

УДК 621.315.592

Фотоэлектрические характеристики и морфология поверхности сульфида кадмия, модифицированного арахином железа

© П.Г. Харитонов, Е.Г. Глуховской, А.В. Козловский, С.В. Стецюра

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, Россия

E-mail: haritonovapg@gmail.com

Поступила в Редакцию 18 мая 2023 г.

В окончательной редакции 19 июня 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Исследовано влияние наноразмерного покрытия арахином железа на свойства CdS. Выявлены изменения морфологии и потенциала поверхности, а также фоточувствительности гибридной структуры CdS/арахинат железа по сравнению с немодифицированным CdS. Показана возможность создания гетерофазной структуры, обладающей фоточувствительностью и свойствами полумагнитного полупроводника после проведения отжига, приводящего к сублимации органической компоненты покрытия и диффузии Fe в глубь CdS, сопровождающейся образованием наноразмерных включений FeS.

Ключевые слова: сульфиды кадмия и железа, технология Ленгмюра–Блоджетт, модификация поверхности, фотоэлектрические свойства.

DOI: 10.61011/FTP.2023.07.56780.4912C

В настоящее время уделяется большое внимание созданию новых материалов, которые обладают расширенными функциональными возможностями. Модификация ранее известных материалов позволяет изменять их свойства, которыми можно управлять различными внешними воздействиями [1]. В данном аспекте перспективным материалом является сульфид кадмия (CdS), легирование которого атомами металлов позволяет получать структуры с улучшенными характеристиками [2,3]. В результате наших исследований [4] была доказана возможность создания гетерофазных магниточувствительных структур на основе поликристаллических пленок CdS с помощью внедрения атомов Fe в CdS. Как было показано, атомы Fe в процессе высокотемпературного отжига диффундируют из металлизированного покрытия в пленку CdS и образуют твердый раствор $Cd_xFe_{1-x}S$. Но благодаря ограниченной растворимости Fe в CdS, различной скорости диффузии Fe внутри кристаллитов и по межкристаллитным границам конкурировали несколько процессов — преципитации, диффузии и окисления поверхности, что привело к образованию нескольких видов фаз, неравномерно расположенных на поверхности и в объеме. Так, были зарегистрированы фазы FeS и Fe_2O_3 , благодаря которым материал проявлял свойства полумагнитного полупроводника [4]. При этом исследование фокусировалось на обнаружении магнитных свойств, а изменению фотоэлектрических характеристик гетерофазной структуры CdS–FeS не уделялось должного внимания.

Для установления роли поликристаллического строения CdS и скорости диффузии на фазовый состав и функциональные свойства итоговой структуры в данном исследовании часть экспериментов была проведена на монокристаллических пластинах CdS. Кроме того, использование монокристаллической основы представляет

самостоятельный интерес, так как на монокристаллах халькогенидов кадмия продолжают исследования, направленные на расширение диапазона их применимости и улучшение свойств [5–7]. В связи с этим особое внимание уделяется модифицированию свойств приповерхностной области кристаллов. Цель настоящей работы заключается в получении и исследовании слоя арахином железа ($Fe(Arch)_3$) на монокристаллической подложке CdS в качестве дозированного источника Fe при формировании гетерофазной структуры CdS–FeS.

Для модификации поверхности использовалась ранее апробированная на поликристаллических пленках методика нанесения ультратонкого покрытия по технологии Ленгмюра–Блоджетт [8]. Технологические режимы и условия получения пленок $Fe(Arch)_3$ подробно описаны в работе [9]. Перенос монослоя с поверхности субфазы, содержащей $FeCl_3$ с концентрацией 10^{-3} моль/л, на подложку осуществлялся по методу Ленгмюра–Шеффера. На основании ранее полученных результатов рН субфазы раствора был выбран 4.2 ± 0.05 , обеспечивающий формирование соли $Fe(Arch)_3$ без образования полиядерных гидрокомплексов и кластеров Fe в соответствии с данными работ [9,10]. Образование плотноупакованного железосодержащего слоя контролировалось по π –A изотермам, согласно которым значение площади, приходящейся на одну молекулу A, в плотноупакованной фазе составляет 0.22 nm^2 для монослоя арахиновой кислоты и 0.32 nm^2 для монослоя, содержащего железо. Необходимо отметить, что значение A было максимально при указанном значении рН, что свидетельствует о том, что практически все молекулы монослоя арахиновой кислоты прореагировали с атомами Fe с образованием $Fe(Arch)_3$. Это позволило оценить плотность атомов Fe в монослое, которая составила $N_s = 3.125 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

