

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Palik, E.D. Handbook of Optical Constants of Solids / E.D. Palik. - Academic press, 1985. - 1086 p.
2. Green, M. A. Optical properties of intrinsic silicon at 300 K / M. A. Green, M. J. Keevers //Progress in Photovoltaics: Research and applications. - 1995. - Т. 3. - №. 3. - С. 189–192.
3. Tauc, J. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium / J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu //physica status solidi (b). - 1966. - Т. 15. - №. 2. - С. 627–637.
4. Upconversion luminescence from sol-gel-derived erbium-and ytterbium-doped BaTiO₃ film structures and the target form / N. V. Gaponenko [et al.] //Photonics. - MDPI, 2023. - Т. 10. - №. 4. - С. 359.
5. Спектральная эллипсометрия как метод изучения влияния быстрой термообработки кремниевых пластин на их оптические характеристики / В. А. Солодуха [и др.] // Приборы и методы измерений. - 2022. - Т. 13. - №. 3. - С. 199–207.
6. Variation of the silicon optical parameters after rapid heat treatment / В. М. Анищик [и др.] // Журнал Белорусского государственного университета. Физика. - 2021. - №. 3. - С. 81–85.
7. Солодуха, В. А. Измерение глубины нарушенного слоя на поверхности кремниевых пластин методом оже-спектроскопии / В. А. Солодуха, А. И. Белоус, Г. Г. Чигирь // Наука и техника. - 2016. - №. 4. - С. 329–334.
8. Влияние быстрой термообработки на оптические параметры кремния / В. А. Солодуха [и др.] // Современные информационные и электронные технологии. - 2017. - Т. 1, № 18. - С. 73.
9. Твердофазная рекристаллизация механически нарушенного слоя кремния при быстрой термообработке / В. А. Пилипенко [и др.] // Доклады национальной академии наук Беларуси. - 2018. - Т. 62. - №. 3. - С. 347–352.
10. Spectrophotometry of Layers on Plane Parallel Substrates / Sotsky A. B. [et al.] //Optics and Spectroscopy. - 2020. - Т. 128. - С. 1155–1166.

ФОТОДЕТЕКТОР НА ОСНОВЕ ТИОИОДИДА ВИСМУТА

Е. А. Стрельцов¹, А. И. Кулак², А. В. Мазаник^{3,4}, И. А. Свито⁴

¹⁾ *Белорусский государственный университет, химический факультет,
пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: streltea@bsu.by*

²⁾ *Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
Сурганова 9/1, 220072 Минск, Беларусь,
e-mail: kulak@igic.bas-net.by*

³⁾ *Институт энергетики НАН Беларуси, Академическая 15/2, 220072 Минск, Беларусь,
e-mail: mazanikalexander@gmail.com*

⁴⁾ *Белорусский государственный университет, физический факультет,
пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: Ivansvito184@gmail.com*

Предложен фотоэлектрохимический детектор на основе тииодида висмута BiSI, имеющего ширину запрещенной зоны $E_g=1,59$ эВ (прямые оптические переходы). Тииодид висмута был синтезирован одностадийным методом химического осаждения на подложки, покрытые проводящим слоем FTO. Структура пленок BiSI представляет совокупность случайно ориентированных игольчатых монокристаллов. Зарождение и рост игольчатых монокристаллов BiSI из единственного центра и, соответственно, отсутствие межкристаллитных границ обеспечивает высокую квантовую эффективность фототока – до 52 % на длине волны 400 нм, что соответствует ампер-

ваттной чувствительности 0,16 А/Вт. Фотодетекторы обладают высокой удельной обнаружительной способностью – $3,4 \cdot 10^{11}$ см·Гц^{1/2}/Вт. В водных электролитах, содержащих S²⁻ и Γ анионы, фотодетекторы характеризуются высокой временной стабильностью фототока и циклируемостью (тысячи циклов) при воздействии видимым светом.

Ключевые слова: BiSI; химическое осаждение; фотоэлектрохимический детектор..

