

## **Особенности применения перспективных катализаторов из аморфного сульфида молибдена при создании фотокатодов p-Si и np-Si для получения водорода в кислотном растворе**

**В. Н. Неволин, О. В. Рубинковская, Д. В. Фоминский,  
Р. И. Романов, В. Ю. Фоминский**

Исследовано химическое состояние каталитических слоев  $\text{MoS}_x$  и интерфейсов с кремнием p-типа проводимости (p-Si) и кремния с p-n-переходом (np-Si) на различных этапах подготовки и функционирования фотокатодов. Образующийся на интерфейсе оксидный слой  $\text{SiO}_x$  заметно подавлял фототок для катодов p-Si, однако его удаление в растворе HF обеспечивало высокие фототоки, превышающие при нулевом потенциале величины, характерные для катодов np-Si. Исследования энергетических зон показали, что на всех этапах (после формирования фотокатода, пред- и постобработки в растворах кислот) конфигурация энергетических зон для фотокатодов p-Si и np-Si обеспечивала перенос зарядов для эволюции водорода по Z-схеме. Различия в характеристиках фотокатодов p-Si и np-Si было обусловлено возможной зависимостью фотонапряжения в поверхностном слое p-Si от состояния интерфейса с пленкой-катализатором, что не оказывало влияния на фотонапряжение в np-Si.

**Ключевые слова:** аморфный сульфид молибдена, кремний, фотокатод, гетероструктура, химическое состояние, интерфейс, выделение водорода.

DOI: 10.30791/1028-978X-2023-11-5-15

### **Введение**

Фото-активные кремниевые электроды достаточно интенсивно исследуются в контексте их возможного широкого применения для расщепления воды и получения “солнечного” топлива — водорода и кислорода. Пластины чистого кремния способны обеспечить при облучении солнечным светом фотонапряжение 0,45 – 0,5 В, а плотность фототока — до 44 мА/см<sup>2</sup> [1, 2]. В реальных условиях кремниевые катоды при освещении в электролитах, как правило, подвергаются коррозии, что оказывает сильное негативное влияние на их функциональные характеристики. К тому же каталитическая активность поверхности кремния не обеспечивает достаточно высокую кинетику прохождения зарядов на интерфейсе с электролитом. Поэтому в последнее время проводятся всесторонние исследования по поиску эффективных катали-

заторов реакции расщепления воды с акцентом на достаточно дешевые и широко распространённые в природе материалы [3 – 6].

Халькогениды переходных металлов в целом удовлетворяют этим требованиям, в особенности при создании фотокатодов для получения водорода. К настоящему времени в качестве катализаторов фото-активированной реакции выделения водорода на кремнии исследован широкий круг различных сульфидов и селенидов переходных металлов [7 – 10]. Спектр созданных новых материалов-катализаторов во многом определяется возможностями конкретных исследователей по синтезу этих материалов и нанесению их на кремний. Наиболее часто используют методы химического синтеза, включая химическое осаждение из газовой фазы, (фото)электрохимическое осаждение, капельное осаждение готового катализатора, термическую сульфидизацию тонкопленочных прекурсоров, ги-

дротермальное осаждение и др. Применяемые методы обеспечивают формирование, как правило, нанокристаллических равновесных фаз (например,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{CoSe}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$  и др.) [11 – 14]. Физическое осаждение, в частности, импульсное лазерное осаждение, позволяет получать метастабильные аморфные халькогениды переходных металлов, которые также имеют высокую электрокаталитическую активность при получении водорода, а в ряде случаев, превосходят характеристики нанокристаллических электрокатализаторов из этой группы материалов [15 – 18]. Для использования таких пленок при создании эффективных кремниевых фотокаатодов и получения водорода важно понимать факторы, определяющие эффективность выделения водорода, стабильность характеристик и механизмы фотоэлектрокатализа.

Цель работы — исследовании возможных химических изменений в каталитических пленках из аморфного сульфида молибдена, а также поверхности кремния при функционировании в фотоэлектрохимической ячейке и дополнительной химической обработке, а также определение расположения энергетических зон в контактной области каталитической пленки с кремнием и влияние на нее химической обработки фотокаатодов в растворе HF.

Исследования проводили на пластинах кремния p-типа проводимости (p-Si) и пластинах p-Si с p-n переходом (pn-Si). Если в катодах p-Si область генерации фотонапряжения была локализована в приповерхностном слое кремния, то в пластинах pn-Si формировалась еще одна область пространственного заряда в p-n переходе на глубине ~ 2 мкм. Представляло интерес изучение влияния этих факторов на функционирование кремниевых фотокаатодов для получения водорода.

### **Методика эксперимента**

Для создания фотокаатодов использовали пластины кремния p-Si (КДБ-10) и пластины, на поверхности которых создавали слой n-типа проводимости. Глубина залегания p-n перехода составляла примерно 2 мкм. На поверхность этих пластин наносили пленки аморфного сульфида молибдена  $\text{MoS}_x$ . Использовали метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО), который проводили как в вакуумных условиях (давление остаточного газа не выше  $10^{-3}$  Па), так и в буферном газе аргоне при давлении 10 Па. Применение буферного газа позволяло повышать концентрацию серы в пленках-катализаторах. Осаждение каталитиче-

ских пленок осуществлял при комнатной температуре подложек. Время осаждения изменяли от 1 до 24 мин, что обеспечивало получение пленок толщиной от ~ 2 до ~ 50 нм.

Предварительно образцы кремния обрабатывали в растворе плавиковой кислоты и промывали в дистиллированной воде. На тыловую поверхность пластин методом ИЛО наносили золотую пленку, что обеспечивало формирование омического контакта. Использовали излучение лазера Solar LQ529. К покрытой золотом поверхности созданных образцов прижимали проводник, затем эту сторону и края кремниевой пластины закрывали эпоксидной смолой.

Для получения информации о структуре осажденных пленок в поперечном сечении и интерфейсе с кремнием из созданных фотокаатодов по специальной методике изготавливали тонкие ламели, которые исследовали методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) на приборе OSIRIS TEM/STEM (Thermo Fisher Scientific, USA), оборудованном приставкой для энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЕДС) Bruker (USA) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Химическое состояние элементов в осажденных пленках определял методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью спектрометра Thermo Fisher Scientific в монохроматическом излучении  $\text{Al } K_\alpha$  (энергия фотона  $h\nu = 1486,7$  эВ). Калибровку проводили по положению энергии связи основного уровня  $\text{Au } 4f_{7/2}$  на 84,0 эВ. При исследовании очень тонкой пленки  $\text{MoS}_x$  на кремнии существует возможность определения сдвига валентных зон этих материалов в контактной области. Методика проведения измерений и определения смещения валентной зоны (valiance band offset, VBO) на интерфейсе подробно описана в [19]. Для построения схемы энергетических зон смещение зоны проводимости (conductive band offset, CBO) рассчитывали с учетом известных/опубликованных данных по ширинам запрещенных зон кремния и аморфного сульфида молибдена.

