

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 535.37;621.315.592;621.383.4

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ TiO_2 : СИНТЕЗ,
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ
И ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. Т. М. Сериков^{а, *}, Н. Х. Ибраев^а, О. Я. Исайкина^б, С. В. Савилов^{б, с}

^аКарагандинский университет имени академика Е.А. Букетова,
Университетская, 28, Караганда, 100028 Казахстан

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^сИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: serikov-timur@mail.ru

Поступила в редакцию 15.06.2020 г.

После доработки 05.08.2020 г.

Принята к публикации 15.08.2020 г.

С использованием различных экспериментальных подходов получены нанокристаллические пленки диоксида титана различной морфологии. Исследованы фотолюминесцентные свойства пленок при 90 К. Продемонстрировано влияние термической обработки на низкотемпературные спектральные свойства за счет фазового перехода анатаз–рутил. Установлено, что люминесценция рутильных пленок более длительная, причем как для наночастиц, так и для нанотрубок TiO_2 . На основе полученных наноструктур собраны фотовольтаические ячейки типа DSSC. Методом импедансной спектроскопии установлено, что сопротивление электронному транспорту в пленках из нанотрубок TiO_2 выше, а скорость рекомбинации ниже, чем в пленках из наночастиц.

Ключевые слова: наночастица, нанотрубка, диоксид титана, люминесценция, солнечная ячейка на красителе, фотовольтаика, люминесцентная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X21010074

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана (TiO_2) относится к классу широкозонных полупроводников, широко применяемых в фотокатализе, медицине, экологии и в сенсibilизированных красителем солнечных ячейках (DSSC) [1–4]. В их составе он является матрицей, на которую адсорбируются молекулы красителя. Поэтому чем больше удельная площадь его поверхности, тем выше эффективность ячейки [5, 6]. Важную роль для функционирования фотоэлементов имеет скорость транспорта электронов через оксидный полупроводник к коллектору (токосъемнику). С использованием различных синтетических подходов можно получить наноструктуры TiO_2 в виде наночастиц (НЧ) [7, 8], нанотрубок (НТ) [9], наностержней [10] и нанонитей [11]. Наиболее часто используемыми в DSSC структурами являются НЧ диоксида титана. Так, в пленках, изготовленных из НЧ TiO_2 , может реализовываться трехмерный электронный транспорт, причем контакты между ними, формирующиеся при термической обработке, влияют на возможность перехода электрона с од-

ной НЧ на другую. Несформировавшиеся из-за неравномерного прогрева образца контакты приводят к снижению эффективности этого процесса. Одномерные наноструктуры, такие как НТ, могут обладать рядом преимуществ по сравнению с НЧ. В этом случае возможен транспорт электронов лишь в одном направлении – вдоль стенок. Это может привести к уменьшению времени пробега электронов от центров генерации заряда к токосъемным электродам. За счет более регулярной структуры НТ можно существенно снизить количество поверхностных дефектов, препятствующих транспорту электронов [12]. Наличие дефектов в наноструктурах может создавать дополнительные электронные уровни, локализованные в запрещенной зоне полупроводника, влияющие на его оптические и электрические свойства и, следовательно, на эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую [13–15]. Одним из эффективных и чувствительных методов оценки дефектности структуры TiO_2 является фотолюминесцентная спектроскопия [16–19]. Следует отметить, что большинство исследований связано с НЧ диоксида титана со

структурой анатаза или рутила [20]. Люминесцентные свойства НТ TiO_2 , полученных электрохимическим анодированием, и влияние структуры диоксида на их фотовольтаические свойства недостаточно изучены [21], поэтому их подробное исследование и является целью настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение пленок из НЧ TiO_2

Для получения пленки из НЧ TiO_2 на поверхности подложек FTO (fluorine doped tin oxide) (8 Ом/см^2 , Sigma Aldrich) использовали коммерчески доступный порошок препарата (Degussa P-25, Sigma Aldrich). В ходе синтеза его растирали в фарфоровой ступке с небольшим количеством деионизованной воды и ацетона, взятых в объемном соотношении 10 : 1. Для проведения оптических исследований пасту наносили на поверхность нелюминесцирующего кварца, а для сборки DSSC – на стекла с проводящим слоем FTO методом “доктор блейд” в зависимости от выполняемых исследований. Полученные пленки были подвергнуты отжигу в высокотемпературной печи СНОЛ (ПЛ 20/12.5, Россия) при температурах 773 и 1273 К в течение 2 ч.