PHOTODETECTOR BASED ON BISMUTH THIOIODIDE

E. A. Streltsov¹, A. I. Kulak², A. V. Mazanik^{3,4}, I. A. Svito⁴

¹⁾ Belarusian State University, Faculty of Chemistry, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus

²⁾ Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus, Surganov St. 9/1, 220072 Minsk, Republic of Belarus

³⁾ Institute of Power Engineering, National Academy of Sciences of Belarus, Akademicheskaya St. 15/2, 220072 Minsk, Republic of Belarus

⁴⁾ Belarusian State University, Faculty of Physics, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: E. A. Streltsov (streltea@bsu.by)

We suggest a photoelectrochemical detector based on semiconductor bismuth thioiodide BiSI with the band gap energy $E_g = 1.59$ eV (direct optical transitions). The bismuth thioiodide was synthesized by the one-stage chemical bath deposition method on a conductive FTO glass. The structure of BiSI film represents randomly oriented needle-like single crystals. The nucleation and growth of needle-like BiSI single crystals from a single center and the absence of inter-crystallite boundaries provides a high external quantum efficiency of photocurrent up to 52 % at 400 nm, which corresponds to ampere-watt responsivity of 0.16 A/W. BiSI photodetector possesses a high specific detectivity of $3.4 \cdot 10^{11}$ cm·Hz^{1/2}/W. In aqueous electrolyte containing both S²⁻ and Γ anions, the photodetector is characterized by a high temporal stability of photocurrent and cyclability (thousands of cycles) under visible light illumination.

Key words: BiSI; chemical bath deposition; photoelectrochemical photodetector.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается повышенный интерес к полупроводниковым соединениям висмута, что связано с простотой их синтеза, возможностью варьировать в широких пределах ширину запрещенной зоны посредством изменения их состава, а также получать тонкие пленки и наноструктуры (нанокристаллы, нанопроволоки, наностержни, нанотрубки, нанослои и т.д.). Кроме того, эти соединения обладают высоким светопоглощением, что делает их перспективными для создания фотодетекторов, и нетоксичны. Как элемент с большим порядковым номером ($Z = 83$), висмут эффективно поглощает рентгеновские и гамма-кванты, что открывает перспективы создания соответствующих детекторов [1].

Недавно было сообщено о создании первого фотодетектора на основе пленок тииодида висмута BiSI [2]. Имея ширину запрещенной зоны $E_g = 1,6$ эВ (прямые оптические переходы), этот полупроводник хорошо поглощает свет видимого диапа-

зона (коэффициент поглощения $5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ на длине волны 600 нм [3]. В настоящей работе представлен одностадийный метод химического осаждения BiSI, позволяющий получать иглообразные монокристаллы непосредственно на проводящих подложках. Изготовленный фотоэлектрохимический детектор на основе BiSI обладает высокой фоточувствительностью в видимом диапазоне (0,16 А/Вт при 400 нм) и высокой удельной обнаружительной способностью ($3,4 \cdot 10^{11} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2}/\text{Вт}$).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленки BiSI осаждали на стекла, покрытые слоем FTO сопротивлением 8 Ом/□. Раствор для осаждения содержал 0,01 моль/л $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 0,1 моль/л тиомочевины, 0,015 моль/л KI и 0,1 моль/л HNO_3 . Кристаллы BiSI выращивали посредством погружения предварительно очищенной FTO подложки в раствор с выдерживанием в нем в течение 2 ч при 85 °С. В использованном растворе происходит связывание катионов Bi^{3+} в стабильные хелатные комплексы с тиомочевинной. В присутствии иодид-анионов в водном растворе комплекс разрушается и формируется труднорастворимый осадок BiSI. После осаждения образцы охлаждали, промывали водой и сушили на воздухе.

Морфологию поверхности пленок BiSI изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1455 VP (Zeiss, Германия). Микродифракционные электрограммы регистрировали на просвечивающем электронном микроскопе EM 912 (Zeiss, Германия).