Фотоэлектрохимические свойства фотокаатодов в реакции выделения водорода измеряли по трех электродной схеме в растворе 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с электродом сравнения Ag/AgCl. Скорость изменения потенциала при измерении линейных вольтамперграмм составляла 2 мВ/с. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую фольгу. При измерении фототока образцы облучали потоком света от Хе лампы мощностью 100 Вт. Плотность мощности светового потока составляла  $\approx 100$  мВт/см<sup>2</sup>. В статье потенциал облучаемого

светом катода представлен относительно стандартного водородного электрода. Для выяснения картины основных химических изменений в созданных фотокатодах РФЭС исследования поверхности фотокатодов проводили после нанесения пленки  $\text{MoS}_x$  после обработки образца в растворе HF и после электрохимических испытаний в растворе серной кислоты.

### Результаты и их обсуждение

Результаты электронно-микроскопических исследований структуры каталитических слоев  $\text{MoS}_x$  и интерфейса с кремниевым катодом представлены на рис. 1. Выбран образец, который создавался для фотоэлектрохимических исследований.

Каталитическая пленка имела аморфную структуру, которая содержала включения из наночастиц Mo. Измерения химического состава катализатора проведены в различных точках пленки  $\text{MoS}_x$  методом ЭДС (рис. 2). Согласно ЭДС данным поверхность пленки сильно обогащена серой ( $x = \text{S}/\text{Mo} \sim 6$ ). Это обусловлено осаждением атомов серы из буферного газа после окончания процесса ИЛО. На границе с кремнием при осаждении

лазерного факела  $x = \text{S}/\text{Mo} \sim 2,2$ . Концентрация атомов кислорода изменялась в пленке  $\text{MoS}_x$  от 5 до 9 %.

Между каталитической пленкой и кремнием образовался слой оксида кремния толщиной до 5 нм (рис. 1 и 3). Отсутствие резкой границы меж-

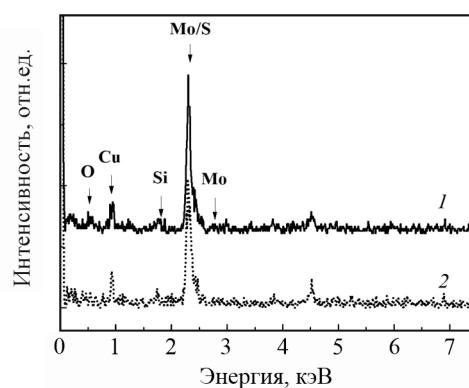


Рис. 2. Спектры ЭДС для каталитической пленки  $\text{MoS}_x$ , которые измеряли в двух областях (области 1 и 2), указанных на рис. 1. Пик меди обусловлен использованием медной сетки для крепления образца.

Fig. 2. The EDS spectra for the  $\text{MoS}_x$  catalytic film, which were measured in two regions (regions 1 and 2) shown in Fig. 1. The peak of copper is due to the use of a copper mesh for mounting the sample.

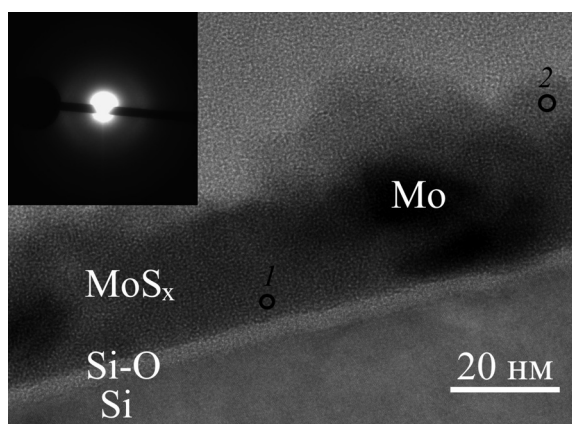


Рис. 1. СПЭМ-изображение поперечного сечения поверхностного слоя кремниевого фотокатода с каталитической пленкой  $\text{MoS}_x$ , осажденным методом ИЛО в аргоне при давлении 10 Па. Темные области обусловлены внедрением наночастиц Mo в пленку. Кругами отмечены области измерения химического состава методом ЭДС. На вставке — электронная дифракция для пленки  $\text{MoS}_x$ .

Fig. 1. STEM image of the cross section of the surface layer of a silicon photocathode with a  $\text{MoS}_x$  catalytic film deposited by PLD in argon at a pressure of 10 Pa. The dark regions are due to the incorporation of Mo nanoparticles into the film. The circles mark the areas of EDS measurement of the chemical composition. The inset shows selected area electron diffraction for the  $\text{MoS}_x$  film.

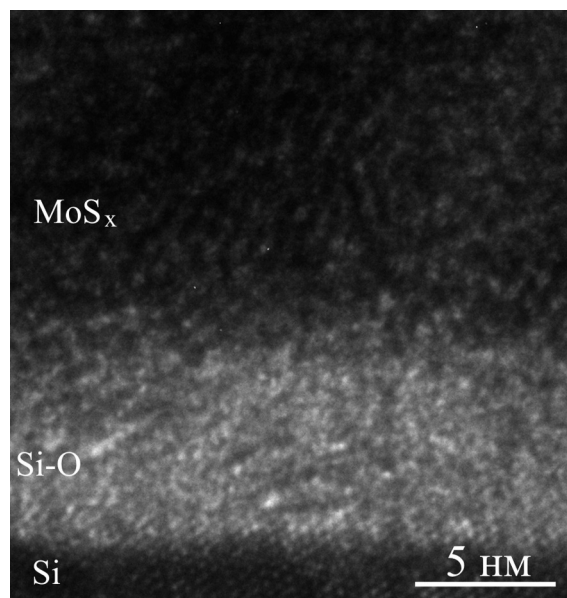


Рис. 3. СПЭМ Изображение высокого разрешения для контактной области между пленкой  $\text{MoS}_x$  и кремниевой подложкой.

Fig. 3. High-resolution STEM image of the contact area between the  $\text{MoS}_x$  film and silicon substrate.

