

# Тонкие наноструктурированные пленки n-WSe<sub>2</sub> и их применение в полупроводниковых фотокатодах p-Si для получения водорода расщеплением воды

О. В. Рубинковская, Д. В. Фоминский, В. Н. Неволин,  
Р. И. Романов, П. Ф. Карцев, Х. Цзян, В. Ю. Фоминский

Исследованы возможности регулирования структуры и типа проводимости пленок WSe<sub>2</sub>, формируемых на кремнии p-типа проводимости путем термической обработки тонкопленочного прекурсора, который предварительно получен методом импульсного лазерного осаждения. Импульсная лазерная абляция мишеней из WSe<sub>2</sub> и рения позволила получить аморфные пленки WSe<sub>x</sub> ( $x > 2$ ), содержащие атомы рения и включения наночастиц β-W. При термообработке при 450 °С происходит кристаллизация аморфной матрицы и формирование слоистой оболочки 2H-WSe<sub>2</sub> в окружении металлических наночастиц. Легирование рением обуславливало получение полупроводниковых пленок WSe<sub>2</sub> n-типа проводимости, которые по совокупности свойств (ширина запрещенной зоны ~ 1,2 эВ, высокая каталитическая активность, низкое сопротивление токопрохождению) представляют перспективный материал для создания фотокатодов на p-Si для эффективного светоактивированного получения водорода в кислотном растворе. Проведены теоретические расчеты, позволяющие выделить локальные участки поверхности сформированных пленок WSe<sub>2</sub> с повышенной каталитической активностью в реакции образования молекул водорода.

**Ключевые слова:** диселенид вольфрама, тип проводимости, фотокатод, наночастицы, рений, расщепление воды, гетеропереход.

DOI: 10.30791/1028-978X-2023-6-5-16

## Введение

Переход на новые возобновляемые источники энергии, в частности, на водород является в настоящее время одной из наиболее актуальных проблем устойчивого развития мировой экономики. Получение водорода путем расщепления воды под воздействием солнечного света — это наиболее сложный с точки зрения масштабирования, но и наиболее интересный с точки зрения экологических требований метод получения водорода. Успех широкого внедрения этого метода во многом зависит от результатов по разработке и получению новых материалов, которые должны обладать целым комплексом физико-химических свойств, обуславливающих эффективное расщепление воды на поверхности этих материалов под воздействием

света. Важным показателем является и себестоимость таких материалов. Полупроводниковые материалы при определенных условиях могут обеспечивать эффективную генерацию носителей заряда (электроны и дырки), необходимых для протекания реакции расщепления воды [1 – 3]. Однако для наиболее распространенного и дешевого полупроводника — кремния — характерна очень медленная кинетика переноса электронов на границе с электролитом. Поэтому принято наносить на поверхность p-Si тонкую пленку, например, платиновую, которая оказывает значительный каталитический эффект и ускоряет процесс выделения водорода под воздействием света [4, 5]. Очевиден интерес исследователей к поиску иных каталитических материалов, более распространенных в природе и с меньшей стоимостью, чем платина.

Одновременно особое внимание уделяется решению проблемы более эффективного использования солнечной энергии для генерации носителей заряда в полупроводниковых фотокатодах. В ряде работ установлено увеличение эффективности свето-активированного выделения водорода при использовании кремния с p-n-переходом по сравнению с фотокатодом на основе p-Si [6, 7]. При этом катализатором реакции выделения водорода может быть полупроводниковая пленка из аморфного сульфида молибдена p-типа проводимости [8, 9].

Полупроводниковые халькогениды переходных металлов (ХПМ):  $Mo/W/S_x/Se_x$ ,  $x \geq 2$ , способны проявлять высокую каталитическую активность в реакции выделения водорода, что по совокупности таких характеристик как каталитическая и фото-активность, а также стоимость и распространенность в природе делает их достаточно перспективными материалами для изготовления фотокатодов [6, 8, 10]. Если рассматривать особенности применения ХПМ-катализаторов для кремниевых фотокатодов, то существует ряд факторов, которые усложняют получение высокоэффективных фотокатодов, в особенности на наиболее распространенном p-Si. ХПМ-катализаторы с аморфной структурой, такие как  $\alpha-MoS_x$ , проявляют p-тип проводимости, что может обуславливать формирование энергетического барьера для движения фото-генерированных электронов из кремния в катализатор [8, 9]. ХПМ-катализаторы с кристаллической гексагональной структурой должны иметь определенную морфологию и текстуру, чтобы обеспечить высокую каталитическую активность поверхности. Известно, что катализ водорода эффективно протекает только на краевых участках нанокристаллов, возникающих, как правило, при ортогональной к поверхности ориентации базисных плоскостей в текстуре ХПМ-пленок [11]. При использовании пластин p-Si желательно реализовать n-тип проводимости в ХПМ-пленке, а также обеспечить эффективное поглощение света в области контакта p-Si и ХПМ-пленки.

Высокая фото-активность пленок  $WSe_2$  и возможности ее применения в фотовольтаике и фотоэлектрохимической ячейке рассмотрены в [12, 13]. Достаточно высокие электрокаталитические свойства пленок  $WSe_2$  на углеродном носителе выявлены в [14, 15]. Однако возможности и особенности применения пленок на основе  $WSe_2$  в качестве фото- и каталитически-активного тонкопленочного компонента в структуре фотокатода p-Si практически не исследованы. Представляется особенно важным решение комплексной проблемы, включа-

ющей регулирование структурообразования таких пленок, а также их каталитических, электрофизических и оптических свойств.

Цель работы — получение и исследование пленок  $WSe_2$  для формирования фотокатода на p-Si для эффективного свето-активированного получения водорода.

Электрофизические свойства формируемых пленок  $WSe_2$  модифицировали их легированием атомами Re. Структурно-фазовое состояние пленок, определяющее комплекс электрофизических, электрохимических и оптических свойств, регулировали варьированием режимов получения пленок-прекурсоров  $WSe_x$  и их последующей термической обработкой.

### Методика эксперимента и теоретических расчетов

Для формирования фотокатодов на p-Si использовали двухстадийный процесс. На первой стадии на полированную поверхность пластины p-Si (КДБ-10) осаждали тонкую пленку  $WSe_x$ . Для этого применяли метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО) из мишени, изготовленной из прессованного порошка  $WSe_2$ . Лазерная абляция мишени проводилась в условиях вакуума (давление остаточных газов  $10^{-3}$  Па) при использовании повышенной интенсивности лазерных импульсов наносекундной длительности, излучаемых лазером Solar LQ529. Известно, что при повышенных интенсивностях лазерных импульсов в лазерном факеле их ХПМ-мишеней увеличивается концентрация частиц субмикронных и нанометровых размеров [16, 17]. Этот эффект был использован в работе для получения нанокompозитных пленок-прекурсоров  $WSe_x$ , содержащих наночастицы W, которые могли оказывать важное влияние на структурообразование пленок и их функциональные характеристики. Универсальность выбранного метода ИЛО для формирования каталитической пленки обусловлена возможностью варьирования как концентрации металлических наночастиц, так и атомов халькогена в ХПМ-пленках [18, 19]. Осаждение пленок-прекурсоров проводили при комнатной температуре подложек p-Si, которые предварительно подвергали химической обработке в растворе плавиковой кислоты для удаления слоя естественного оксида кремния.