Для регистрации спектральных зависимостей фоточувствительности использовали решеточный монохроматор (спектральная ширина щелей 1 нм) с галогеновой лампой в качестве источника полихроматического излучения и фильтрами для вырезания дифрагированного излучения высших порядков. Внешнюю квантовую эффективность фототока Y вычисляли по формуле $Y = (1240 \times j)/(I \times \lambda)$, где j – плотность фототока ($\text{мА}/\text{см}^2$), I – интенсивность падающего на образец излучения ($\text{мВт}/\text{см}^2$), λ – длина волны (нм). Спектры измеряли в водном электролите, содержащем 0,05 моль/л KI + + 0,05 моль/л Na_2S + 0,5 моль/л Na_2SO_4 , поскольку использование такого электролита обеспечивало высокую коррозионную стойкость фотоэлектрода (стабильность фототока в течение, по крайней мере, нескольких тысяч циклов при периодическом воздействии видимого света).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно сканирующей электронной микроскопии (рис. 1), полученные осадки сформированы игольчатыми кристаллитами длиной 10–12 мкм и диаметром 0,2–0,5 мкм. Как видно, кристаллиты растут на поверхности FTO в виде расходящихся лучей. Это связано с тем, что формирование зародышей BiSI на инородной поверхности (FTO) требует дополнительной энергии, что способствует последующему зарождению и росту кристаллитов на уже существующих центрах.

Анализ литературы показывает, что описанная игольчатая структура является характерной особенностью BiSI, синтезированного различными методами. В частности, игольчатые кристаллиты наблюдались для BiSI, полученного гидротермальным методом из водного раствора, содержащего тиомочевину, йод и хлорид висмута [4].

Формирование одномерных кристаллитов связано с особенностями BiSI, который сформирован ленточными структурами $[(\text{BiSI})_n]_2$ вдоль направления [001], состоящими из двух цепей $(\text{BiSI})_n$, соединенных Bi-S связями.

Микродифракционная электронограмма (вставка на рис. 1) имеет квазиточечный вид, указывая на то, что индивидуальные иглы BiSI представляют собой монокристаллы либо содержат лишь ограниченное число монокристаллов.

Однофазный характер приготовленных осадков был подтвержден методами рентгенодифракционного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Малая ширина дифракционных рефлексов (около $0,25^\circ$) и пиков в спектрах КРС (около 10 см^{-1}) указывают на достаточно высокую степень структурного совершенства сформированных осадков.

Выявленная микроструктура осадка BiSI, в частности, ее несплошность (наличие промежутков между отдельными группами кристаллов) делает невозможным транспорт заряда исключительно через кристаллиты BiSI в плоскости, параллельной подложке. Иными словами, образование одномерных кристаллитов (игольчатых структур) препятствует созданию планарного фотоприемника на основе BiSI. В то же время, малое число межкристаллитных границ минимизирует рекомбинацию неравновесных носителей заряда. Проблема создания второго контакта к каждому игольчатому кристаллу может быть решена погружением FTO/BiSI в раствор электролита. В этом случае BiSI действует как полупроводниковый электрод, и при падении света из области собственного поглощения происходят фотоэлектрохимические процессы на границе с электролитом. Наличие ярко выраженной фотоэлектрохимической активности BiSI как в неводных [5–7], так и в водных растворах [8] открывает возможность создания на их основе фотоэлектрохимических сенсоров, чувствительных к видимому свету.

Сформированные электроды BiSI генерируют анодный фототок в использованном электролите. Его возникновение обусловлено разделением фотогенерированных носителей заряда электрическим полем, существующим на границе «полупроводник-электролит». Спектральная зависимость внешней квантовой эффективности показана на рисунке 2.