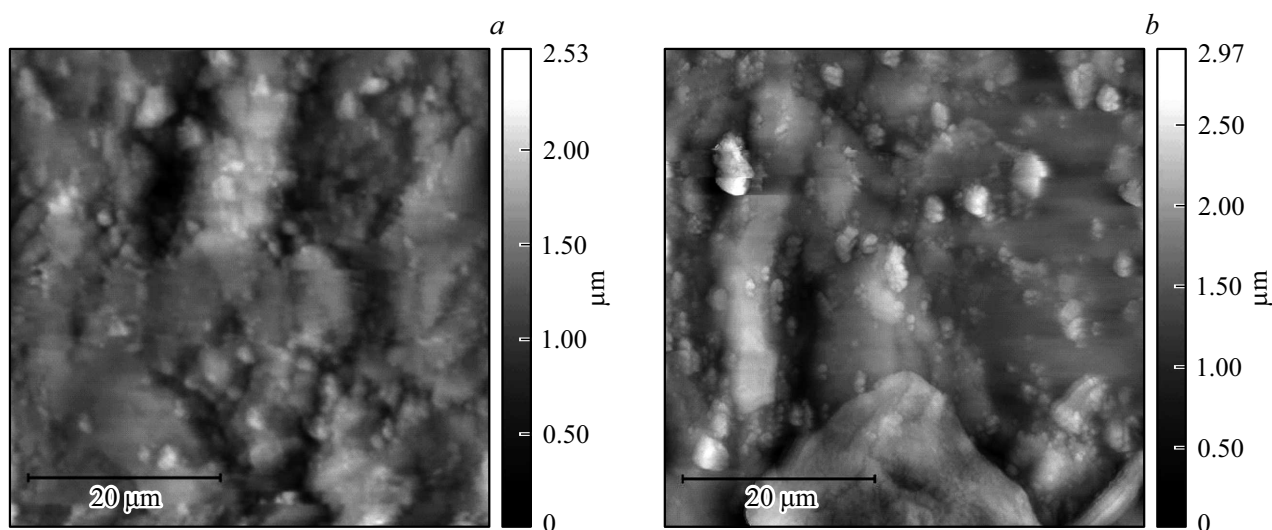


Рис. 1. АСМ-изображения поверхностей CdS без покрытия (а) и CdS/Fe(Arch)₃ (b).

Количество переносимых монослоев было доведено до 25 для увеличения удельной концентрации атомов Fe в органическом покрытии.

Качество покрытия Fe(Arch)₃ определялось с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) на зондовой станции „NTEGRA-Spectra“ (NT-MDT, Россия). Сканирование осуществлялось в полуконтактном режиме с помощью кантилевера FMG01/Pt с платиновым напылением, разрешение составляло 512 × 512 точек. Обработка данных проводилась с помощью программного обеспечения Gwyddion 2.62. Сравнение рельефа поверхности CdS с покрытием из арахината железа и без него представлено на рис. 1.

Поверхность монокристалла CdS обладает шероховатостью на субмикронном уровне, что позволило изучать собственную морфологию покрытия Fe(Arch)₃. По данным АСМ, после нанесения пленки Fe(Arch)₃ средняя шероховатость S_a увеличилась с 231.1 до 260.6 нм (на 13%), а среднеквадратичная шероховатость S_q возрасла с 297.7 до 331.1 нм (на 11%), что говорит о достаточно хорошей однородности слоя Fe(Arch)₃ по толщине и равномерном его распределении по подложке при нанесении.

Исследования, проведенные в режиме сканирующей микроскопии зонда Кельвина (СМЗК), показали, что среднее значение потенциала поверхности ϕ для CdS без покрытия составляет 0.74 ± 0.04 В. После нанесения ArchFe значение ϕ увеличилось до 2.10 ± 0.51 В. Таким образом, среднее значение ϕ выросло на 180%. Распределение ϕ по поверхности CdS без покрытия достаточно однородное — разброс не превышает 5%. Нанесение Fe(Arch)₃ на фоне общего увеличения ϕ приводит к его перепадам до 24%, что связано с наличием атомов металла в плохо проводящем органическом покрытии.