Синтез НТ TiO_2

НТ TiO_2 получали трехстадийным электрохимическим анодированием титановой фольги (BT1-0, 99.7%), предварительно подвергнутой химической полировке. В качестве электролита использовали $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ с содержанием NH_4F 0.5 мас. % и H_2O 3 мас. %. Температура процесса анодного окисления составляла 5–7°C. Катодом служила платиновая фольга. Напряжение анодирования соответствовало 50 В. Пленку, полученную на первой стадии анодирования длительностью 2 ч, удаляли с титановой фольги в ультразвуковой ванне в 1 М растворе соляной кислоты для исключения продуктов гидролиза на поверхности НТ. Вторая стадия длилась 24 ч, при этом образовывался массив нанотрубок. На третьей стадии анодирования пленки, образованные НТ диоксида титана, отделяли от титановой фольги [22]. Затем полученные пленки отжигали при 773 и 1273 К в течение 2 ч.

Микрофотографии поверхности образцов получали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) MIRA 3LMU (Tescan, Чехия). Напряжение на ускоряющем электроде составляло 20 кэВ. Исследование морфологии проводили в режиме детектирования вторичных электронов.

Фазовый состав образцов определяли с помощью картин дифракции рентгеновских лучей, полученных на автоматическом порошковом ди-

фрактометре STADI-P (STOE). Для съемки использовали излучение CuK_α , $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$; регистрацию дифрактограмм проводили в диапазоне углов 2θ 5° – 80° с выдержкой 5 с и шагом 0.02° . Рентгенограммы анализировали с помощью базы порошковых данных PDF-2, а также штатного пакета программ WinXPow. Спектрально-кинетические характеристики пленок получали на автоматизированной установке с регистрацией в режиме счета фотонов при температуре жидкого азота. Возбуждение осуществлялось азотным лазером АИЛ-3 ($\lambda_{\text{ген}} = 337 \text{ нм}$, $E = 30 \text{ мкДж}$, $\tau_{\text{имп}} = 10 \text{ нс}$). Перед измерениями образец помещали в оптический криостат, который предварительно откачивали до остаточного давления $p = 5 \times 10^{-4} \text{ мБар}$.

Сборка DSSC

Монтаж DSSC проводили по методике, описанной в работе [23]. Пленки, образованные НЧ и НТ диоксида титана, погружали в спиртовой раствор рутениевого красителя N719 (Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II) (Sigma Aldrich)) на 24 ч. Платиновые противоэлектроды осаждали из H_2PtCl_6 электрохимически. Электроды склеивали с помощью материала Meltonix (Solaronix, Швейцария). В качестве электролита использовали Iodolyte H30 (Solaronix, Швейцария). Вольтамперные характеристики и КПД ячеек определяли на измерительном комплексе ST50AAA (Pet Photo Emission Tech. inc., США) со световой мощностью 100 мВт/см^2 (Air Mass 1.5). Спектры электрохимического импеданса регистрировали на установке Z-500PRO (Elins, Россия). Амплитуда прикладываемого сигнала составляла 20 мВ, частота варьировалась от 1 МГц до 100 мГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы пленок, образованных НЧ и НТ TiO_2 , термически обработанных при температурах 773 и 1273 К.

Интенсивные дифракционные пики, появляющиеся при 25.28° , 37.81° , 47.99° , 53.95° , 55° , 62.9° , 68.7° , 70.3° и 75° , индексируются с индексами Миллера (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) и (215), что соответствует модификации анатаза (JCPDS, № 21–1272, анатаз).

Для пленок из НЧ и НТ TiO_2 , термически обработанных при температуре 1273 К, основные рефлексы относятся к тетрагональной модификации рутила (27.4° , 36.1° , 41.3° , 54.4° , 56.53° , 62.9° и 69.9°) и индексируются с индексами Миллера (110), (101), (200), (111), (210), (211), (002), (310) и (301) соответственно (JCPDS, № 21–1276, рутил).

