классических фотоэлектрохимических систем она не превышает 100%). Механизм обнаруженного эффекта обусловлен увеличением электронной фотопроводимости пленок, что позволяет носителям заряда из внешней цепи достигать гетерограницы с электролитом и участвовать в восстановительном процессе.

**Области применения:** фотоэлектрохимические солнечные элементы, сенсоры, датчики, оптоэлектроника, химическое материаловедение.

## РЭЗІЮМЭ

Бандарэнка Яўген Андрэевіч  
**Сінтэз і фізіка-хімічныя ўласцівасці паўправадніковых  
 оксасульфідных случэнняў вісмута**

**Ключавыя словы:** оксасульфіды вісмута, фотаэлектрахімічныя працэсы, слаістыя крышталі, сонечныя элементы, квантавая эфектыўнасць фотатоку.

**Мэта работы:** ўсталяванне механізму і выяўленне заканамернасцей фотаэлектрахімічных працэсаў, якія праходзяць на паверхні плёнак оксасульфідаў вісмута ў растворах, якія змяшчаюць розныя акісляльна-аднаўляльныя сістэмы і стварэнне на гэтай аснове фотаадчувальных электродаў для вадкасных сонечных элементаў і оптаэлектронных прылад.

**Аб'екты даследвання:** тонкія (300 – 1300 нм) плёнкі оксасульфідаў вісмута, сфармаваныя метадам хімічнага асаджэння; прадукты хімічнага ўзаемадзеяння паверхні плёнак оксасульфідаў вісмута з кампанентамі водных раствораў, якія змяшчаюць ёдыд-, сульфід- і гексацыянаферрат (II,III)-аніёны.

**Метады даследвання:** рэнтгенафазавы аналіз, скануючая і прасвятляльная электронная мікраскапія, спектраскапія паглынання, рэнтгенафотаэлектронная спектраскапія і энергадысперсійная рэнтгенаўская спектраскапія, тэрмагравіметрычны аналіз, спектраскапія камбінацыйнага рассеявання святла, метады індукаваных святлом дынамічных дыфракцыйных рашотак, электрахімічныя метады (палярывацыйныя вымярэнні, хронаампераметрыя, спектраскапія фотатока).

Выяўлены і дэталева даследаваны эфект гіганцкай квантавай эфектыўнасці фотатоку на плёнках электроднак оксасульфідаў вісмута, якія кантактуюць з воднымі і няводнымі растворамі электралітаў, якія змяшчаюць розныя акісляльнікі ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{I}_2$ , хінон, пераксід вадароду). Устаноўлена, што пры паглыннанні плёнкамі ОСВ квантаў святла з вобласці ўласнага паглынання паўправадніка, а таксама катоднай электрахімічнай палярывацыі электрода, велічыня квантавай эфектыўнасці фотатоку ( $Y$ ) дасягае 2500% (для класічных фотаэлектрахімічных сістэм яна не перавышае 100%). Механізм знойдзенага эфекту абумоўлены павелічэннем электроннай фотаправоднасці плёнак, што дазваляе носбітам зараду з вонкавага ланцугу дасягаць гетэрамяжы з электралітам і ўдзельнічаць у аднаўляльным працэсе.

**Галіны выкарыстання:** фотаэлектрахімічныя сонечныя элементы, сэнсары, датчыкі, оптаэлектроніка, хімічнае матэрыялазнаўства.

**SUMMARY**

Bandarenka Yauhen Andreevich

**Synthesis and physicochemical properties of semiconductor oxysulfide bismuth compounds**

**Keywords:** bismuth oxysulfides, photoelectrochemical processes, layered crystals, solar cells, quantum photocurrent efficiency.

**Objective:** establishment of a mechanism and identification of the regularity of photoelectrochemical processes occurred on the surface of bismuth oxysulfides films in solutions containing various redox systems and the design of photosensitive electrodes for liquid junction solar cells and optoelectronic devices.

**Objects of study:** thin (300 – 1300 nm) bismuth oxysulfides films formed by chemical bath deposition; products of chemical transformations formed on the surface of bismuth oxysulfide films in aqueous solutions containing iodide, sulfide and hexacyanoferrate (II, III) anions.

**Methods:** X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, UV-Vis absorption spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, thermogravimetric analysis, Raman spectroscopy, light-induced dynamic diffraction grating, electrochemical methods (polarization measurements, chronoamperometry, photocurrent spectroscopy).

The effect of the giant incident-photon-to-current efficiency (giant IPCE) on bismuth oxysulfides (BOS) film electrodes has been revealed and studied. The effect occurred as a result of a contact of BOS electrode with aqueous and non-aqueous solutions of electrolytes containing various oxidizing agents ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{I}_2$ , quinone,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , etc). It has been established that the IPCE value ( $Y$ ) reaches 2500% upon absorption of light quanta from the semiconductor intrinsic absorption region as well as its cathodic electrochemical polarization (for classical photoelectrochemical systems it does not exceed 100%). The mechanism of the discovered effect is related with an increase in the electronic photoconductivity of the BOS films, which allows charge carriers from the external circuit to reach the interface between the film and electrolyte and to participate in the redox process.

**Fields of application:** photoelectrochemical solar cells, sensors, optoelectronics, chemical materials science.

Подписано в печать 28.08.2020 г. Формат 60x84/16. Бумага офсетная.  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,62. Уч.-изд. л. 1,71.  
Тираж 60 экз. Заказ 304.

Республиканское унитарное предприятие «Информационно-  
вычислительный центр Министерства финансов Республики Беларусь».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий  
№2/41 от 29.01.2014.  
Ул. Кальварийская, 17, 220004, г. Минск.