Для исследования влияния покрытия Fe(Arch)₃ на фотоэлектрические характеристики CdS были проведены измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) исследуемых структур в темноте и при освещении. Измерения

ВАХ проводились на зондовой станции PM-5 Cascade Microtech при помощи анализатора Agilent B1500A. Для освещения использовалась галогенная лампа Motic MLK-150C с интенсивностью освещения в плоскости образца 20000 lx. ВАХ в поперечном режиме фотопроводимости дают сведения об изменении электрических свойств приповерхностных областей, что важно при модификации свойств поверхности. Расстояние между контактами поддерживалось постоянным 800 мкм. На рис. 2 представлены измерительная и эквивалентная схемы, иллюстрирующие режим поперечной фотопроводимости и особенности протекания тока в гибридной структуре, и ВАХ, измеренные в темноте и при освещении.

Как видно из рис. 2, характер изменения тока при освещении и в темноте не меняется при нанесении покрытия Fe(Arch)₃. Наличие покрытия уменьшает ток как в темноте, так и при освещении, причем темновое сопротивление CdS/Fe(Arch)₃ увеличилось в 2.5 раза, а ток при указанной освещенности уменьшился лишь в 1.3 раза в сравнении с образцом CdS, т.е. кратность изменения на свету сопротивления гибридной структуры CdS/Fe(Arch)₃ осталась на прежнем уровне. Так как Fe(Arch)₃ не чувствителен к длинам волн из спектра галогенной лампы, а гибридная структура CdS/Fe(Arch)₃ сохраняет фоточувствительность, это означает, что ток течет не только по органической пленке, структурированной железом, но и по приповерхностному слою CdS, преодолевая при этом сопротивление пленки Fe(Arch)₃ по ее наноразмерной толщине (рис. 2, а).

Следующий этап модификации поверхности заключался в отжиге на воздухе полученной структуры при температуре 500°C в течение 30, 40 и 60 мин. В процессе отжига органическая составляющая покрытия сублимировала, а атомы Fe диффундировали в CdS, меняя свойства его приповерхностной области. Также во время отжига идет процесс образования преципитатов, которые начинают расти, как только на определенной

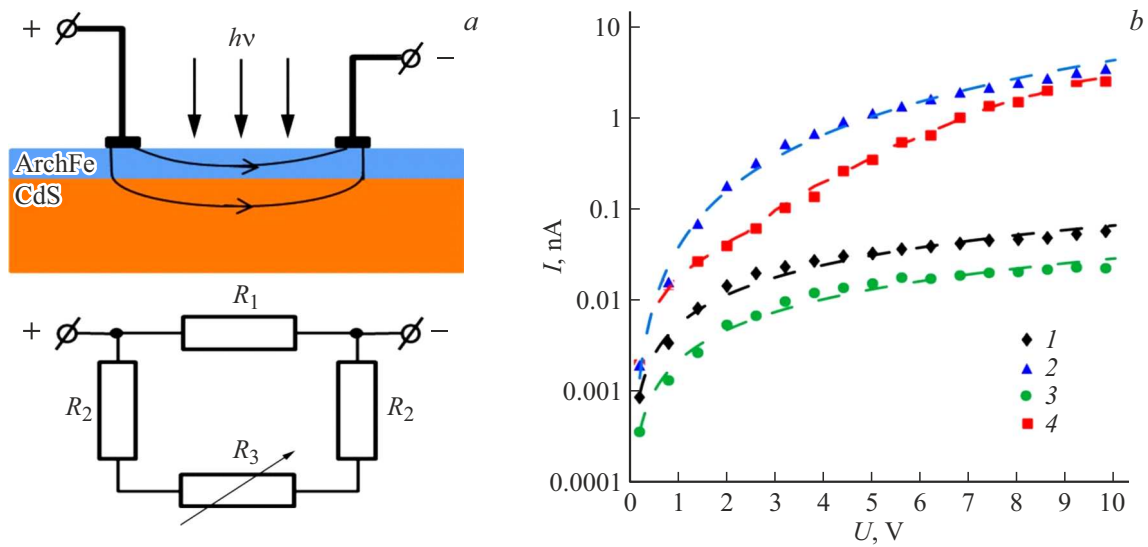


Рис. 2. *a* — измерительная и эквивалентная схемы, иллюстрирующие режим поперечной фотопроводимости, где R_1 — сопротивление вдоль пленки $\text{Fe}(\text{Arch})_3$, R_2 — сопротивление поперек пленки $\text{Fe}(\text{Arch})_3$, R_3 — фоточувствительное сопротивление CdS ; *b* — вольт-амперные характеристики монокристаллической подложки CdS (кривые 1, 2) и структуры $\text{CdS}/\text{Fe}(\text{Arch})_3$ (кривые 3, 4), измеренные в темноте (кривые 1, 3) и при освещении в режиме поперечной фотопроводимости (кривые 2, 4).