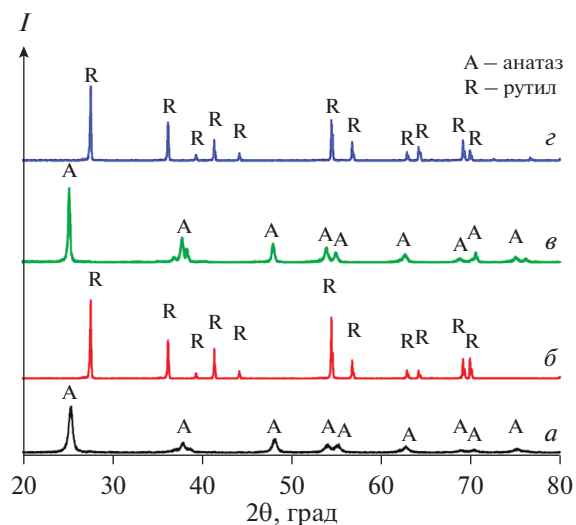


Рис. 1. Рентгенограммы образцов TiO₂: а – НЧ TiO₂ (773 К); б – НЧ TiO₂ (1273 К); в – НТ TiO₂ (773 К); з – НТ TiO₂ (1273 К).

Морфология поверхности пленок, образованных НЧ и НТ диоксида титана, термически обработанных при температурах 773 и 1273 К, приведена на рис. 2.

Из рис. 2а и 2б видно, что пленки из НЧ диоксида титана имеют четко выраженную зернистую структуру. При одинаковом увеличении заметно, что пленка, отожженная при 1273 К, состоит из более крупных частиц, чем пленка, отожженная при 773 К. Это, по-видимому, может быть связано с тем, что под воздействием высокой температуры часть частиц спекается, образуя более крупные агломераты. На рис. 2в показано СЭМ-изображение пленки, образованной НТ TiO₂. Видно, что НТ плотно упакованы, а концы их открыты. Увеличение температуры отжига до 1273 К также приводит к значительному изменению структуры (рис. 2г). Видно, что пленка хотя и сохраняет трубчатую структуру, но открытых каналов на поверхности не наблюдается. Анализируя спектры поглощения наноструктур TiO₂ (рис. 3), с помо-