На тыльную сторону пластины p-Si методом магнетронного распыления осаждали пленку алюминия, которую использовали для формирования омического контакта. Рядом с мишенью  $WSe_2$  в

вакуумной камере устанавливали мишень из чистого Re, которую подвергали кратковременной лазерной абляции в течение всего цикла осаждения пленки  $\text{WSe}_x$ . Время осаждения пленки  $\text{WSe}_x$  составило 4,5 мин, абляцию мишени из Re проводили в течении 30 с. Толщина осажденной пленки не превышала 300 нм.

После осаждения пленок-прекурсоров  $\text{WSe}_x$  на пластины  $p\text{-Si}$  образцы переносили в кварцевую печь и подвергали термической обработке при  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Время отжига составило 50 мин. Во время отжига через камеру прокачивали азот при атмосферном давлении. Термическая обработка вызывала как модифицирование структуры пленок  $\text{WSe}_x$ , так и улучшение омичности для тыльного контакта. После формирования функциональных слоев на  $p\text{-Si}$  тыльную сторону и края кремниевой пластины закрывали эпоксидной смолой.

Морфологию поверхности пленок  $\text{WSe}_x$  и их химический состав исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на приборе Tescan LYRA 3. Структурно-фазовое состояние пленок до и после отжига, и локальную концентрацию элементов исследовали методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) и ЭДС поперечного сечения пленок на приборе OSIRIS TEM/STEM (Thermo Fisher Scientific, USA), оборудованном ЕДС Bruker (USA) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Из образца, состоящего из пленки  $\text{WSe}_2$  на  $p\text{-Si}$ , сфокусированным ионным пучком перпендикулярно поверхности образца вырезали тонкую ламель для исследования методом СПЭМ. Обработку изображений проводили при помощи программного обеспечения Digital Micrograph (Gatan, USA) и TIA (Thermo Fisher Scientific, USA).

Химическое состояние элементов и положение уровня Ферми в сформированных пленках исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью спектрометра Thermo Fisher Scientific. Использовали монохроматическое излучение  $\text{Al } K_\alpha$  (энергия фотона  $h\nu = 1486,7\text{ эВ}$ ). Калибровку проводили по положению энергии связи основного уровня  $\text{Au}4f_{7/2}$  на  $84,0\text{ эВ}$ .

Для исследования оптических свойств пленки селенида вольфрама, легированного рением, осаждали на стеклянные пластины. Свойства пленок до и после отжига изучали с использованием спектрофотометра Agilent Technologies Cary Series UV-Vis-NIR. Ширину запрещенной зоны определяли по графику Тауца зависимости  $(\alpha h\nu)^{1/r}$  от  $(h\nu)$ , где

$\alpha$  — коэффициент поглощения,  $h\nu$  — энергия фотонов,  $r$  — параметр, равный  $1/2$  в случае прямозонного поглощения.

Фотоэлектрохимические свойства фотокатодов в реакции выделения водорода измеряли по трех электродной схеме в растворе  $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$  с электродом сравнения  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . Скорость изменения потенциала при измерении линейных вольтамперограмм составляла  $2\text{ мВ/с}$ . В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую фольгу. При измерении фототока образцы облучали потоком света от Хе лампы мощностью  $100\text{ Вт}$ . Плотность мощности светового потока составляла  $\approx 100\text{ мВт/см}^2$ . В статье потенциал облучаемого светом катода  $p\text{-Si}$  представлен относительно стандартного водородного электрода.

Использованный лазерный метод приготовления пленок  $\text{WSe}_2$  обуславливал формирование новых локальных конфигураций атомов на поверхности катализатора. Для выявления возможного влияния этих локальных участков на каталитическую активность пленок  $\text{WSe}_2$  проведены расчеты изменения свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_H$ ) при адсорбции водорода на этих участках с применением DFT (Density Functional Theory). Расчеты выполняли с помощью программного пакета для квантово-механических расчётов Quantum ESPRESSO в базисе плоских волн на высокопроизводительном вычислительном кластере НИЯУ МИФИ на базе модуля Basis с графическими ускорителями GPGPU. Ко всем расчетам применяли обменно-корреляционную функцию (Local Density Approximations — LDA) для корреляционного функционала Perdew-Zunger. Для измерения псевдопотенциалов был принят метод присоединенных плоских волн (Projector Augmented Wave — PAW). Обрезка по энергии для плоских волн составила для разложения по электронным волновым функциям  $60\text{ Ry}$  и для представления зарядовой плотности и потенциала  $500\text{ Ry}$ . Энергетический и силовой критерий сходимости был установлен равным  $10^{-3}\text{ эВ}$  и  $\sim 0,05\text{ эВ/}\text{Å}$ . Высота атомного слоя составила  $\sim 8\text{ Å}$  и расстояние между вакуумным слоем  $\sim 18\text{ Å}$  в направлении  $z$  было задано таким образом, чтобы избежать взаимодействия между слоями. Было определено, что постоянная решетки  $\text{WSe}_2$  равна  $3,35\text{ Å}$ , что хорошо сравнимо с экспериментальной постоянной решетки  $3,28\text{ Å}$ . Размер элементарной ячейки в направлении  $x$  составляет  $9,16\text{ Å}$ , в направлении  $y$  —  $17\text{ Å}$  и в направлении  $z$  —  $12,28\text{ Å}$ . Зона Бриллюэна определяется сеткой по схеме Монхроста – Пака  $4 \times 1 \times 1$ , то есть  $4k$ -точки в направлении  $x$  и по одной  $k$ -точке в

$y$ - и  $z$ -направлениях. Расстояние между соседними  $k$ -точками составляет  $0,14 - 1 \text{ \AA}$ .

## Результаты и их обсуждение

Морфология поверхности полученной методом ИЛО пленки  $\text{WSe}_x$  показана на рис. 1. Поверхность кремния была покрыта сплошной пленкой, которая состояла из округлых частиц субмикронных и нанометровых размеров. Частицы субмикронного размера формировались в результате скопления частиц меньшего размера. Можно предположить, что частицы в основном формировались на стадии лазерной абляции мишени, ускорялись в эрозионном потоке и достаточно хорошо прилипали к поверхности пленки.

Усредненные по относительно большой поверхности пленки ЭДС-исследования показали, что состав мишени достаточно хорошо переносился в пленку, так что отношение  $\text{Se}/\text{W}$  составляло  $x \sim 2,2$ . Концентрация кислорода в пленке не превышала 4 ат. %, а концентрация атомов рения оказалась ниже предела чувствительности ЭДС-метода.