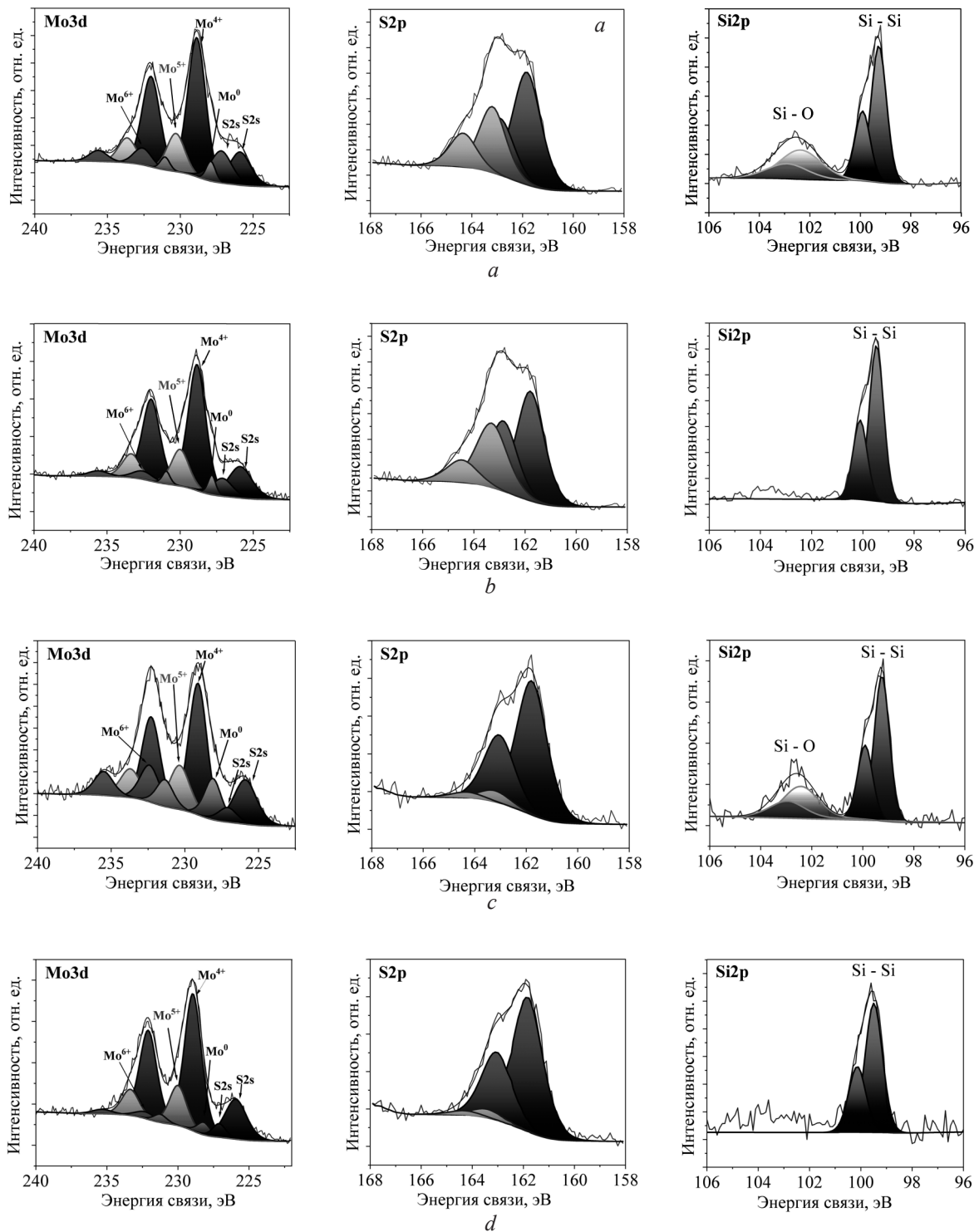


Рис. 4. Спектры РФЭС Mo3d, S2p и Si2p для фотокатода p-Si с нанесенной тонкой пленкой MoS<sub>x</sub>: *a* — после осаждения пленки методом ИЛО; *b* — после травления образца в растворе HF; *c* — после использования образца в электрохимической ячейке для получения водорода; *d* — после повторного травления образца в растворе HF.

Fig. 4. XPS Mo3d, S2p, and Si2p spectra for a p-Si photocathode with a deposited thin MoS<sub>x</sub> film: *a* — after film deposition by PLD; *b* — after sample etching in HF solution; *c* — after using the sample in an electrochemical cell to produce hydrogen; *d* — after re-etching the sample in HF solution.