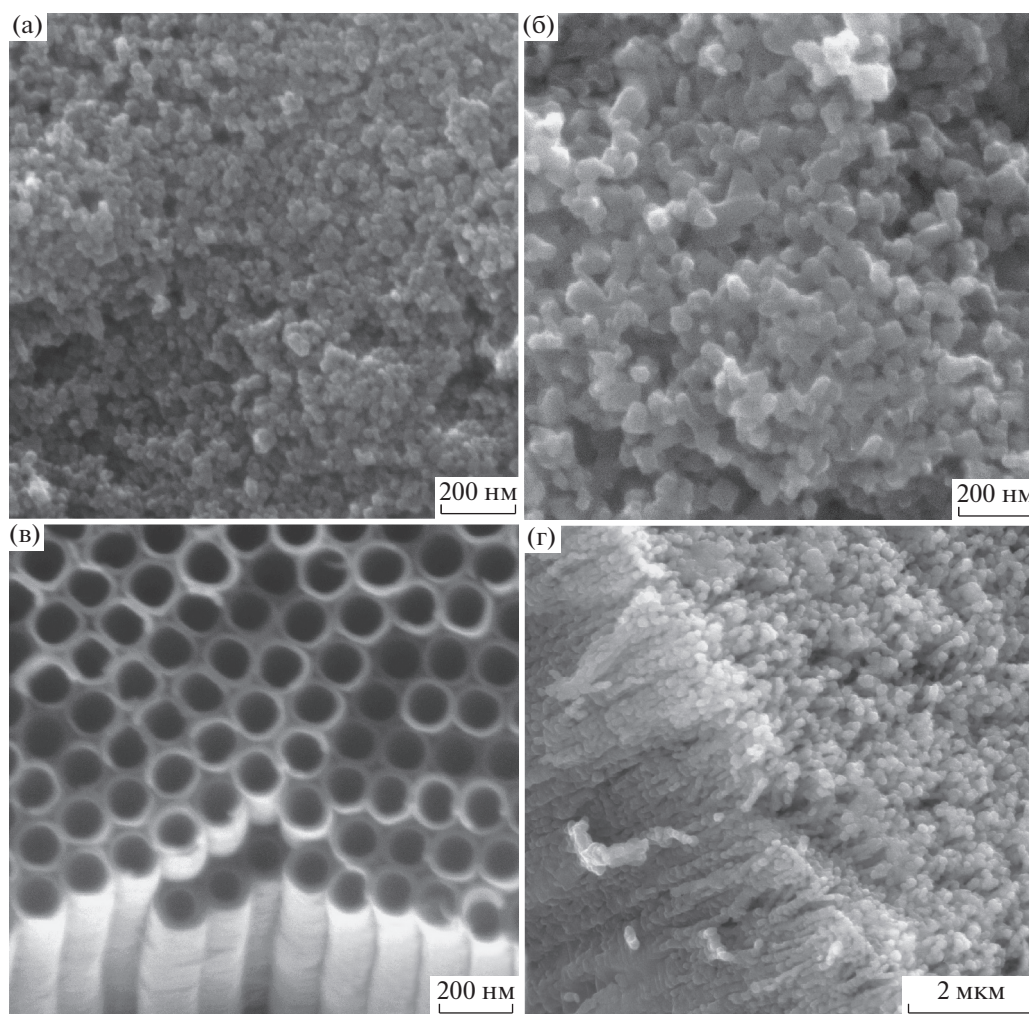


Рис. 2. СЭМ-изображения: а – НЧ TiO₂ (773 К); б – НЧ TiO₂ (1273 К); в – НТ TiO₂ (773 К); г – НТ TiO₂ (1273 К).

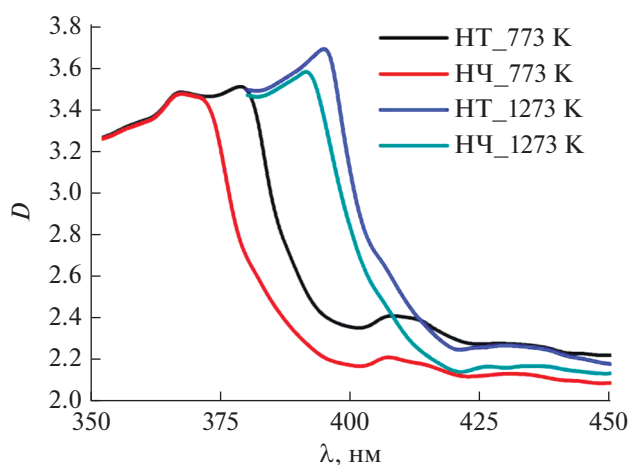


Рис. 3. Спектры поглощения наноструктурированных пленок TiO_2 .

стью преобразования Кубелки–Мунка можно оценить ширину их запрещенной зоны в соответствии с формулой:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}. \quad (1)$$

где R – измеряемый коэффициент диффузного отражения. Значение ширины запрещенной зоны определяли как точку пересечения линейных участков на графике зависимости $\sqrt{F(h\nu)^2} \times 10$ от энергии фотонов $h\nu$. Так, для НЧ и НТ TiO_2 , отожженных при температуре 773 К, ширина запрещенной зоны составила 3.20 и 3.22 эВ соответственно.

Для пленок, обработанных при 1273 К, этот показатель для НЧ составил 3.02 эВ, а для НТ – 3.01 эВ.

Спектры люминесценции и кинетика для НЧ и НТ TiO_2 , обработанных при температуре 773 К, приведены на рис. 4а, 4б.

При комнатной температуре для обоих образцов люминесценция не наблюдалась. При охлаждении пленок до 90 К в интервале длин волн 400–700 нм регистрируется широкая полоса свечения с максимумами при 510 и 540 нм для НЧ и НТ TiO_2 . Из сравнения спектров люминесценции видно, что у НТ интенсивность свечения в области 600–700 нм выше, чем у НЧ. Используя аппроксимацию функциями Гаусса, можно осуществить деконволюцию спектров люминесценции, что отражено на рис. 5.

Результаты аппроксимации показывают, что зарегистрированные спектры люминесценции образованы тремя полосами с максимумами при 510, 540 и 600 нм. При этом интенсивность и площадь полос для НЧ и НТ различны (табл. 1).

Полученные данные свидетельствуют о том, что для НЧ и НТ диоксида титана характерны три центра свечения, расположенные на разной глубине в запрещенной зоне; структура энергетических уровней дефектов для НЧ и НТ идентична, но их концентрация различна. Для всех наблюдаемых центров свечения измеряли кинетику затухания люминесценции. На рис. 3б приведены эти данные для НЧ и НТ, измеренные при длине волны 540 нм. Кинетические кривые в целом являются неэкспоненциальными. Времена жизни возбужденных состояний, рассчитанные из экспоненциальной части кривых затухания, приведены в табл. 2.