На рис. 2 показаны результаты исследования поперечного сечения пленки  $\text{WSe}_x$  методом СПЭМ, а также распределения элементов по глубине пленки. СПЭМ-изображения получены с использованием электронов, рассеянных под большими углами (HAADF — High-Angle Annular Dark Field, кольце-

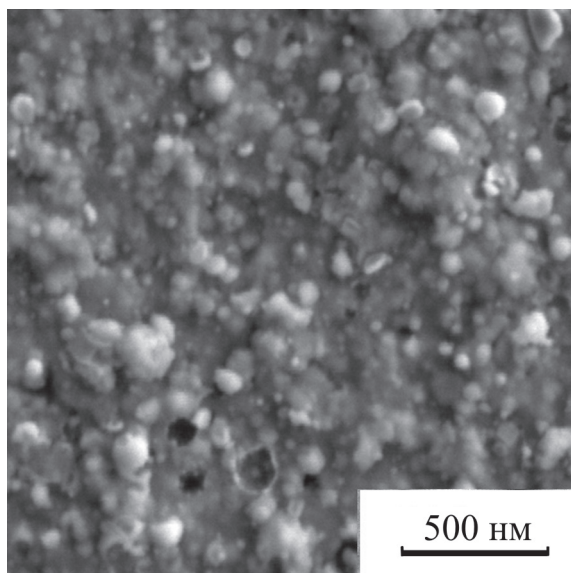


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности пленки  $\text{WSe}_x$ , нанесенной на кремниевую пластину методом ИЛО.

Fig. 1. SEM image of the surface of  $\text{WSe}_x$  film deposited on a silicon wafer by PLD method.

вое темное поле под большим углом), что позволяло получить Z-контрастные изображения. Видно, что в пленке содержалась высокая концентрация частиц, обогащенных вольфрамом. Размер этих частиц мог достигать 100 нм, однако в целом доминировали частицы размером до 20 нм. В отдельных областях пленки видны нано-поры. ЭДС-измерения состава в локальных участках пленки показали, что в области свободной от частиц (рис. 2, область 1)  $x \sim 3$ , концентрация O составляла 6,8 ат. %. В области с частицей W (рис. 2, область 2)  $x \sim 0,4$ , концентрация O  $\sim 9,5$  ат. %.

СПЭМ-исследования высокого разрешения и анализ дифракции электронов показали, что в области свободной от металлических частиц формировалась аморфная структура из атомов W и Se (рис. 3). На это указывало присутствие диффузных гало на дифракционной картине. Однако на СПЭМ-изображении высокого разрешения были выявлены локальные области, имеющих слоистую структуру и содержащие несколько атомных плоскостей. Размер таких кластеров не превышал 3 нм. Расстояние между атомными плоскостями составляло примерно 0,64 нм, что практически совпадало с межплоскостным расстоянием (002) в совершенной кристаллической решетке  $2\text{H-WSe}_2$  равным 0,649 нм. Частицы вольфрама имели кристаллическую структуру, соответствующую фазе  $\beta$ -W. Присутствие этих частиц вызвало появление серии точечных рефлексов на электронной дифракционной картине. Фаза  $\beta$ -W метастабильная и ее формирование могло быть обусловлено внедрением в жидкую фазу вольфрама стабилизирующих атомов, таких как Se и O [20]. Наночастицы W в расплавленном состоянии, вероятно, образовывались на стадии интенсивного импульсного нагрева и испарения поверхностного слоя мишени  $\text{WSe}_2$  лазерным излучением. Затвердевание частиц могло протекать как на поверхности мишени, так и на поверхности пленки после перемещения их в паро-плазменном потоке из мишени.

Термическая обработка пленок  $\text{WSe}_x$  вызывала кристаллизацию аморфной фазы, которая проявлялась в появлении нанокристаллической слоистой структуры, характерной для гексагональной фазы  $2\text{H-WSe}_2$ . Результаты СПЭМ исследования этих пленок представлены на рис. 4. Кристаллизация аморфной матрицы, вероятно, начиналась на поверхности нанчастиц  $\beta$ -W в результате твердофазной реакции вольфрама с избыточным селеном. Далее кристаллизация протекала по механизму послойного роста фазы  $2\text{H-WSe}_2$ . Это вызвало формирование сферических многослойных (луко-