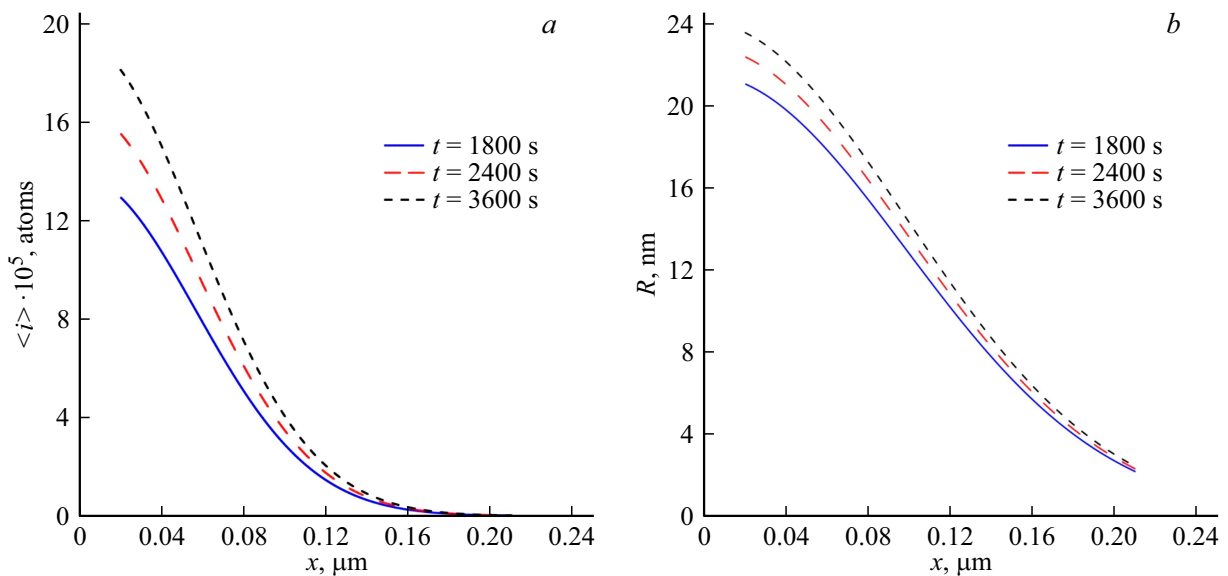


Рис. 3. Зависимость среднего числа частиц в precipitate FeS (*a*) и среднего радиуса precipitata (*b*) от глубины залегания precipитатов при разных временах отжига.

глубине концентрация атомов Fe превышает предельно допустимую. Ранее было экспериментально показано, что precipitation происходит с образованием ферромагнитных фаз FeS [4]. Исследование распределения атомов Fe по глубине проникновения в CdS методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) и использование этих данных в модели precipitation FeS в CdS позволяет определить распределение фаз в приповерхностной области CdS . Согласно работам [8,11], в случае образования precipitation, форма которых близка к сферической, можно определить среднее число частиц

в precipitate $\langle i \rangle$ и радиус precipitata R по формулам:

$$\langle i(x, t) \rangle = \frac{1}{N_C} \int_0^t \frac{\partial N(x, t)}{\partial t} dt, \quad (1)$$

$$R(t) = \left(\frac{3V_0 \langle i(x, t) \rangle}{4\pi} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

где $N(x, t)$ — концентрация Fe на глубине x от поверхности, полученная в результате диффузии атомов Fe из поверхностного ограниченного источника с

концентрацией Fe N_s , определенной из изотерм сжатия для Fe(Arch)₃, за время отжига t . Зависимости $N(x, t)$ были определены экспериментально по профилям ВИМС. Для определения скорости роста нанокластеров $dN(x, t)/dt$ применена модель, ранее представленная в работах [8,11]. Концентрация центров зарождения преципитатов вдоль направления оси x N_C принята равной $8 \cdot 10^8$ мкм⁻¹, объем одной молекулы FeS V_0 равен $3.02 \cdot 10^{-2}$ нм³. Расчетные значения $\langle i \rangle$ и R для разных времен отжига представлены на рис. 3.