Времена жизни возбужденных состояний центров свечения различны как для НЧ, так и для НТ, их значения существенно ниже в случае НТ TiO_2 . На рис. 5 показаны спектры и кинетика затухания люминесценции пленок из НЧ и НТ, отожженных при 1273 К. Для обоих образцов наблюдается спектр люминесценции, характерный

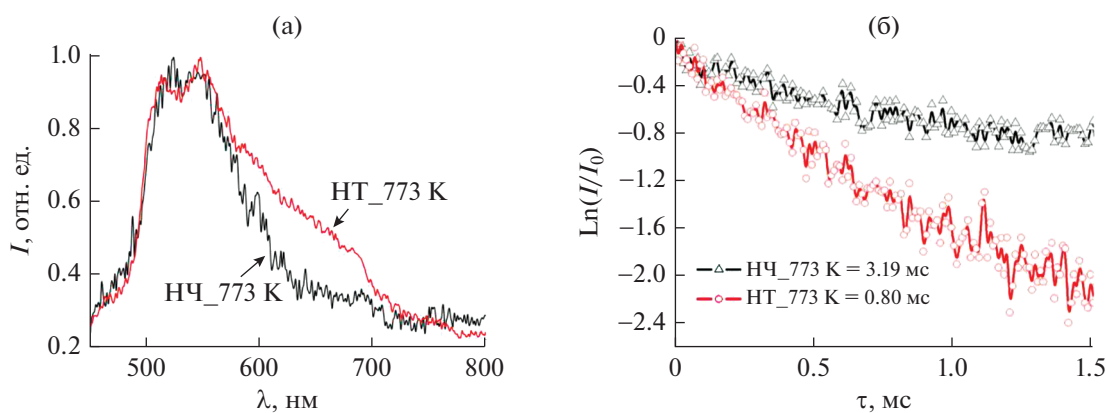


Рис. 4. Нормированные спектры люминесценции (а) и кинетика длительности люминесценции (б) НЧ и НТ TiO_2 .

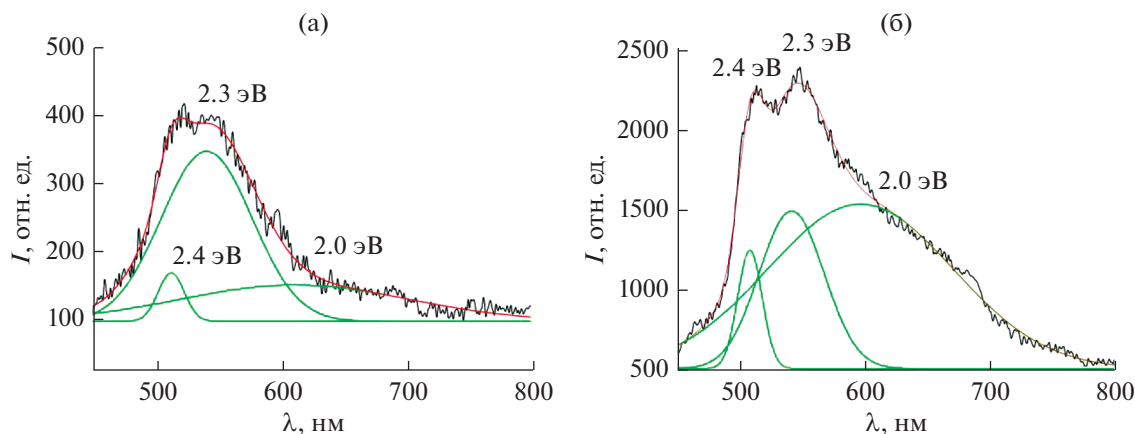


Рис. 5. Деконволюция спектров люминесценции НЧ (а) и НТ (б) TiO₂, отожженных при 773 К, при 90 К.