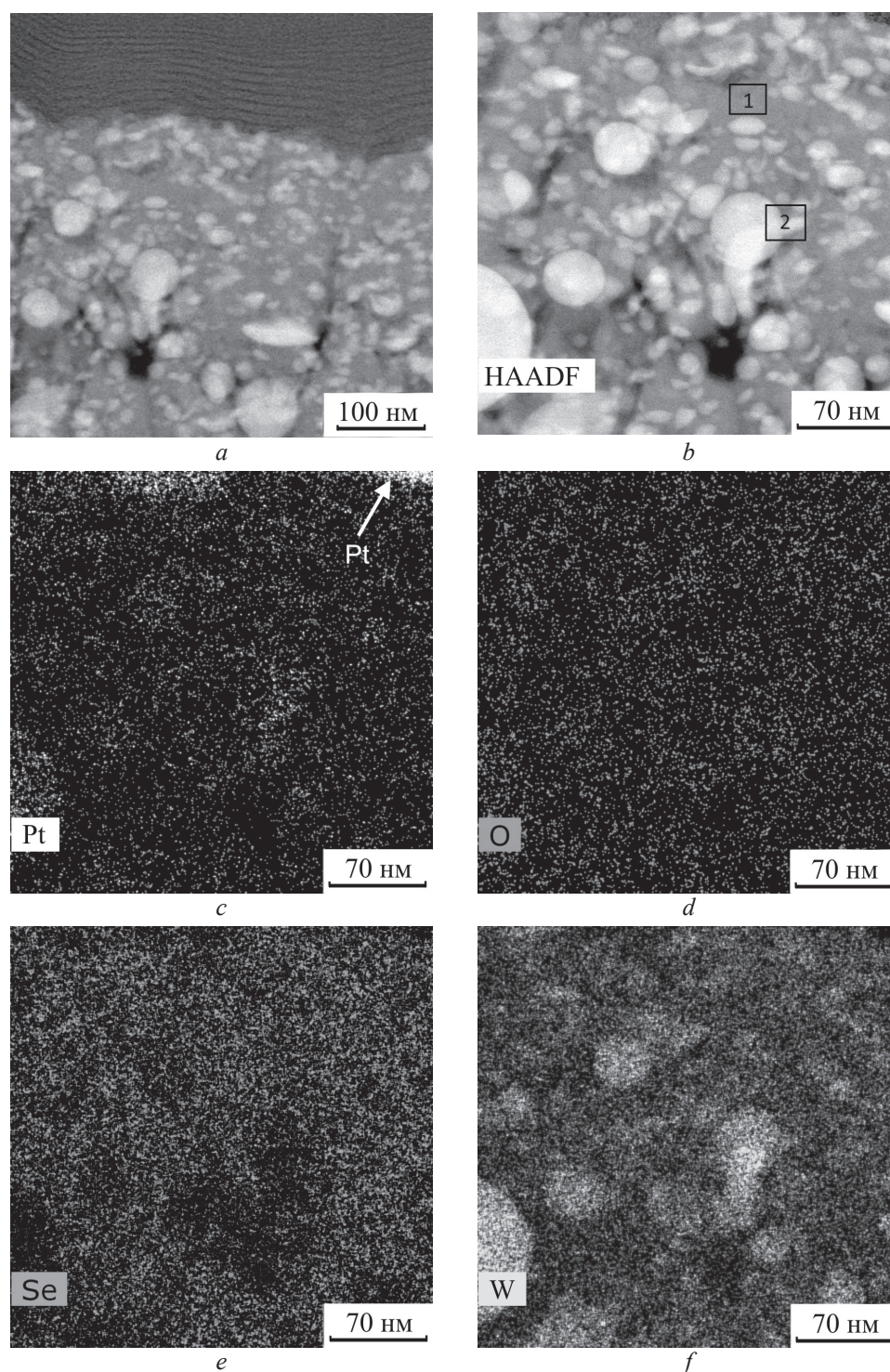


Рис. 2. СПЭМ-изображения (*a, b*) поперечного сечения лазерно-осажденной пленки  $\text{WSe}_x$ , полученные в режиме кольцевого темного поля под большим углом; *c–f* — картирование элементов, соответствующее изображению (*b*). В квадратах указаны области, для которых проводили ЭДС-исследования. Платину использовали для создания защитной пленки на исследуемом образце.

Fig. 2. HAADF STEM images (*a, b*) of the cross section of the laser-deposited  $\text{WSe}_x$  film; *c–f* — mapping of elements corresponding to the image (*b*). The squares indicate the areas for which EDS studies were carried out. Platinum was used to create a protective film on the test sample.

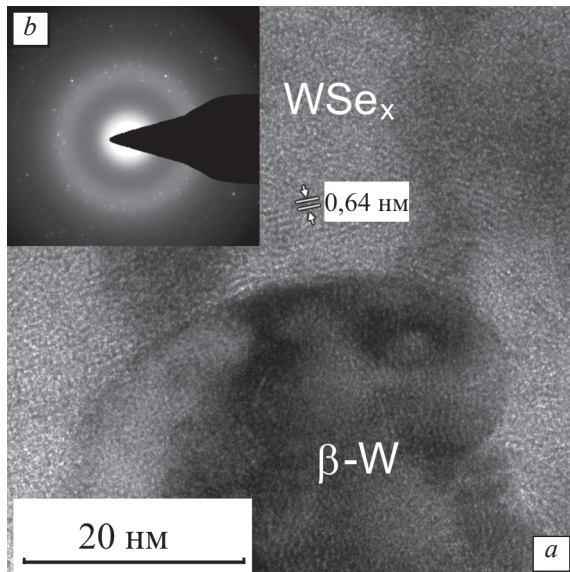


Рис. 3. СПЭМ-изображение высокого разрешения (а) и дифракция электронов (b) для поперечного сечения пленки  $WSe_x$ , иллюстрирующие формирование аморфной матрицы из селенида вольфрама с включениями наночастиц  $\beta$ -W. В аморфной матрице зарождались кластеры  $WSe_2$  со слоистой упаковкой атомов.

Fig. 3. (a) High-resolution STEM image and (b) selected area electron diffraction pattern of the  $WSe_x$  film cross section, illustrating the formation of an amorphous matrix of tungsten selenide with inclusions of  $\beta$ -W nanoparticles. Clusters of  $WSe_2$  with layered packing of atoms were formed in the amorphous matrix.

вице-подобных) оболочек в окружении наночастиц  $\beta$ -W. Расстояние между базисными плоскостями в таких оболочках достигало 0,68 нм, что указывало на высокую степень напряжения в материале оболочек. Это могло обуславливать локальное деформирование в оболочках и их растрескивание, что способствовало нарушению сплошности базисных плоскостей и “вскрытию” краевых состояний. Из рис. 4 следует, что в структуре пленки  $WSe_2$  присутствовали также нанокристаллы  $WSe_2$ , которые выходили на поверхность пленки краевыми состояниями. В таких участках пленки кристаллизация, вероятно, начиналась с роста зародышей, имеющих слоистую упаковку атомов в аморфной матрице  $WSe_x$ .

Термическая обработка пленок  $WSe_x$  приводила к важным изменениям их оптических свойств, проявившихся в улучшении прозрачности. Это указывало на то, что несмотря на высокую концентрацию металлических наночастиц в пленке, световой поток проникал между ними и его поглощение в

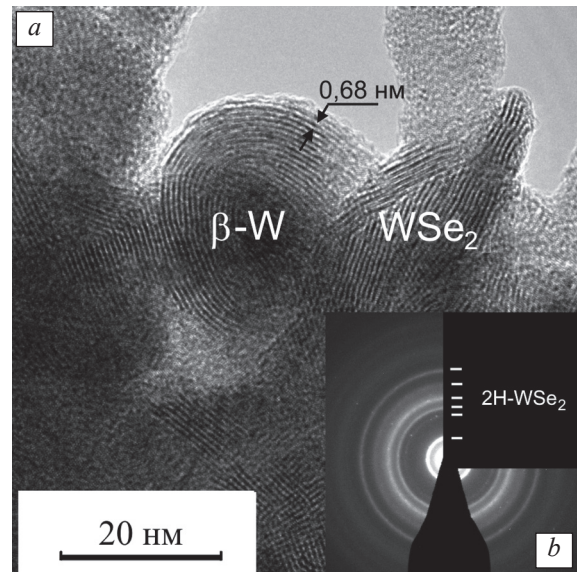


Рис. 4. СПЭМ-изображение высокого разрешения (а) и дифракция электронов (b) для поперечного сечения пленки  $WSe_2$ , подвергнутой термообработке. Отжиг вызывал кристаллизацию аморфной матрицы и формирование в ней и в окружении наночастиц  $\beta$ -W слоистой структуры, характерной для гексагональной фазы  $2H-WSe_2$ .

Fig. 4. (a) High-resolution STEM image and (b) selected area electron diffraction pattern for the cross section of the heat-treated  $WSe_2$  film. Annealing caused the crystallization of the amorphous matrix and the formation in it and around W nanoparticles of a layered structure characteristic of the hexagonal  $2H-WSe_2$  phase.

пленке зависело от структурного состояния матрицы. На рис. 5 показаны спектры оптического пропускания пленок до и после отжига. Видно, что в фотокатоде на основе p-Si пленка  $WSe_2$  эффективно поглощала световой поток в широком диапазоне длин волн видимого света. До кремния, поглощающего излучение с длинами волн до 1100 нм, через пленку  $WSe_2$  проникало не более 10 % интенсивности падающего потока в этом диапазоне. Так что основной процесс фото-генерации электрон-дырочных пар должен был протекать в пленке  $WSe_2$ . Анализ спектра пропускания пленок  $WSe_2$  с построением зависимости Тауца показал, что ширина прямой запрещенной зоны в этой пленке составляла примерно 1,2 эВ (рис. 6). Эта величина лежит вблизи нижней границы диапазона запрещенных зон для монофазных пленок  $WSe_2$ . Запрещенные зоны таких пленок находятся в диапазоне от 1,16 до 1,54 эВ [21].

