

Влияние нановключений FeS на фотоэлектрические характеристики CdS:Fe

© С.В. Стецюра, П.Г. Харитонов, А.М. Захаревич

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
410012 Саратов, Россия
e-mail: haritonovapg@gmail.com

Поступило в Редакцию 2 января 2025 г.

В окончательной редакции 2 января 2025 г.

Принято к публикации 2 января 2025 г.

Проведена модификация поверхности монокристаллического CdS органическим покрытием арахината железа, полученным по технологии Ленгмюра-Блоджетт, с последующим отжигом полученной гибридной структуры. Показана возможность формирования гетерофазной структуры разбавленного магнитного полупроводника CdS-FeS, имеющего расширенный диапазон свойств. Проведено исследование химического состава до и после модификации поверхности CdS органическим покрытием. Варьирование числа нанесенных монослоев арахината железа позволило изменять параметры ограниченного источника железа в необходимых пределах, обеспечивая формирование на заданной глубине нановключений ферромагнитной фазы заданного размера. Прогнозирование размеров фазы FeS и ее распределения по глубине было осуществлено посредством моделирования одновременного протекающих процессов диффузии Fe, образования и преципитации наноразмерных включений магнитной фазы. Определено оптимальное количество монослоев в покрытии (25–35), которое обеспечивает образование преципитатов размером более 3 nm на глубине не менее 0.21 μm , и рост фоточувствительности полученного материала в 20–40 раз.

Ключевые слова: гетерофазный материал, наноразмерные преципитаты, фоточувствительность, слой Ленгмюра-Блоджетт.

DOI: 10.61011/JTF.2025.05.60284.471-24

Введение

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП), или полумагнитные полупроводники, представляют новый класс магнитных материалов, занимающих промежуточное положение по своим свойствам между ферромагнетиками и полупроводниками [1]. РМП получают из немагнитных полупроводников путем их легирования магнитными элементами, что приводит к уникальному сочетанию магнитных и оптических свойств у этих материалов. Для изготовления РМП успешно применяют методы молекулярно-лучевой эпитаксии, с помощью которых можно формировать как тонкие пленки РМП, так и многослойные гетероструктуры РМП [2]. В качестве основы РМП широко используются полупроводниковые соединения III-V (GaAs, InAs), II-VI (CdTe, ZnO, ZnS, ZnTe), IV-VI (TiO_2 , SnO_2) и/или элементы IV группы (Si, Sn, Ge), легированные переходными металлами (Sc, Fe, Mn, Co, Ti, Cr, Ni, Cu) [3]. Наибольший интерес для исследователей в настоящее время представляют РМП с полупроводниковыми соединениями A2B4 и A3B5, легированными атомами (ионами) переходных металлов, таких как V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni [4]. Подобные РМП являются перспективными кандидатами для создания на их основе магнитооптических устройств [5–7], энергонезависимых запоминающих устройств [8], биосенсоров, а также спинтронных устройств [9,10].

Среди полупроводников типа A2B6 выделяется сульфид кадмия (CdS), обладающий достаточно большой шириной запрещенной зоны (2.42 eV) и нашедший благодаря этому широкое применение в различных оптоэлектронных и фотоэлектрических приложениях [11]. Путем легирования CdS такими магнитными элементами как Mn, Fe и Co [12] можно получить РМП как в виде твердых растворов, так и гетерофазных структур на его основе. В последние 15–20 лет довольно много исследований проводилось для CdS, легированного Fe. Эти исследования были направлены как на получение гетероструктур CdS-FeS с помощью различных технологий, так и на характеризацию их свойств [13] и поиски областей эффективного применения.

Один из наиболее интересных примеров использования наноконкомпозитов CdS-FeS приведен в работе [14] авторы которой показали, что включение наноконкомпозитов CdS-FeS в органическую биочувствительную матрицу на основе поли(о-)фенилендиаминов улучшило амперометрический отклик биосенсора, что позволило использовать разработанный материал для обнаружения бактерий кишечной палочки.

В зависимости от применяемых технологий авторам удавалось получать как твердые растворы $\text{Cd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$, так и наноконкомпозиты CdS-FeS [15], обладающие различными ферромагнитными, оптическими и фотоэлектрическими свойствами. Поскольку легирование Fe должно приводить к возникновению магнитных свойств, то эти

свойства, как правило, изучались в первую очередь [16]. Магнитные свойства, полученных нами РМП, также описаны в [13,17].