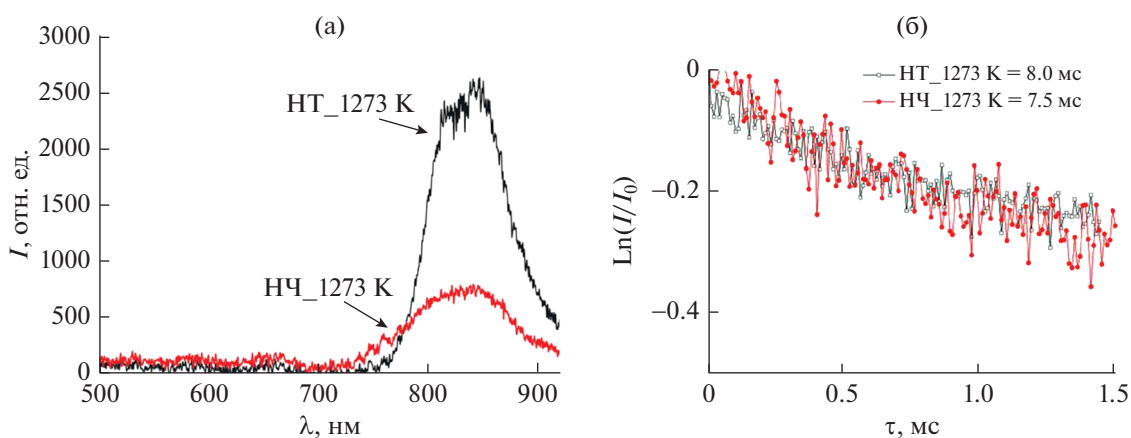


Рис. 6. Спектрально-кинетические свойства пленок TiO₂, отожженных при 1273 К.

для рутильной модификации, с максимумом при 850 нм (рис. 6а). Следует отметить, что интенсивность свечения для НЧ значительно выше, чем для НТ.

На рис. 6б приведены также закономерности кинетики затухания свечения НЧ и НТ. Длина волны возбуждения составляла 850 нм. Времена жизни возбужденных состояний составляют 7.5 и 8.0 мс для НЧ и НТ соответственно.

На основе полученных пленок были смонтированы DSSC и измерены их вольтамперные характеристики, которые представлены на рис. 7.

На основе полученных кривых определены основные параметры смонтированных солнечных элементов, приведенные в табл. 3.

Из представленных данных видно, что характеристики ячеек на основе пленок из НЧ и НТ анатаза выше, чем для пленок рутильной структуры, что хорошо согласуется с представленными в литературе данными для других типов наноструктур TiO₂. Для ячеек на основе анатаза величина

напряжения несколько выше, чем для сборок на основе рутила. Как правило, в подобных солнечных ячейках величина напряжения определяется положением квазиуровня Ферми. Из спектров

Таблица 1. Интенсивности и площади полос, полученных гауссовской аппроксимацией спектров люминесценции пленок из НЧ и НТ TiO₂

Параметр	НЧ	НТ
	510 нм	
S, %	5.2	6.7
I, отн. ед.	65	736
	540 нм	
S, %	72.7	23.5
I, отн. ед.	250	980
	600 нм	
S, %	22.1	69.8
I, отн. ед.	46	1023

Таблица 2. Длительность люминесценции пленок из НЧ и НТ TiO_2 на разных длинах волн при 773 К

Образец	Длительность люминесценции пленок, нс		
	длина волны регистрации, нм		
	510	540	600
НЧ	6.2	3.0	6.7
НТ	2.5	0.8	6.3

импеданса (рис. 8) были рассчитаны основные электротранспортные свойства пленок TiO_2 , результаты которых приведены в табл. 4.

Из представленных данных видно, что спектр импеданса состоит из несколько окружностей. По методике, описанной в [24, 25], из центральной дуги спектров импеданса были рассчитаны эффективный коэффициент диффузии электронов D_{eff} , эффективная скорость рекомбинации k_{eff} , эффективное время жизни электрона τ_{eff} , сопротивление электронному транспорту в пленке диоксида титана R_w , сопротивление переноса заряда R_k , связанное с рекомбинацией электрона.

Данные табл. 4 свидетельствуют о том, что сопротивление электронному транспорту в TiO_2 (R_w) для пленок из НТ выше, чем для пленок из НЧ. При этом скорость рекомбинации (k_{eff}) в пленках на основе НТ меньше k_{eff} ячеек на основе НЧ аналогичной модификации TiO_2 . Вероятно, это связано с технологией изготовления DSSC на основе НТ. Для прививания пленки на основе НТ к подложке с проводящим покрытием FTO используется паста на основе НЧ TiO_2 и водного раствора TiCl_4 (30 ммоль/л). На границе раздела НТ–НЧ возникает дополнительное сопротивление электронному транспорту в ячейке. Величина