Для выявления влияния атомов рения на электронные свойства пленок  $WSe_2$  проведены исследо-



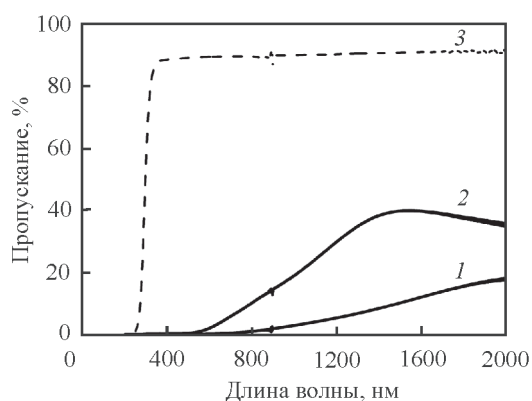


Рис. 5. Спектры оптического пропускания легированных рением пленок WSe<sub>x</sub> (спектр 1) и WSe<sub>2</sub> (спектр 2). Пленки осаждались на стекло, спектр пропускания которого соответствует кривой 3.

Fig. 5. Optical transmission spectra of Re-doped WSe<sub>x</sub> (spectrum 1) and WSe<sub>2</sub> (spectrum 2) films. The films were deposited on glass, the transmission spectrum of which corresponds to curve 3.

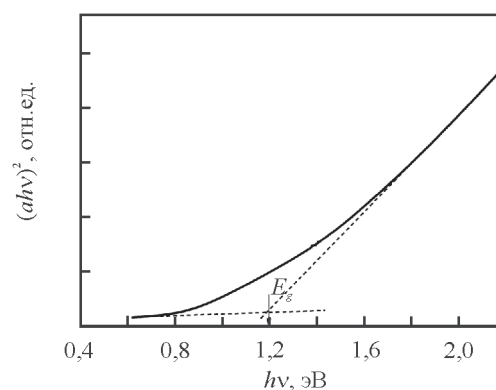


Рис. 6. Зависимость Тауца для пленки WSe<sub>2</sub>, использованная для определения ширины запрещенной зоны E<sub>g</sub> (α — коэффициент поглощения, hv — энергия кванта).

Fig. 6. Tauc dependence for the WSe<sub>2</sub> film used to determine the band gap E<sub>g</sub> (α is the absorption coefficient, hv is energy of quantum).

вания РФЭС-спектров вольфрама и края валентной зоны в этой пленке. На рис. 7а показаны участки РФЭС-спектров, содержащие пики W4f. Пик W4f<sub>7/2</sub> для пленки WSe<sub>2</sub>, легированной рением, находился на 32,76 эВ. По сравнению с нелегированной пленкой WSe<sub>2</sub>, полученной ранее в работе [13] и проявляющей p-тип проводимости, внедрение атомов рения в пленку WSe<sub>2</sub> вызывало увеличение энергии связи этого пика более, чем на 0,5 эВ. Это указывало на возможность смещения уровня Ферми к верхнему краю запрещенной зоны. На спектре

валентной зоны для легированной рением пленки WSe<sub>2</sub> верхний край валентной зоны смещен от уровня Ферми более чем на 0,87 эВ (рис. 7б), что при ширине запрещенной зоны равной 1,2 эВ может указывать на формирование полупроводниковой пленки WSe<sub>2</sub> с n-типом проводимости. Такой характер влияния рения на тип проводимости пленок WSe<sub>2</sub> был также установлено в [22].

На рис. 8 представлены результаты исследования эффективности кремниевого фотокатода p-Si с пленкой WSe<sub>2</sub>, легированной рением, в фотоэ-

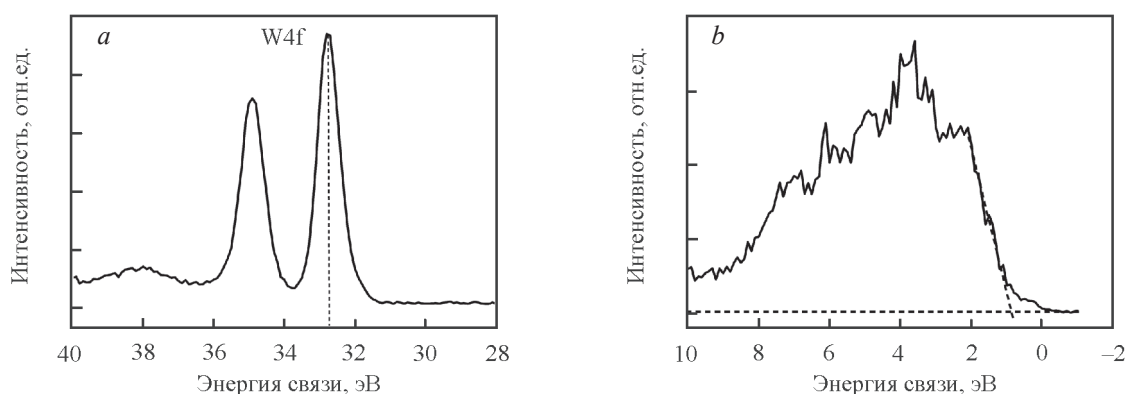


Рис. 7. Участок РФЭС-спектра W4f (а) и спектр валентной зоны для легированной рением пленки WSe<sub>2</sub>, с указанием энергии связи пика W4f<sub>7/2</sub> и положения верхнего края валентной зоны относительно уровня Ферми (b).

Fig. 7. W4f XPS spectrum (a) and valence band spectrum for Re-doped WSe<sub>2</sub> film, indicating the binding energy of the W4f<sub>7/2</sub> peak and the position of the upper edge of the valence band relative to the Fermi level (b).

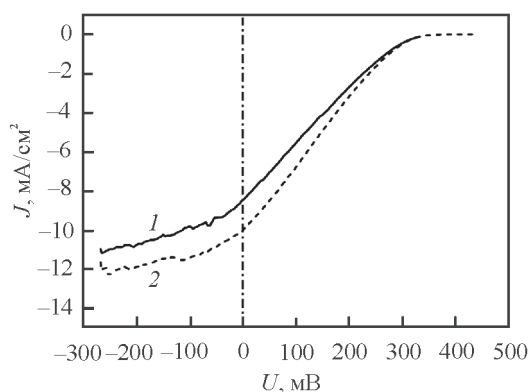


Рис. 8. Зависимости плотности фототока  $J$  от напряжения  $U$  для фотоэлектрода p-Si с легированной рением пленкой  $WSe_2$ , измеренные после создания фотоэлектрода (кривая 1) и после 10 циклов измерений (кривая 2). В случае исследования чистой пластины p-Si в указанном диапазоне напряжений фототок появлялся в катодной области при напряжениях менее  $-200$  мВ.