Для исследуемого материала показано, что фазы FeS радиусом более 5 нм образуются на глубине до 165 нм за 30 мин отжига, а при 60 мин эта глубина составляет 175 нм. При этом максимальный размер преципитатов у поверхности не превышает 21 нм при $t = 30$ мин и 24 нм при $t = 60$ мин. Таким образом, длительный отжиг не целесообразен, так как незначительно повышает $\langle i \rangle$ и R , но в большей степени окисляет поверхность CdS. Как было показано в работе [8], полученные размеры и распределение наноразмерных фаз по глубине достаточны для появления у материала новых свойств (в данном случае полумагнитного полупроводника), при этом фоточувствительность CdS практически не снижается, что повышает функциональные возможности материала и управляемость его свойствами.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-22-00194, <https://rscf.ru/project/22-22-00194/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Г.С. Хрипунов, А.В. Мериуц, Т.Н. Шелест, М.Г. Хрипунов. ФТП, **53** (1), 93 (2019). DOI: 10.61011/FTP.2023.07.56780.4912C
- [2] S. Azam, Z. Abbas, Q. Bilal, M. Irfan, M.A. Khan, S.H. Naqib, R. Khenata, S. Muhammad, H. Algarni, A.G. Al-Sehemi, X. Wang. Phys. B: Condens. Matter, **583**, 412056 (2020). DOI: 10.1016/j.physb.2020.412056
- [3] B. Lohitha, S. Thanikaikarasan, S. Roji Marjorie. Materials Today: Proceedings, **33** (7), 3068 (2020). DOI: 10.1016/j.matpr.2020.03.513
- [4] С.В. Стецюра, П.Г. Харитоновна, И.В. Маляр. Прикл. физика, **5**, 66 (2020). <http://applphys.orion-ir.ru/appl-20/20-5/PF-20-5-66.pdf>
- [5] X.Q. Huo, H.Q. Si, K. Zhao, Y.W. Zhang, H.J. Cheng, Y.K. Xu. J. Semiconductors, **39** (12), 123003 (2018). DOI: 10.1088/1674-4926/39/12/123003
- [6] S.U. Egarievwe, G. Yang, A.A. Egarievwe, I.O. Okwechime, J. Gray, Z.M. Hales, A. Hossain, G.S. Camarda, A.E. Bolotnikov, R.B. James. Nucl. Instr. Methods Phys. Res. A, **784**, 51 (2015). DOI: 10.1016/j.nima.2015.02.006
- [7] К.А. Королькова, В.Р. Новак, А.В. Селькин. ФТП, **61** (7), 1362 (2019). DOI: 10.61011/FTP.2023.07.56780.4912C
- [8] С.В. Стецюра, Е.Г. Глуховской, А.В. Козловский, И.В. Маляр. ЖТФ, **85** (5), 116 (2015). <http://journals.ioffe.ru/articles/41749>
- [9] С.В. Стецюра, П.Г. Харитоновна, Е.Г. Глуховской. Науч.-техн. ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки, **15** (3.3), 250 (2022). DOI: 10.18721/JPM.153.349
- [10] А.И. Янклович. В сб. *Успехи коллоидной химии*, под ред. А.И. Русанова (Л., Химия, 1991) с. 262.
- [11] С.В. Булярский, В.В. Светухин, О.В. Приходько. ФТП, **33** (11), 1281 (1999). <http://journals.ioffe.ru/articles/35897>

Редактор А.Н. Смирнов

Photoelectric characteristics and surface morphology of cadmium sulfide modified by iron arachinate

P.G. Kharitonova, E.G. Glukhovskoy, A.V. Kozlowski, S.V. Stetsyura

Saratov State University,
410012 Saratov, Russia

Abstract The influence of the nanoscale coating of iron arachinate (ArchFe) on the properties of CdS has been studied. We obtained changes in the morphology and potential of the surface, as well as in the photosensitivity of the CdS/ArchFe hybrid structure compared to unmodified CdS. We have shown the possibility of creating a heterophase structure with photosensitivity and properties of a semimagnetic semiconductor after annealing, which leads to sublimation of the organic component of the coating and diffusion of Fe deep into CdS, accompanied by the formation of nanosized FeS inclusions. Keywords: cadmium and iron sulfides, Langmuir-Blodgett technology, surface modification, photoelectric properties