рекомбинационного сопротивления (табл. 4) указывает на высокую скорость рекомбинации, наблюдаемую в ячейках на основе НТ и НЧ рутильной структуры, об этом свидетельствует и низкое эффективное время жизни электрона для ячеек на основе НТ и НЧ. На величину R_k оказывает также значительное влияние величина удельной поверхности материала. При одинаковой фазе материалов, использованных для изготовления DSSC (анатаз или рутил), величина R_k выше для пленок, обладающих высокой удельной поверхностью. На основании формулы $k_{\text{eff}} = 2N_s k_r (N_s - \text{плотность электронов на дефектных уровнях энергии (см}^{-3}\text{), } k_r - \text{константа скорости рекомбинации (см}^3\text{/с) в электролит электронов с дефектных уровней } \text{TiO}_2$ [25]) можно сделать вывод, что в рутильных пленках НЧ и НТ концентрация дефектов, через которые происходят рекомбинационные процессы, выше, чем в анатазе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены нанокристаллические пленки диоксида титана, состоящие из его наночастиц и нанотрубок; исследованы их фотолюминесцентные свойства при 90 К. Продемонстрировано влияние термической обработки на спектральные свойства за счет изменения структурного типа с анатаза на рутил. Показано, что люминесценция пленок из НЧ и НТ анатазной структуры TiO_2 происходит с дефектных уровней различной энергии. В модификации анатаза длительность свечения пленок из НЧ составила 3 мс, а из НТ – 0.8 мс. Установлено, что люминесценция рутильных пленок более длительная, причем как для наночастиц, так и для нанотрубок TiO_2 . При сборке DSSC ячейки на основе анатазных пленок имели более высокий КПД, чем ячейки с рутильными

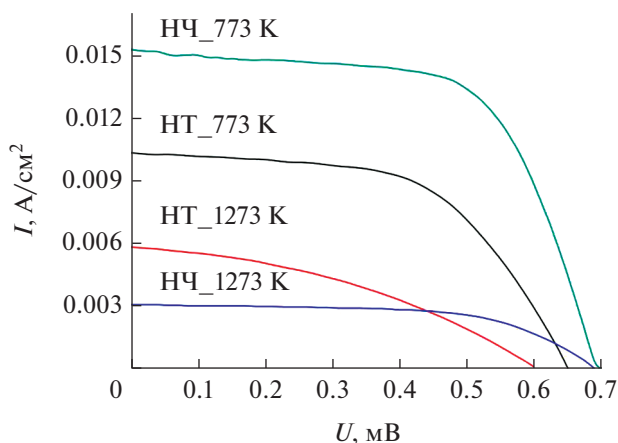


Рис. 7. Вольтамперные характеристики солнечных ячеек на основе пленок TiO_2 .

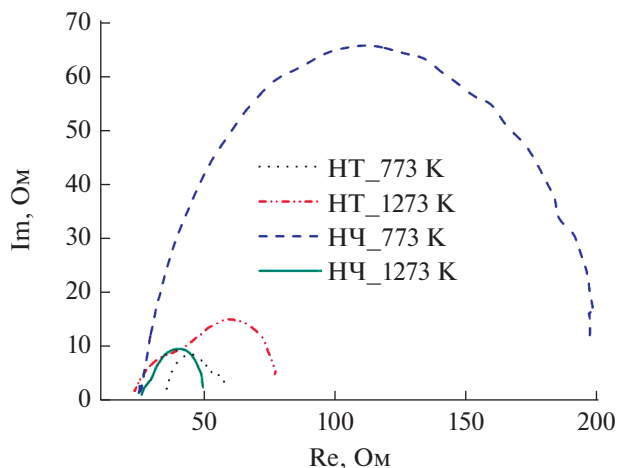


Рис. 8. Спектры импеданса солнечных ячеек.

Таблица 3. Основные параметры DSSC солнечных элементов

Образец	Напряжение, В	Фототок, А/см ²	Фактор заполнения	КПД, %
НЧ_773 К	0.69	0.014	0.62	4.10
НЧ_1273 К	0.68	0.003	0.60	1.32
НТ_773 К	0.65	0.010	0.56	3.80
НТ_1273 К	0.60	0.005	0.38	1.36

Таблица 4. Электротранспортные параметры солнечных ячеек

Образец	D_{eff} , см ² /с	k_{eff} , с ⁻¹	τ_{eff} , с	R_k , Ом	R_w , Ом
НЧ TiO ₂ _773 К	9.9×10^{-5}	14.0	0.07	22.0	26
НЧ TiO ₂ _1273 К	4.7×10^{-5}	57.0	0.02	175.0	26
НТ TiO ₂ _773 К	5.5×10^{-5}	3.6	0.27	17.5	36
НТ TiO ₂ _1273 К	2.9×10^{-5}	25.3	0.04	38.0	40