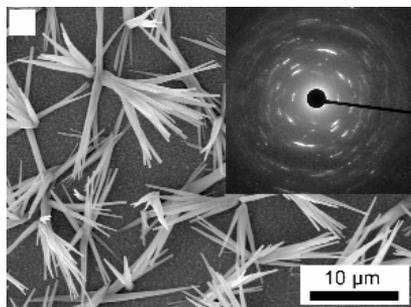


Рис. 1. Электронномикроскопическое изображение и микродифракционная электронограмма (на вставке) осадка BiSI

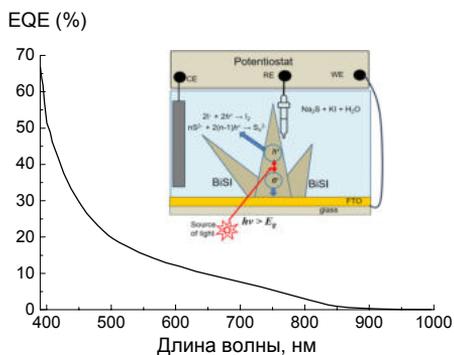


Рис. 2. Спектр внешней квантовой эффективности для электрода BiSI. На вставке – схема возникновения фототока

Несмотря на то, что проводящая нефоточувствительная FTO подложка лишь частично покрыта кристаллами BiSI, внешняя квантовая эффективность весьма высока – 52 % при 400 нм, что соответствует ампер-ваттной чувствительности 0,16 А/Вт. Следует отметить, что полученные значения фоточувствительности превосходят значения, представленные для фотодетекторов на основе полупроводниковых соединений висмута [5, 9–14]. Как отмечалось выше, такая высокая эффективность фотоэлектрохимического процесса связана с монокристаллической (или близкой к ней) структурой кристаллитов, формирующих осадок, что приводит к малому количеству межкристаллитных границ, действующих как центры рекомбинации. Кроме того, если каждый отдельный игольчатый кристалл контактирует с электролитом, расстояние, которое необходимо преодолеть фотодыркам, чтобы достичь границы полупроводник/электролит, не превышает радиус игольчатого кристалла (несколько сотен нанометров), что делает несущественными рекомбинационные потери.

Наблюдаемый вид спектральной зависимости (монотонный рост квантовой эффективности с уменьшением длины волны) определяется двумя факторами. Во-первых, уменьшение длины волны приводит к увеличению поглощения света в слое BiSI. Во-вторых, при уменьшении длины волны область генерации фотозарядов смещается к границе FTO/BiSI, где напряженность электрического поля, заставляющего дырки двигаться в электролит, максимальна [15].

BiSI электроды демонстрируют высокую удельную обнаружительную способность равную $D^*=3.4 \cdot 10^{11}$ см·Гц^{1/2}/Вт. Рассчитанное значение D^* существенно превышает соответствующие значения для фотоэлектрохимических детекторов на основе полупроводниковых соединений висмута ($3,75 \cdot 10^8$ см·Гц^{1/2}/Вт для Bi₂S₃ [11], $2,34 \cdot 10^{10}$ см·Гц^{1/2}/Вт для Bi₂O₂S [9]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осадки BiSI с игольчатой структурой были выращены на поверхности FTO стекол посредством одностадийного химического осаждения из водного раствора, содержащего Bi(NO₃)₃, тиомочевину, KI и HNO₃. Рентгенодифракционный анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния света демонстрируют однофазный характер осадков. Электронная микродифракция позволяет утверждать, что сформированные игольчатые кристаллы представляют собой монокристаллы или, по крайней мере, содержат ограниченное число зерен. Малая ширина линий в спектрах КРС указывает на высокое структурное совершенство кристаллитов.

Малое число межкристаллитных границ в полученных осадках позволяет рассматривать их как ансамбль монокристаллических электродов с высокой внешней квантовой эффективностью фототока. В результате внешняя квантовая эффективность достигает десятков процентов при освещении видимым светом, что соответствует ампер-ваттной чувствительности 0,16 А/Вт на длине волны 400 нм. Удельная обнаружительная способность фотоэлектродов BiSI составляет $3,4 \cdot 10^{11}$ см·Гц^{1/2}/Вт. В водных растворах, содержащих S²⁻ и I⁻ анионы, фотоэлектроды характеризуются высокой временной стабильностью фототока и циклируемостью (тысячи циклов) при воздействии видимым светом.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Influence of solvothermal synthesis conditions in BiSI nanostructures for application in ionizing radiation detectors / I. Aguiar [et al.] // Mater. Res. Express. –2016. – Vol. 3. – P. 025012 (1–8).