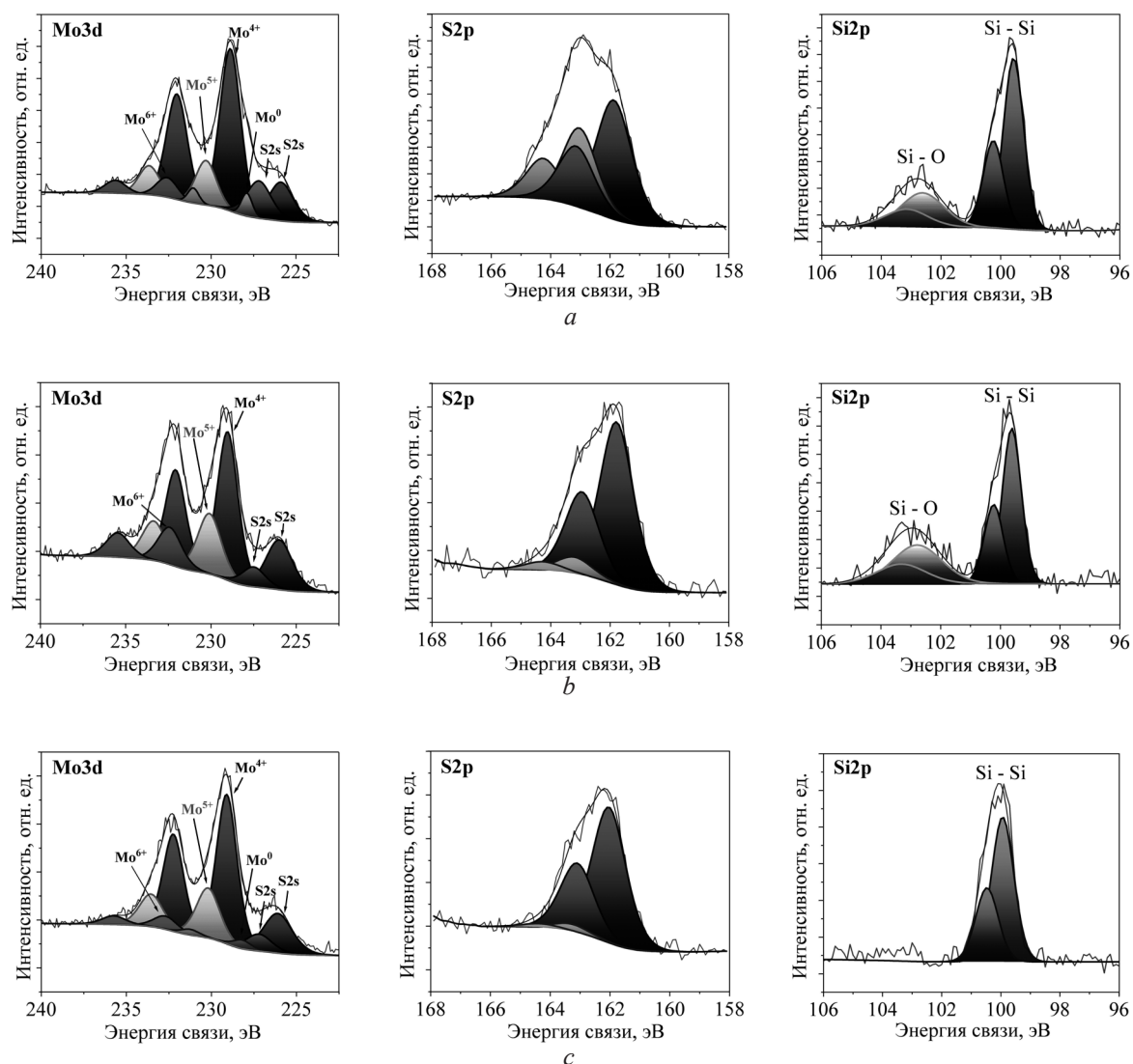


Рис. 5. Спектры РФЭС Mo3d, S2p и Si2p для фотоэлектрода p-Si с нанесенной тонкой пленкой MoS<sub>x</sub>: *a* — после осаждения пленки методом ИЛО; *b* — после использования образца в электрохимической ячейке для получения водорода; *c* — после обработки образца в растворе HF.

Fig. 5. XPS Mo3d, S2p, and Si2p spectra for an np-Si photocathode with a deposited thin MoS<sub>x</sub> film: *a* — after film deposition by the PLD method; *b* — after using the sample in an electrochemical cell to produce hydrogen; *c* — after treating the sample in an HF solution.

ду пленкой MoS<sub>x</sub> и SiO<sub>x</sub> могло быть обусловлено тем, что при ИЛО пленки MoS<sub>x</sub> возможно смешивание атомов пленки и подложки под воздействием бомбардировки высокоэнергетичными ионами, образующимися в лазерной плазме. Окисление кремния начиналось вероятно до начала осаждения катализатора на стадии установки образца в камере осаждения и предварительной вакуумной откачки. Нельзя исключить также и проникновение кислорода к интерфейсу из воздуха уже после осаждения пленки MoS<sub>x</sub>.

На рис. 4а показаны результаты РФЭС исследования катода p-Si с тонкой пленкой MoS<sub>x</sub>, осажденной за 2 мин. Видно, что молибден в этой пленке частично окислен. На это указывает присутствие пиков Mo<sup>6+</sup> и Mo<sup>5+</sup>. В спектре S2p есть характерные низко- и высокоэнергетичные дублеты, соответствующие состояниям S<sup>2-</sup> и S<sub>2</sub><sup>2-</sup>, соответственно. Согласно РФЭС анализу отношение  $x = \text{Mo/S}$  после ИЛО составляло 2,7. В спектре Si2p явно присутствовали пики, обусловленные Si – O связями. Обработка этого фотоэлектрода в рас-

творе HF практически не изменяла химического состояния серы, но приводила к удалению слоя  $\text{SiO}_x$  (рис. 4b). Одновременно удалились состояния  $\text{Mo}^{6+}$ , соответствующие связям Mo – O. В результате отношение S/Mo уменьшалось до 2,2. При этом интенсивности пиков  $\text{Mo}^{5+}$ , которые соответствовали состояниям Mo – S – O, не изменялись. Это могло быть обусловлено локализацией состояний  $\text{Mo}^{6+}$  на интерфейсе с кремнием, который подвергался восстановлению/травлению в растворе HF. Применение фотоанода для получения водорода вызвало заметное окисление и кремния, и пленки  $\text{MoS}_x$ , что проявилось в появлении пиков Si – O на спектре Si2p и пиков  $\text{Mo}^{6+}$  на спектре Mo3d (рис. 4c). Значительные изменения произошли и в спектре S2p, уменьшились интенсивности пиков в высокоэнергетическом дублете. В результате отношение S/Mo снизилось до 1,7. Это указывало на изменение локальной упаковки атомов в аморфной сетке  $\text{MoS}_x$ , которая трансформируется в упаковку, характерную для  $\text{MoS}_2$ . Повторная обработка в растворе HF позволяла вновь удалить и слой  $\text{SiO}_x$ , и состояния  $\text{Mo}^{6+}$ . При этом химическое состояние серы не изменилось (рис. 4d).

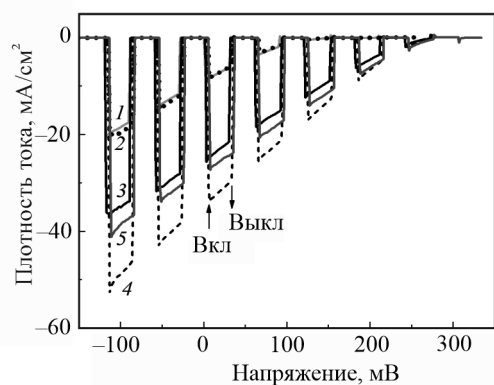


Рис. 6. Линейные вольтамперограммы для фотоанода p-Si с пленкой  $\text{MoS}_x$ , осажденной на кремний методом ИЛО в аргоне. Измерения проведены при периодическом включении и выключении света для следующих пленок: 1 — осаждение пленки в течение 6 мин; 2 — осаждение пленки в течение 12 мин; 3, 4 и 5 — осаждение пленок в течении 12, 18 и 24 мин с перерывами на обработку образца в растворе HF.

Fig. 6. Linear sweep voltammograms for a p-Si photocathode with a  $\text{MoS}_x$  film deposited on silicon by PLD in argon. The measurements were carried out with periodic light switching on and off for the following films: 1 — film deposition for 6 min; 2 — film deposition for 12 min; 3, 4 and 5 — films deposition for 12, 18 and 24 min with breaks for sample treatment in HF solution.

Результаты РФЭС-исследований для фотоанода p-Si с тонкой пленкой  $\text{MoS}_x$ , осажденной за 2 мин, показаны на рис. 5. Видно, что применение иной кремниевой подложки не вызвало заметных изменений в характере химических изменений как в каталитической пленке, так и в кремнии. Обработка в HF на любом этапе приводила к удалению оксидного слоя  $\text{SiO}_x$  и уменьшению содержания Mo – O связей. В процессе эволюции водорода сера в пленке  $\text{MoS}_x$  также изменяла свое химическое состояние, трансформируясь в упаковку, характерную для  $\text{MoS}_2$ .