Fig. 8. Dependences of photocurrent density  $J$  on voltage  $U$  for a p-Si photocathode with Re-doped  $WSe_2$  film measured for the as-received photocathode (curve 1) and after 10 cycles of test (curve 2). In the case of studying a pure p-Si wafer in the indicated voltage range, the photocurrent appeared in the cathode region at voltages less than  $-200$  mV.

электрохимическом процессе получения водорода в растворе серной кислоты. Видно, что плотность фототока при нулевом потенциале ( $J_0$ ) могла достигать  $10 \text{ mA/cm}^2$ , а потенциал начала выделения водорода ( $U_{onset}$ ) равнялся  $340$  мВ. Созданный фотоэлектрод обладал достаточно стабильными характеристиками, которые не изменялись после циклических испытаний. Анализ представленных выше исследований зонной структуры пленок  $WSe_2$  и их оптических свойств показывает, что падающий свет в основном поглощался в пленке  $WSe_2$ , но проникал и до границы этой пленки с кремнием. Если бы генерация носителей заряда протекала только в кремнии, то плотность фототока при десятикратном ослаблении интенсивности облучения составляла бы несколько  $\text{mA/cm}^2$  даже при наличии p-n-перехода в кремнии [23]. Поэтому можно предположить, что свето-активированная генерация неравновесных носителей заряда достаточно эффективно реализовалась в объеме пленки  $WSe_2$ . Разделение фото-генерированных электронов и дырок обеспечивалось встроенным электрическим полем в области контакта p-Si и n- $WSe_2$ . Поле могло переносить дырки из объема пленки  $WSe_2$  в объем кремния, а фото-генерированные

электроны дрейфовали к поверхности фотоэлектрода для участия в реакции восстановления водорода. Высокая каталитическая активность поверхности пленки  $WSe_2$  способствовала быстрой кинетике переноса заряда на границе с электролитом.

В подавляющем большинстве опубликованных исследований для создания кремниевых фотоэлектродов с ХПМ-каталитическим слоем используются пластины с n<sup>+</sup>p-переходом, который обеспечивает повышенную эффективность образования неравновесных носителей заряда и интенсивное встроенное поле при освещении по сравнению с p-Si [6 – 9]. Однако формирование n-p-перехода, как правило, реализуется в достаточно сложных и экологически вредных технологических условиях. При создании фотоэлектрода на основе p-Si принято проводить предварительную специфическую химическую обработку кремниевой пластины, обеспечивающую формирование микро-структурированной поверхности для увеличения ее активной площади и снижения коэффициента отражения света [24 – 26]. Эффективность фото-активированной реакции получения водорода с применением фотоэлектрода, созданного на обычной полированной пластине p-Si с наноструктурированной пленкой  $WSe_2$ , легированной рением, не уступала, а по некоторым параметрам, превышала эффективность выделения водорода на микроструктурированном p-Si с каталитическими ХПМ-слоями. Для микроструктурированного p-Si с каталитическим слоем  $CoS_2$  при освещении с интенсивностью  $100 \text{ мВт/см}^2$  получены следующие параметры:  $J_0 = 3,22 \text{ mA/cm}^2$ ,  $U_{onset} = 248 \text{ мВ}$  [24]. При использовании  $CoSe_2$  величина  $J_0$  увеличилась до  $9 \text{ mA/cm}^2$ , а  $U_{onset}$  не изменился [25]. В случае нанесения каталитического слоя  $MoO_xS_y$  были достигнуты следующие результаты;  $J_0 = 9,83 \text{ mA/cm}^2$ , а  $U_{onset} = 240 \text{ мВ}$  [26]. В работе [27] наносили тонкую пленку серебра между каталитическим  $MoS_2$  и p-Si для модулирования электронных свойств катализатора, однако это не позволило заметно улучшить эффективность фотоэлектрода p-Si.

На рис. 9 показаны структурные элементы, использованные для теоретического анализа каталитических свойств пленок  $WSe_2$ , содержащих наночастицы W. Расчеты величины свободной энергии для базисной плоскости  $WSe_2$  в контакте с такой же базисной плоскостью (модель ламинарной упаковки базисных плоскостей) показали, что изменение  $\Delta G$  при адсорбции атома водорода на поверхностном атоме селена составляла  $\sim 0,85$  эВ. Если базисная плоскость осаждалась на относительно крупную частицу W с сохранением формы,



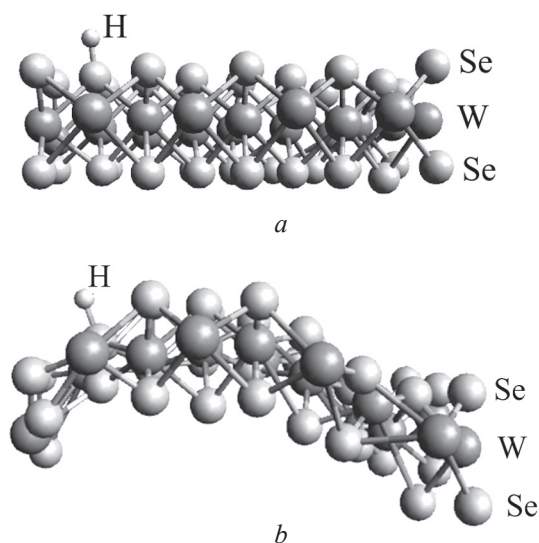


Рис. 9. Атомные структуры WSe<sub>2</sub>, использованные для теоретических расчетов изменения свободной энергии при адсорбции водорода на (a) совершенной и (b) изогнутой базисной плоскости.

Fig. 9. Atomic structures of WSe<sub>2</sub> used for theoretical calculations of free energy change caused by hydrogen adsorption on (a) perfect and (b) curved basal plane.

то  $\Delta G$  могла увеличиваться до 2,1 эВ. Это указывало на то, что контакт WSe<sub>2</sub> с вольфрамом не вызывал улучшения каталитической активности базисной плоскости WSe<sub>2</sub>. Изгиб базисной плоскости также не мог обуславливать улучшение каталитической активности, так как для деформированной упаковки атомов величина  $\Delta G$  увеличивалась до 2,5 эВ. Если предположить формирование вакансий селена на базисной плоскости WSe<sub>2</sub>, то величина  $\Delta G$  снижалась до 0,05 эВ при локализации водорода на атоме W, и до -0,05 эВ при локализации водорода на ближайшем к дефекту атоме Se. Эти результаты позволяют предположить, что за каталитическую активность поверхности в созданных пленках WSe<sub>2</sub> отвечали в основном краевые состояния в нанокристаллах WSe<sub>2</sub> и дефекты в несовершенных по структуре наноболочках WSe<sub>2</sub>. Дефектами могли быть участки нарушения сплошности слоистых оболочек, а также вакансии селена на поверхности таких оболочек.

## Выводы

Исследована возможность применения пленок WSe<sub>2</sub>, формируемых импульсным лазерным осаждением, для создания фотокатода на основе p-Si для свето-активированного расщепления воды.