2. Bismuth sulfide (Bi₂S₃) nanorods: synthesis, characterization, and photodetector application / K. Mistewicz [et al.] // *Sci. Reports.* – 2023. – Vol. 13. – Article number 8800.
3. Madelung, O. *Semiconductors: Data Handbook* / O. Madelung. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2004. – 691 p.
4. A facile and clean synthesis of pure bismuth sulfide iodide crystals / X. Su [et al.] // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2006. – Vol. 51. – P. 1864–1868.
5. Hahn, N. BiSI micro-rod thin films: efficient solar absorber electrodes? // N.T. Hahn, J.L. Self, C.B. Mullins // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. – Vol. 3. – P. 1571–1576.
6. Bismuth sulfide nanoflakes and nanorods as high performance photodetectors and photoelectrochemical cells / J. Chao [et al.] // *Solid State Sci.* – 2016. – Vol. 61. – P. 51–57.
7. Kunioku, H. Low-temperature synthesis of bismuth chalcogenides: candidate photovoltaic materials with easily, continuously controllable band gap / H. Kunioku, M. Higashi, R. Abe // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6. – Article number 32664.
8. Synthesis and photoelectrochemical properties of bismuth thioiodide / M.E. Kazyrevich [et al.] // *Proc. Natl. Acad. Sci. Belarus, Chem. Ser.* – 2019. – Vol. 54. – P. 413–418.
9. High-performance broadband photoelectrochemical photodetectors based on ultrathin Bi₂O₂S nanosheets / X. Yang [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2022. – Vol. 14. – P. 7175–7183.
10. Band-edge tuning in self-assembled layers of Bi₂S₃ nanoparticles used to photosensitize nanocrystalline TiO₂ / L.M. Peter [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – Vol. 107. – P. 8378–8381.
11. Facile fabrication and characterization of two-dimensional bismuth(III) sulfide nanosheets for high-performance photodetector applications under ambient conditions / W. Huang [et al.] // *Nanoscale.* – 2018. – Vol. 10. – P. 2404–2412.
12. A robust photoelectrochemical photodetectors based on the self-healing properties of Bi₂O₂S nanoplates / K. Wang [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2021. – Vol. 565. – P. 150444 (1–9).
13. Solution processed growth and photoelectrochemistry of Bi₂S₃ nanorods thin film / S.A. Patil [et al.] // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 2017. – Vol. 332. – P. 174–181.
14. Suarez, R. Photoelectrochemical behavior of Bi₂S₃ nanoclusters and nanostructured thin films / R. Suarez, P. Nair, P. Kamat // *Langmuir.* – 1998. – Vol. 14. – P. 3236–3241.
15. Bisquert, J. Modelling the electric potential distribution in the dark in nanoporous semiconductor electrodes / J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago // *J. Solid State Electrochem.* – 1999. – Vol. 3. – P. 337–347.

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И СМАЧИВАЮЩИЕ СВОЙСТВА НАНОМЕТРОВЫХ ПЛЕНОК СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ ПОСЛЕ ИОННО-АССИСТИРУЕМОГО ОСАЖДЕНИЯ

И. И. Ташлыкова-Бушкевич¹, И. А. Столяр²

¹⁾ *Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: iya.itb@bsuir.by*

²⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220050, Минск, Беларусь,
e-mail: iyluana@gmail.com*

Исследовано влияние морфологии поверхности на смачивающие свойства нанометровых пленок алюминия и бинарных сплавов Al–Me (Me = Mn; Fe, Ni) на стеклянных подложках методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) и покоящейся капли. Пленки синтезированы методом осаждения при ассистировании собственными ионами при ускоряющем напряжении $U = 3$ кВ. Путем измерения набора дискретных параметров шероховатости, дополненных параметрами-безразмерными комплексами и параметром-функцией плотности вероятности высот выступов/впадин нанорельефа поверхности были определены общие закономерности