На рис. 6 представлены результаты измерения линейных вольтамперограмм для фотоанода p-Si, в котором исследовали различные пленки  $\text{MoS}_x$ , осажденные методом ИЛО в аргоне при давлении 10 Па. Каталитические пленки различались временем осаждения (то есть толщиной) и использованием обработки в растворе HF. Если измерения фототоков проводили сразу после осаждения пленки-катализатора, то увеличение времени осаждения от 6 до 12 мин не вызвало явного изменения фототоков. При этом значения фототоков были низкими, не превышая  $10 \text{ mA/cm}^2$  при напряжении 0 В. Напряжение начала выделения водорода не превышало 100 мВ. Если после осаждения в течение 6 мин провести обработку фотоанода в растворе HF и повторить осаждение в течение 6 мин, то фоток значительно возрастал. Можно было еще более повысить фототок, если провести повторную обработку в растворе HF и увеличить общее время осаждения до 18 мин. Максимальный фототок при напряжении 0 В достигал  $35 \text{ mA/cm}^2$ , а напряжение начала выделения водорода достигало 290 мВ. Продление этапов обработки в растворе HF и дальнейшее увеличение толщины пленки-катализатора приводило к ухудшению характеристик фотоанода. Это могло быть обусловлено сильным теневым эффектом от относительно толстой пленки  $\text{MoS}_x$ .

На рис. 7 показаны характерные результаты хроноамперометрических исследований фотоанода p-Si с пленкой-катализатором  $\text{MoS}_x$ . Сразу после формирования фотоанода плотность фототока при потенциале равном 0 В составляла  $6 \text{ mA/cm}^2$ . После обработки в растворе HF фототок вырос практически до  $20 \text{ mA/cm}^2$  и упал примерно на 15 % за 30 мин. Повторная обработка в растворе HF позволила восстановить характеристики фотоанода. Таким образом, удается значительно повысить фототок по сравнению с начальным значением, зафиксированным сразу после создания фотоанода. РФЭС-исследования показали, что при функционировании в электролите химическое

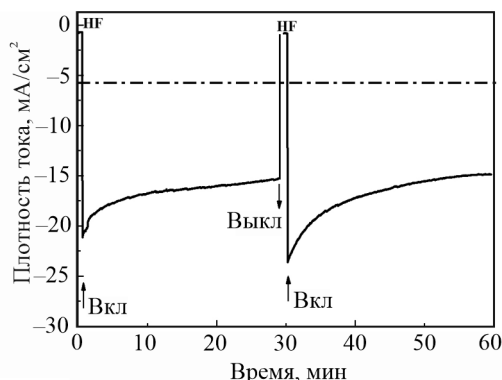


Рис. 7. Изменение фототока во времени для фотоэлектрода р-Si с пленкой  $\text{MoS}_x$ , осажденной методом ИЛО в аргоне в течение 12 мин. Измерения проведены при освещении фотоэлектрода при напряжении 0 В после обработки в растворе HF. Значение плотности тока для фотоэлектрода при таком же напряжении после осаждения пленки (без обработки в растворе HF) показано пунктиром.

Fig. 7. Time variation of the photocurrent for a p-Si photocathode with a  $\text{MoS}_x$  film deposited by PLD in argon for 12 min. The measurements were carried out under illumination of the photocathode at a voltage of 0 V after sample treatment in HF solution. The value of the current density for the photocathode at the same voltage after the film deposition (without HF solution treatment) is shown by the dotted line.

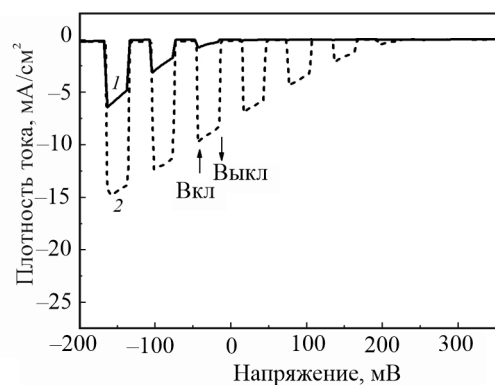


Рис. 8. Линейные вольтамперограммы для фотоэлектрода р-Si с пленкой  $\text{MoS}_x$ , осажденной методом ИЛО в вакууме в течение 12 мин. Измерения проведены при периодическом включении и выключении света сразу после осаждения (кривая 1) и после обработки в растворе HF (кривая 2).

Fig. 8. Linear sweep voltammograms for a p-Si photocathode with a  $\text{MoS}_x$  film deposited by PLD in vacuum conditions for 12 min. The measurements were carried out with periodic light switching on and off immediately after film deposition (curve 1) and after sample treatment in HF solution (curve 2).

состояние каталитической пленки  $\text{MoS}_x$  изменяется. При этом уменьшается концентрация серы до субстехиометрического значения. ИЛО позволяет получать пленки  $\text{MoS}_x$  субстехиометрического состава при проведении ИЛО в вакуумных условиях. Такие пленки были созданы и характеристики фотоэлектрода р-Si с такими пленками были исследованы (рис. 8). Оказалось, что сразу после осаждения пленки-катализатора этот фотоэлектрод проявлял низкую эффективность при выделении водорода. Обработка в растворе HF обеспечивала заметное увеличение фототока, однако катализатор  $\text{MoS}_x$  субстехиометрического состава не позволил получить токи, характерные для катализатора  $\text{MoS}_x$  с повышенной исходной концентрацией серы. Это указывало на то, что оптимальная для эффективного катализа водорода локальная упаковка атомов на поверхности катализатора может формироваться только из пленки  $\text{MoS}_x$  с повышенной концентрацией серы.

Результаты измерения линейных вольтамперограмм для фотоэлектрода рn-Si с пленкой  $\text{MoS}_x$  приведены на рис. 9. Видно, что они слабо зависели от того, подвергался ли фотоэлектрод обработке в растворе HF или нет. Это указывало на то, что слой  $\text{SiO}_x$  не оказывал важного влияния на функционирование фотоэлектрода рn-Si. Сразу после осаждения пленки  $\text{MoS}_x$  плотность фототока достигала  $24 \text{ mA/cm}^2$ , а

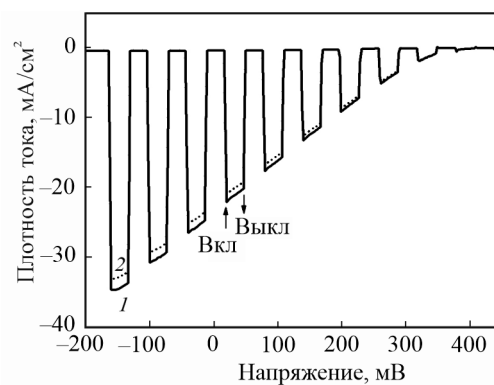


Рис. 9. Линейные вольтамперограммы для фотоэлектрода рn-Si с пленкой  $\text{MoS}_x$ , осажденной методом ИЛО в аргоне в течение 12 мин. Измерения проведены при периодическом включении и выключении света сразу после осаждения пленки (кривая 1) и после обработки образца в растворе HF (кривая 2).