Пленки WSe<sub>2</sub>, формируемые методом импульсной лазерной абляции мишени WSe<sub>2</sub> с последующей термообработкой, состоят из полупроводниковой фазы WSe<sub>2</sub> и металлических наночастиц W. Наночастицы W вызывают затенение кремниевой подложки, однако оказывают важное влияние на структурообразование WSe<sub>2</sub>, которое вызывает формирование каталитически активных участков для выделения водорода. Легирование рением обуславливало n-тип проводимости в пленках WSe<sub>2</sub> и, как следствие, формирование гетероперехода с p-Si. Встроенное электрическое поле вблизи гетероперехода обеспечивало достаточно эффективное разделение свето-генерированных электронов и дырок в n-WSe<sub>2</sub> и перенос электронов к каталитически активным участкам каталитической пленки, что повлияло на достаточно высокие фотоэлектрокаталитические характеристики созданного фотокатода при свето-активированном получении водорода.

*Исследование выполнено в НИЯУ МИФИ за счет гранта Российского научного фонда (№ 19-19-00081, <https://rscf.ru/project/19-19-00081/>).*

## Литература/References

1. Liao Ch.-H., Huang Ch.-W., Wu J.C.S., Hydrogen production from semiconductor-based photocatalysis via water splitting, *Catalysts*, 2012, v. 2, pp. 490 – 516, doi: 10.3390/catal2040490.
2. Fajrina N., Tahir M. A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, v. 44, no. 2, pp. 540 – 577, doi.org:10.1016/j.ijhydene.2018.10.200.
3. Enesca A., Andronic L. Photocatalytic activity of S-scheme heterostructure for hydrogen production and organic pollutant removal: a mini-review, *Nanomaterials*, 2021, v. 11, art. 871, doi: 10.3390/nano11040871.
4. Sun K., Shen Sh., Liang Y., Burrows P.E., Mao S.S., Wang D. Enabling silicon for solar-fuel production, *Chem. Rev.*, 2014, v. 114, pp. 8662 – 8719, doi: 10.1021/cr300459q.
5. Lim S.Y., Seo D., Jang M.S., Chung T.D. Functional integration of catalysts with Si nanowire photocathodes for efficient utilization of photogenerated charge carriers, *ACS Omega*, 2021, v. 6, no. 34, pp. 22311– 22316, doi: 10.1021/acsomega.1c03014.
6. Fan R., Mi Z., Shen M. Silicon based photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting, *Opt. Express*, 2019, v. 27, no. 4, art. A51, doi: 10.1364/oe.27.000a51.
7. King L.A., Hellstern T.R., Park J., Sinclair R., Jaramillo T.F. Highly stable molybdenum disulfide protected silicon photocathodes for photoelectrochemical water splitting, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, v. 9, pp. 36792 – 36798. doi: 10.1021/acsaami.7b10749.

8. Fominski V., Demin M., Fominski D., Romanov R., Rubinkovskaya O., Shvets P., Goikhman A. Pulsed laser phosphorus doping and nanocomposite catalysts deposition in forming a-MoS<sub>x</sub>/NP-Mo//n<sup>+</sup>p-Si photocathodes for efficient solar hydrogen production, *Nanomaterials*, 2022, v. 12, art. 2080, doi:10.3390/nano12122080.
9. 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 a-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., Fominsky D.V., Romanov R.I., Kartsev P.F., Fominsky V.Yu., Tszyan Kh. Issledovaniye mekhanizma fotoaktivirovannogo vydeleniya vodoroda na kremniyevom fotokatode s tonkoplenochnym katalizatorom a-MoS<sub>x</sub>. Perspektivnye materialy, 2022, no. 11, pp. 5 – 15, doi: 10.30791/1028-978X-2022-11-5-15
10. Неволин В.Н., Фоминский Д.В., Романов Р.И., Рубинковская О.В., Соловьев А.А., Швец П.В., Мазницына Е.А., Фоминский В.Ю. Влияние условий сульфидирования нанокристаллической пленки WO<sub>3</sub> на фотоэлектрокаталитическую активность гибридной структуры WS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> при получении водорода. Перспективные материалы, 2021, № 5, с. 5 – 17, doi: 10.30791/1028-978X-2021-5-5-17.
- Nevolin V.N., Fominski D.V., Romanov R.I., Rubinkovskaya O.V., Soloviev A.A., Shvets P.V., Maznitsyna E.A., Fominski V.Yu. Influence of sulfidation conditions of WO<sub>3</sub> nanocrystalline film on photoelectrocatalytic activity of WS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> hybrid structure in production of hydrogen. *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2021, v. 12, pp. 1139 – 1147, doi:10.1134/S2075113321050270.
11. Tsai C., Chan K., Abild-Pedersen F., Nørskov J.K., Active edge sites in MoSe<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> catalysts for the hydrogen evolution reaction: a density functional study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, v. 16, pp. 13156 – 13164, doi:10.1039/C4CP01237B.
12. Atowar Rahman M., Performance analysis of WSe<sub>2</sub>-based bifacial solar cells with different electron transport and hole transport materials by SCAPS-1D, *Heliyon*, 2022, v. 8, art. e09800, doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e09800.
13. Romanov R., Fominski V., Demin M., Fominski D., Rubinkovskaya O., Novikov S., Volkov V., Doroshina N., Application of pulsed laser deposition in the preparation of a promising MoS<sub>x</sub>/WSe<sub>2</sub>/C(B) photocathode for photo-assisted electrochemical hydrogen evolution, *Nanomaterials*, 2021, v. 11(6), art. 1461, doi: 10.3390/nano11061461.
14. 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, *Tech. Phys. Lett.*, 2016, v. 42, pp. 555 – 558, doi: 10.1134/S1063785016060055.
15. Ke S., Min X., Liu Y., Mi R., Wu X., Huang Z., Fang M., Tungsten-based nanocatalysts: Research progress and future prospects, *Molecules*, 2022, v. 27, art. 4751, doi: 10.3390/molecules27154751.
16. Giuffredi G., Mezzetti A., Perego A., Mazzolini P., Prato M., Fumagalli F., Lin Y., Liu C., Ivanov I.N., Belianinov A., Colombo M., Divitini G., Ducati C., Duscher G., Paretzky A.A., Geohegan D.B., Fonzo F. Di, Non-equilibrium synthesis of highly active nanostructured, oxygen-incorporated amorphous molybdenum sulfide HER Electrocatalyst. *Small*, 2020, v. 16, art. 2004047, doi: 10.1002/sml.202004047.
17. Walck S.D., Zabinski J.S., Donley M.S., Bultman J.E., Evolution of surface topography in pulsed-laser-deposited thin films of MoS<sub>2</sub>. *Surf. Coat. Technol.*, 1993, v. 62, pp. 412 – 416, doi: 10.1016/0257-8972(93)90276-T.
18. Fominski V.Yu., Romanov R.I., Fominski D.V., Dzhumayev P.S., Troyan I.A. Normal and grazing incidence pulsed laser deposition of nanostructured MoS<sub>x</sub> hydrogen evolution catalysts from a MoS<sub>2</sub> target. *Opt. Laser Technol.*, 2018, v. 102, pp. 74 – 84, doi: 10.1016/j.optlastec.2017.12.028.
19. 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.
20. Arnas C., Chami A., Couédel L., Acsente T., Cabié M., Neisius T. Thermal balance of tungsten monocrystalline nanoparticles in high pressure magnetron discharges. *Phys. Plasmas*, 2019, v. 26, art. 053706, doi: 10.1063/1.5095932.
21. Mao X., Zou J., Zou H., Song Z., He S. Magnetron sputtering fabrication and photoelectric properties of WSe<sub>2</sub> film solar cell device. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, v. 444, pp. 126 – 132, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.02.249.
22. Mabelet L.B., Malonda-Boungou B.R., Mabilia-Poaty H.B., Raji A.T., M'Passi-Mabilia B. Energetics, electronic and magnetic properties of monolayer WSe<sub>2</sub> doped with pnictogens, halogens and transition-metal (4d, 5d) atoms: An ab-initio study. *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.*, 2020, v. 124, art. 114161, doi: 10.1016/j.physe.2020.114161.
23. Huang G., Mao J., Fan R., Yin Z., Wu X., Jie J., Kang Z., Shen M. Integrated MoSe<sub>2</sub> with n<sup>+</sup>p-Si photocathodes for solar water splitting with high efficiency and stability. *Appl. Phys. Lett.*, 2018, v. 112, art. 013902, doi: 10.1063/1.5012110.
24. Chen C.-J., Chen P.-T., Basu M., Yang K.-C., Lu Y.-R., Dong C.-L., Ma C.-G., Shen C.-C., Hu S.-F., Liu R.-S. An integrated cobalt disulfide (CoS<sub>2</sub>) co-catalyst passivation layer on silicon microwires for photoelectrochemical hydrogen evolution. *J. Mater. Chem. A.*, 2015, v. 3, pp. 23466 – 23476, doi: 10.1039/C5TA06202K.
25. Basu M., Zhang Z.-W., Chen C.-J., Chen P.-T., Yang K.-C., Ma C.-G., Lin C.C., Hu S.-F., Liu R.-S.