пленками. Установлено, что в пленках на основе НТ скорость рекомбинации меньше, но сопротивление электронному транспорту выше, чем в пленках из НЧ. Показано, что в рутильных пленках из НЧ и НТ концентрация дефектов, через которые происходят рекомбинационные процессы, выше, чем в анатазе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках грантов КН МОН РК (программа типа А, № АРР-РHD-А-19/004Р и АР08052675: Гранты на поддержку исследований и тренингов постдокторантов (PhD)), а также государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и госбюджетной тематики химического факультета МГУ “Катализ и физикохимия поверхности” (№ гос. рег. АААА-А16-116092810057-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fujishima A., Honda K.* // Nature. 1972. V. 238. P. 37. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
2. *Serikov T.M., Ibrayev N.K., Nuraje N. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. P. 614. [*Сериков Т.М., Ибраев Н.Х., Нураджи Н. и др.* // Изв. АН. Сер. химическая. 2017. № 4. С. 614.] <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1781-0>
3. *Ito S., Murakami T.N., Comte P. et al.* // Thin Solid Films. 2008. V. 516. № 14. P. 4613. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.090>
4. *Lee J., Hong K.S., Shin K. et al.* // J. Ind. Eng. Chem. 2012. V. 18. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.116>
5. *Yang C., Fan H., Xi Y. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 254. № 9. P. 2685. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.10.006>
6. *Fattakhova Z.A., Zakharova G.S., Andreikov E.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 857. <https://doi.org/10.1134/S0036023619070076>
7. *Yang J., Mei S., Ferreira J.* // Mater. Sci. Eng., C. 2001. V. 15. № 1. P. 183. [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(01\)00274-0](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(01)00274-0)
8. *Zherebtsov D.A., Kulikovskikh S.A., Viktorov V.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 165. <https://doi.org/10.1134/S0036023619020220>
9. *Wu X., Jiang Q.Z., Ma Z.F. et al.* // Solid State Commun. 2005. V. 136. № 9–10. P. 513. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.09.023>
10. *Fujihara K., Kumar A., Jose R. et al.* // Nanotechnology. 2007. V. 18. № 36. P. 365709. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/36/365709>
11. *Arcadipane E., Sanz R., Miritello M. et al.* // Mater. Sci. Semicond. Process. 2016. V. 42. P. 24. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.055>
12. *Mukul D., Hongshan H.* // Rijeka: InTech. 2012. V. 27. P. 537. <https://doi.org/10.5772/36332>
13. *Mo S.D., Ching W.Y.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1995. V. 51. P. 13024. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.13023>
14. *Carp O., Huisman C.L., Reller A.* // Prog. Solid State Chem. 2004. V. 32. № 1–2. P. 33. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>
15. *Landmann M., Rauls E., Schmidt W.G.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24. P. 195503. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/195503>
16. *Ievlev V.M., Kushev S.B., Latyshev A.N. et al.* // Condens. Matter Interphases. 2012. V. 2. P. 141. [*Иевлев В.М., Кушев С.Б., Латышев А.Н. и др.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 2. С. 141.]
17. *Wang X., Feng Z., Shi J., Jia G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 7083. <https://doi.org/10.1039/B925277K>

18. *Nakajima H., Mori T., Watanabe M.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. № 1. P. 925.
<https://doi.org/10.1063/1.1757649>
19. *Serpone N., Lawless D., Khairutdinov R.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 16646.
<https://doi.org/10.1021/j100045a026>
20. *Mercado C., Seeley Z., Bandyopadhyay A. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. V. 3. P. 2281.
<https://doi.org/10.1021/am2006433>
21. *Sanjinés R.R., Tang H., Berger H. et al.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. P. 2945.
<https://doi.org/10.1063/1.356190>
22. *Lin J., Chen J., Chen X.* // Electrochem. Commun. 2010. V. 12. P. 1062.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.05.027>
23. *Bach U., Lupo D., Comte P. et al.* // Nature. 1998. V. 395. P. 583.
<https://doi.org/10.1038/26936>
24. *Fabregat-Santiago F., Bisquert J., Garcia-Belmonte G. et al.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2019. V. 87. № 1–4. P. 117.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.07.017>
25. *Adachi M., Sakamoto M., Jiu J. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 13872.
<https://doi.org/10.1021/jp061693u>