Fig. 9. Linear sweep voltammograms for рn-Si photocathode with  $\text{MoS}_x$  film deposited by PLD in argon for 12 min. The measurements were carried out with periodic light switching on and off immediately after film deposition (curve 1) and after sample treatment in HF solution (curve 2).

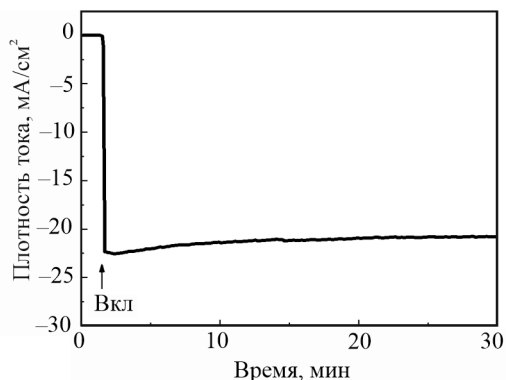


Рис. 10. Изменение фототока во времени для фотокаатода рn-Si с пленкой MoS<sub>x</sub>, осажденной методом ИЛО в аргоне в течение 12 мин. Измерение проведено при освещении фотокаатода при напряжении 0 В.

Fig. 10. Time variation of the photocurrent for pn-Si photocathode with MoS<sub>x</sub> film deposited by PLD in argon for 12 min. The measurement was carried out under illumination of the photocathode at a voltage of 0 V.

напряжение начала выделения водорода — 406 мВ. Измерения хроноамперометрических зависимостей показали (рис. 10), что за 30 мин функцио-

нирования фотокаатода ток уменьшился не более чем на 10 %. Таким образом, фотокаатод на основе рn-Si обеспечивал высокое напряжение начала выделения водорода по сравнению с фотокаатодом на основе р-Si, но уступал ему по величине максимально достигаемого фототока при напряжении равном 0 В.

На рис. 11 представлены возможные схемы энергетических зон на границе пленок MoS<sub>x</sub> с кремнием р-Si и рn-Si до и после обработки фотокаатода в растворе HF. Схемы предложены на основе экспериментальных результатов измерения величин VBO с использованием опубликованных данных по ширинам запрещенных зон для использованных материалов. Видно, что удаление относительно толстого слоя SiO<sub>x</sub> не оказывало принципиального влияния на общую картину энергетических зон на интерфейсе. Для использованных в фотокатализаторах пленок MoS<sub>x</sub> (толщиной ~ 20 нм) накопление электронов в катализаторе могло протекать только в результате рекомбинации электронов из зоны проводимости кремния и дырок из валентной зоны MoS<sub>x</sub>. Фотонапряжение в катоде р-Si возникало в приповерхностном слое кремния и зависело от состояния поверхности/интерфейса с пленкой катализатором. Формирование слоя SiO<sub>x</sub> могло

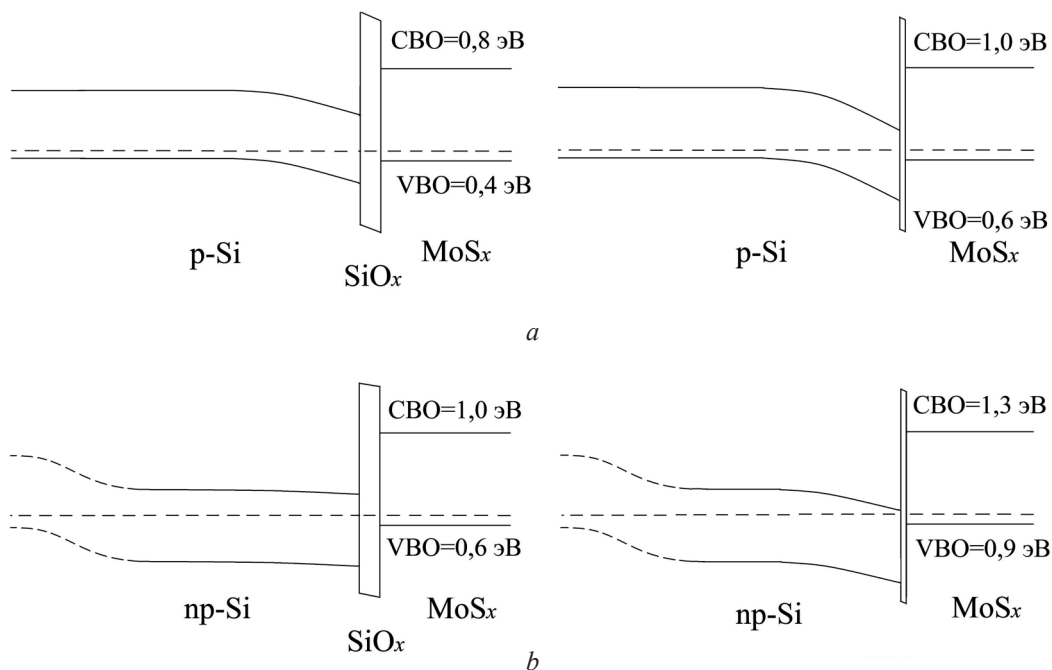


Рис. 11. Возможные схемы энергетических зон в области интерфейса пленки MoS<sub>x</sub> и кремниевых подложек: а — р-Si, б — рn-Si, до (слева) и после (справа) обработки образцов в растворе HF.

Fig. 11. Possible schemes of energy bands in the region of the interface between the MoS<sub>x</sub> film: а — p-Si, б — рn-Si, before (left) and after (right) treatment of samples in HF solution.



оказывать негативное влияние как на фотонапряжение в p-Si, так и на токопрохождение через интерфейс. Обработка такого катода в растворе HF нивелировала эти негативные факторы. В фотокатоде на основе pn-Si фотонапряжение регулировалось характеристиками p-n-перехода, а состояние интерфейса с пленкой катализатором оказывало влияние на токопрохождение. Повышенное фотонапряжение на p-n-переходе обеспечивало токопрохождение через интерфейс с оксидным слоем, однако пониженный фотонный поток в углубленном p-n переходе не мог обеспечивать высокий фототок, как в фотокатоде p-Si.

### Выводы

Импульсное лазерное осаждение пленки MoS<sub>x</sub> на кремниевые пластины, очищенные в растворе HF от слоя естественного оксида кремния, вызывало восстановление оксидной пленки SiO<sub>x</sub>. Пленка оксида кремния оказывала сильное негативное влияние на фотоэлектрокаталитические свойства катодов p-Si. Пленка SiO<sub>x</sub> может быть удалена обработкой фотокаатода в растворе HF, что обеспечивало многократное увеличение фототока на катоде p-Si. Однако, фотокоррозия этого катода в электролите вызывала частичную деградацию свойств из-за повторного формирования оксидного слоя SiO<sub>x</sub>. Защита поверхности p-Si в этих условиях от коррозии является обязательным условием получения фотокаатодов p-Si с длительным ресурсом.