- Heterostructure of Si and CoSe<sub>2</sub>: A Promising photocathode based on a non-noble metal catalyst for photoelectrochemical hydrogen evolution. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, v. 54, pp. 6211 – 6216, doi: 10.1002/anie.201502573.
26. Bao X.-Q., Petrovykh D.Y., Alpuim P., Stroppa D.G., Guldris N., Fonseca H., Costa M., Gaspar J., Jin C., Liu L. Amorphous oxygen-rich molybdenum oxysulfide Decorated p-type silicon microwire Arrays for efficient photoelectrochemical water reduction. *Nano Energy*, 2015, v. 16, pp. 130 – 142, doi: 10.1016/j.nanoen.2015.06.014.
27. Seo D., Kim J.T., Hwang D.-W., Kim D.Y., Lim S.Y., Chung T.D. Enhanced H<sub>2</sub> evolution at patterned MoS<sub>x</sub>-modified Si-based photocathodes by incorporating the interfacial 3D nanostructure of Ag. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, v. 13, iss. 39, pp. 46499 – 46506, doi: 10.1021/acsami.1c08867.

*Статья поступила в редакцию — 26.12.2022 г.  
после доработки — 17.01.2023 г.  
принята к публикации — 18.01.2023 г.*

**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” (115409, Москва, Каширское ш., 31), инженер, специалист в области импульсного лазерного осаждения тонких пленок и наноструктур. E-mail: dmitryfominski@gmail.com.

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

**Романов Роман Иванович** — Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ” (115409, Москва, 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: limpro2003@mail.ru.

**Карцев Петр Федорович** — Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ” (115409, Москва, Каширское ш., 31), кандидат физико-математических наук, доцент, специалист в области теоретического анализа квантово-механических эффектов в каталитических процессах расщепления воды. E-mail: pfkartsev@mephi.ru.

**Цзян Хуалин** — Наньчанский университет Хангконга, профессор, специалист в области получения и исследования новых наноматериалов-фотокатализаторов для фото-активированного расщепления воды, сопровождающегося выделением водорода и ее очистки от различных загрязняющих веществ. E-mail: hua20022000@126.com.

**Фоминский Вячеслав Юрьевич** — Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ” (115409, Москва, 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: vyufominskij@mephi.ru.



## **Preparation of thin nanostructured n-WSe<sub>2</sub> films and their application in semiconductor p-Si photocathodes for hydrogen production by water splitting**

**O. V. Rubinkovskaya, D. V. Fominski, V. N. Nevolin, R. I. Romanov,  
P. F. Kartsev, Hualing Jiang, V. Yu. Fominski**

The possibilities of modification of the structure and type of conductivity of WSe<sub>2</sub> films formed on p-type silicon by thermal treatment of a thin-film precursor, which was preliminarily created by pulsed laser deposition, are studied. Pulsed laser ablation of WSe<sub>2</sub> and rhenium targets made it possible to obtain amorphous films WSe<sub>x</sub> ( $x > 2$ ) containing rhenium atoms and inclusions of  $\beta$ -W nanoparticles. Heat treatment at 450 °C caused the crystallization of the amorphous matrix and the formation of a layered 2H-WSe<sub>2</sub> shell surrounded the metal nanoparticles. Doping with rhenium led to the production of n-type WSe<sub>2</sub> semiconductor films, which, in terms of their properties (band gap ~ 1.2 eV, high catalytic activity, low resistance to current transport), represent a promising material for creating p-Si photocathodes for efficient light-activated hydrogen evolution in acid solution. Theoretical calculations are carried out, which make it possible to identify local areas on the surface of the formed WSe<sub>2</sub> films with enhanced catalytic activity in hydrogen evolution reaction.

**Keywords:** tungsten diselenide, conductivity type, photocathode, nanoparticles, rhenium, water splitting, heterojunction

---

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

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

**Nevolin Vladimir** — National Research Nuclear University “MEPhI” (115409, Moscow, Kashirskoye sh., 31), Dr Sci (Phys-Math), professor, specialist in the field of physics of thin-films and nanosystems. E-mail: [vnnevolin@mephi.ru](mailto:vnnevolin@mephi.ru).

**Romanov Roman** — National Research Nuclear University “MEPhI” (115409, Moscow, Kashirskoye 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](mailto:limpo2003@mail.ru).

**Kartsev Petr** — National Research Nuclear University “MEPhI” (115409, Moscow, Kashirskoye sh., 31), PhD (Phys-Math), associate professor, specialist in the field of theoretical analysis of quantum mechanical effects in catalytic processes of water splitting. E-mail: [pfkartsev@mephi.ru](mailto:pfkartsev@mephi.ru).

**Hualin Jiang** — Nanchang Hangkong University, Professor, Specialist in the field of obtaining and researching new nanomaterials-photocatalysts for photo-activated water splitting, accompanied by hydrogen evolution and its purification from various pollutants. E-mail: [hua20022000@126.com](mailto:hua20022000@126.com).

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