Пленка SiO<sub>x</sub> оказывала не столь значительное негативное влияние на свойства фотокаатода pn-Si. Это могло быть обусловлено тем фактом, что области генерации фотонапряжения в p-Si и pn-Si локализованы на различной глубине кремниевой пластины. Изменение состояния интерфейса p-Si с катализатором MoS<sub>x</sub> при окислении может как увеличить сопротивление токопрохождению, так и оказывать влияние на положение уровня Ферми, особенно при освещении катода. В фотокаатодах pn-Si при глубине залегания p-n перехода примерно равной 2 мкм изменение интерфейса оказывает в основном влияние на токопрохождение, и возможно кинетику рекомбинационных процессов, так как в обоих фотокаатодах накопление электронов на поверхности катализатора протекало по Z-схеме как до, так и после обработки образцов в растворе HF.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания на НИР (проект FSWU-2023-0070).*

### Литература/References

1. Zhou J., Dai S., Dong W., Su X., Fang L., Zheng F., Wang X., Shen M. Efficient and stable MoS<sub>2</sub> catalyst integrated on Si photocathodes by photoreduction and post-annealing for water splitting. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, v. 108 iss. 21, art. 213905. DOI: 10.1063/1.4952739
2. Mei Z., Chen Y., Tong S., Li Y., Liu J., Sun L., Zhong W., Dong X., Ji Y., Lin Y., Chen H., Pan F. High-performance Si photocathode enabled by spatial decoupling multifunctional layers for water splitting. *Advanced Functional Materials*, 2022, v. 32 (2), art. 2107164, doi: 10.1002/adfm.202107164.
3. Kimmel Y.C., Xiaoge Xu X., Yu W., Yang X., Chen J.G. Trends in electrochemical stability of transition metal carbides and their potential use as supports for low-cost electrocatalysts. *ACS Catalysis*, 2014, v. 4 (5), pp. 1558 – 1562. DOI: 10.1021/cs500182h.
4. Dahiya Y., Hariram M., Kumar M., Jain A., Sarkar D. Modified transition metal chalcogenides for high performance supercapacitors: Current trends and emerging opportunities. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, v. 451, art. 214265. DOI: 10.1016/j.ccr.2021.214265.
5. Рубинковская О.В., Фоминский Д.В., Неволин В.Н., Романов Р.И., П.Ф. Карцев, Цзян Х., Фоминский В.Ю. Тонкие наноструктурированные пленки n-WSe<sub>2</sub> и их применение в полупроводниковых фотокаатодах p-Si для получения водорода расщеплением воды. *Перспективные материалы*, 2023, № 6, с. 5 – 16. DOI: 10.30791/1028-978X-2023-6-5-16.
- Rubinkovskaya O.V., Fominski D.V., Nevolin V.N., Romanov R.I., Kartsev P.F., Jiang Hualing, Fominski V.Yu. Tonkie nanostrukturirovannye plenki n-WSe<sub>2</sub> i ih primeneniye v poluprovodnikovyh fotokatodah p-Si dlya polucheniya vodoroda rasshchepleniem vody [Preparation of thin nanostructured n-WSe<sub>2</sub> films and their application in semiconductor p-Si photocathodes for hydrogen production by water splitting]. *Perspektivnye Materialy [Advanced materials]*, 2023, no. 6, pp.5 – 16. (In Russ).
6. Theerthagiri J., Karuppasamy K., Lee S.J., Shwetharani R., Kim H-S., Khadheer Pasha S.K., Ashokkumar M., Choi M.Y. Fundamentals and comprehensive insights on pulsed laser synthesis of advanced materials for diverse photo- and electrocatalytic applications. *Light. Sci. Appl.*, 2022, v. 11 (1), art. 250. DOI: 10.1038/s41377-022-00904-7.
7. Benck J.D., Lee S.C., Fong K.D., Kibsgaard J., Sinclair R., Jaramillo T.F. Designing active and stable silicon photocathodes for solar hydrogen production using molybdenum sulfide nanomaterials. *Adv. Energy Mater.*, 2014, v. 4, issue 18, art.1400739. DOI: 10.1002/aenm.201400739.
8. Fominski V., Romanov R., Fominski D., Rubinkovskaya O., Demin M., Shvets P., Goikhman A. Pulsed laser phosphorus doping and nanocomposite catalysts deposition in forming of a-MoS<sub>x</sub>/NP-Mo/n<sup>+</sup>p-Si photocathode for efficient solar hydrogen production.

- Nanomaterials, 2022, v. 12, art. 2080. DOI: 10.3390/nano12122080.
9. Chen P., Ye J., Wang H., Ouyang L., Zhu M. Recent progress of transition metal carbides/nitrides for electrocatalytic water splitting. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, v. 883, art. 160833, DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.160833.
  10. Неволин В.Н., Романов Р.И., Фоминский Д.В., Рубинковская О.В., Фоминский В.Ю. Химические свойства и электронная структура пленок оксисульфидов молибдена для перспективных фотоэлектрокатализаторов получения водорода. *Перспективные материалы*, 2022, №5, с. 5 – 16. DOI: 10.30791/1028-978X-2022-5-5-16.
  - Nevolin V.N., Romanov R.I., Fominski D.V., Rubinkovskaya O.V., Fominski V.Yu. Chemical properties and electronic structure of molybdenum oxysulfide films for advanced photoelectrocatalysts for hydrogen production. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2022, v. 13, no. 5, pp. 1173 – 1181.
  11. Liu H.F., Wong S.L., Chi, D.Z. CVD growth of MoS<sub>2</sub>-based two-dimensional materials. *Chemical Vapor Deposition*, 2015, v. 21 (10-11-12), pp. 241 – 259. DOI: 10.1002/cvde.201500060.
  12. Kong D., Wang H., Lu Z., Cui Y. CoSe<sub>2</sub> nanoparticles grown on carbon fiber paper: an efficient and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, v. 136 (13), pp. 4897 – 4900. DOI: 10.1021/ja501497n.
  13. Najafi L., Bellani S., Oropesa-Nuñez R., Ansaldo A., Prato M., Del Rio Castillo A.E., Bonaccorso F. Engineered MoSe<sub>2</sub>-based heterostructures for efficient electrochemical hydrogen evolution reaction. *Advanced Energy Materials*, 2018, v. 8(16), art. 1703212. DOI: 10.1002/aenm.201703212.
  14. Hasani A., Tekalgne M., Van Le Q., Jang H.W., Kim S.Y. Two-dimensional materials as catalysts for solar fuels: Hydrogen evolution reaction and CO<sub>2</sub> reduction. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, v. 7(2), pp. 430 – 454. DOI: 10.1039/C8TA09496A.
  15. Fominski V.Yu., Romanov R.I., Fominski D.V., Shelyakov A.V. Regulated growth of quasi-amorphous MoS<sub>x</sub> thin-film hydrogen evolution catalysts by pulsed laser deposition of Mo in reactive H<sub>2</sub>S gas. *Thin Solid Films*, 2017, v. 642, pp. 58 – 68. DOI: 10.1016/j.tsf.2017.09.020.
  16. 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., Puzos A.A., Geohegan D.B., Fonzio F.D. Non-equilibrium synthesis of highly active nanostructured, oxygen-incorporated amorphous molybdenum sulfide HER electrocatalyst. *Small*, 2020, art. 2004047. DOI: 10.1002/sml.202004047.
  17. Wang R., Sun P., Wang H., Wang X. Pulsed laser deposition of amorphous molybdenum disulfide films for efficient hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 2017, v. 258, pp. 876 – 882. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.11.138.
  18. Фоминский В.Ю., Григорьев С.Н., Романов Р.И., Волосова М.А., Грунин А.И., Тетерина Г.Д. Получение гибридной структуры из нанопластинок селенида и оксида вольфрама для электрокатализатора выделения водорода. *Письма в ЖТФ*, 2016, т. 42, вып. 11, с. 1 – 9.
  - Fominski V.Yu., Grigoriev S.N., Romanov R.I., Volosova M.A., Grunin A.I., Teterina G.D. The formation of a hybrid structure from tungsten selenide and oxide plates for a hydrogen-evolution electrocatalyst. *Technical Physics Letters*, 2016, v. 42, no. 6, pp. 553 – 556. DOI: 10.1134/S1063785016060055.
  19. Рубинковская О.В., Неволин В.Н., Фоминский Д.В., Романов Р.И., Карцев П.Ф., Фоминский В.Ю., Цзян Х., Исследование механизма фото-активированного выделения водорода на кремниевом фотокатоде с тонкопленочным катализатором а-MoS<sub>x</sub>. *Перспективные материалы*, 2022, № 11, с. 5 – 15. DOI: 10.30791/1028-978X-2022-11-5-15.
  - Rubinkovskaya O.V., Nevolin V.N., Fominski D.V., Romanov R.I., Kartsev P.F., Fominski V.Yu., Hualing J. Study of the mechanism of photoactivated hydrogen evolution on a silicon photocathode with a-MoS<sub>x</sub> thin-film catalyst. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2023, v. 14, no. 2, pp. 241 – 248.

*Статья поступила в редакцию — 25.04.2023 г.  
после доработки — 19.06.2023 г.  
принята к публикации — 20.06.2023 г.*

**Неволин Владимир Николаевич** — Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ” (Москва, 115409, Каширское ш., 31), доктор физико-математических наук, профессор, специалист в области физики тонких пленок и наносистем. E-mail: vnnevolin@mephi.ru.

**Рубинковская Оксана Владимировна** — Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ” (115409, Москва, Каширское ш., 31), аспирант, специалист в области получения и исследования полупроводниковых катализаторов на основе халькогенидов переходных металлов. E-mail: ovrubinkovskaya@mephi.ru.

**Фоминский Дмитрий Вячеславович** — Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ” (Москва, 115409, Каширское ш., 31), кандидат технических наук, научный сотрудник, специалист в области импульсного лазерного осаждения тонких пленок и наноструктур. E-mail: dmitryfominski@gmail.com.

**Романов Роман Иванович** — Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ” (Москва, 115409 Каширское ш., 31), кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, специалист в области физико-химических методов получения и исследования тонкопленочных структур различного функционального назначения. E-mail: limpo2003@mail.ru.

**Фоминский Вячеслав Юрьевич** — Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ” (Москва, 115409, Каширское ш., 31), доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, специалист в области физики тонких пленок, наноструктур и пучковых технологий модифицирования поверхности. E-mail: vyfominskij@mephi.ru.

## Application of promising catalysts of amorphous molybdenum sulfide in the creation of p-Si and pn-Si photocathodes for hydrogen production in an acid solution

V. N. Nevolin, O. V. Rubinkovskaya, D. V. Fominski, R. I. Romanov, V. Yu. Fominski

The chemical state of MoS<sub>x</sub> catalytic layers and interfaces with p-type silicon (p-Si) and p-n-junction silicon (pn-Si) at various stages of the preparation and operation of photocathodes has been studied. The SiO<sub>x</sub> oxide layer formed at the interface noticeably suppressed the photocurrent for p-Si cathodes, but its removal in HF solution provided high photocurrents exceeding the values characteristic of pn-Si cathodes at zero potential. Studies of the energy bands showed that at all stages (after the formation of the photocathode, pre- and post-treatment in acid solutions), the configuration of the energy bands for the p-Si and np-Si photocathodes provided charge transfer for the evolution of hydrogen according to the Z-scheme. The difference in the characteristics of the p-Si and pn-Si photocathodes was due to the possible dependence of the photovoltage in the p-Si surface layer on the state of the interface with the catalyst film, which had no effect on the photovoltage in pn-Si.

**Keywords:** amorphous molybdenum sulfide, silicon, photocathode, heterostructure, chemical state, interface, hydrogen evolution.

**Nevolin Vladimir** — National Research Nuclear University “MEPhI” (Moscow, 115409 Kashirskoe sh., 31), Doctor of Physical and Mathematical Sciences, professor, specialist in the field of physics of thin-films and nanosystems. E-mail: vnnevolin@mephi.ru.

**Rubinkovskaya Oksana** — National Research Nuclear University “MEPhI” (31 Kashirskoye sh., Moscow, 115409), PhD student, specialist in the field of production and research of semiconductor catalysts based on transition metal chalcogenides. E-mail: ovrubinkovskaya@mephi.ru

**Fominski Dmitry** — National Research Nuclear University “MEPhI” (Moscow, 115409, Kashirskoye sh., 31), PhD (Eng), researcher, specialist in the field of pulsed laser deposition of thin films and nanostructures. E-mail: dmitryfominski@gmail.com.

**Romanov Roman** — National Research Nuclear University “MEPhI” (Moscow, 115409 Kashirskoe sh., 31), PhD (Phys-Math), researcher, specialist in the field of physical and chemical methods for obtaining and studying thin-film structures of various functional purposes. E-mail: limpo2003@mail.ru.

**Fominski Vyacheslav Yu.** — National Research Nuclear University “MEPhI” (Moscow, 115409, Kashirskoye sh., 31), Dr of Physical and Mathematical Sciences, professor, chief researcher, specialist in the field of physics of thin-films, nanostructures and beam technologies of surface modification. E-mail: vyfominskij@mephi.ru.