Изменению оптических свойств при создании РМП с использованием различных технологий также посвящено довольно много публикаций [18–22]. Так, например, в работе [18] было экспериментально показано, что легирование железом тонких пленок CdS методом ионной имплантации сокращает оптическую ширину запрещенной зоны с 2.39 до 2.17 eV с увеличением концентрации Fe в определенном диапазоне концентраций без появления вторичных фаз и преципитатов Fe, но существенно разупорядочивая кристаллическую решетку. Авторы работы [19] изготовили тонкие пленки CdS:Fe с различными концентрациями легирующих примесей (0, 0.1, 0.2 и 0.3 wt.%) на стеклянной подложке с помощью модифицированной техники мгновенного испарения. По результатам снятых спектров фотолюминесценции ими было установлено, что интенсивность фотолюминесценции пленки CdS:Fe увеличивается с увеличением концентрации железа. В рамках исследования, проведенного в работе [20], обсуждаются оптические свойства тонких пленок CdS, легированных Fe, изготовленных с помощью техники электронно-лучевого испарения, под действием гамма-облучения. Авторами показано, что образцы CdS:Fe с различной концентрацией легирующей примеси подвержены влиянию гамма-излучения, воздействие которого приводит к увеличению оптической ширины запрещенной зоны. В работе [21] исследователи предлагают использовать метод электроосаждения для получения поликристаллических тонких пленок CdS:Fe на подложке SnO₂. Авторы показали применимость этого метода для получения CdS:Fe, но отмечено, что пленки существенно разупорядочиваются и плотность дислокаций в материале возрастает в 1.5 раза даже при 2 at.% внедренного Fe. В работе [22] показано, что наноматериалы CdS:Fe можно эффективно использовать в качестве наполнителя для матрицы смеси полимеров. В работе описаны получение и оптические параметры смеси полимеров, с добавлением нанофазы CdS:Fe в количестве 1, 3, 5 и 10 mass%. По результатам измерений оптических параметров авторами установлено, что значение показателя преломления изучаемой смеси полимеров увеличилось с 1.05 до 1.19 при добавлении 10 % CdS:Fe, синтезированного на воздухе или до 1.2 при добавлении того же количества CdS:Fe, синтезированного в присутствии N₂. При этом интенсивность флуоресценции полимерной смеси увеличилась при добавлении только 3 % CdS:Fe, полученного на воздухе.

Несмотря на то что CdS весьма фоточувствительный материал в видимой области спектра, фотоэлектрическим характеристикам материала CdS:Fe практически не уделялось внимания. Тем не менее имеющиеся в этой области результаты свидетельствуют о перспективности их изучения. Так, в работе [23] тонкие пленки CdS, легированные Fe, синтезировали с помощью распылительного пиролиза, и, выполнив измерения сопротивле-

ния в темноте и при освещении, авторы показали, что легирующие примеси Fe с определенной концентрацией действуют как центры гашения фотопроводимости CdS, причем при большой доле фазы FeS, фоточувствительность материала в диапазоне длин волн 300–800 nm практически полностью исчезает. Поскольку при малых концентрациях легирующего Fe сохранялась фоточувствительность и повышалось быстродействие, авторы [23] предположили, что пленочные структуры CdS:Fe могут найти применение в оптических датчиках, требующих быстрого отклика и возврата в нормальное состояние при выключении освещения. При этом необходимо отметить, что авторы использовали составы только с большим процентным содержанием FeS (от 5 до 20 at.%), фиксировали гетерофазный состав пленок с помощью рентгеноструктурного анализа, но не обращали внимания на это при анализе фотоэлектрических характеристик.

Ранее нами было показано [24], что возможно получить РМП на основе CdS, используя для легирования Fe покрытия, полученные по технологии Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). Эта технология позволяет достаточно точно дозировать примесь [25] и создавать нановключения фазы FeS в матрице твердого раствора Cd_xFe_{1-x}S. Используя стандартную модель диффузии примеси из ограниченного источника, учитывая процессы преципитации FeS, протекающие благодаря ограниченной растворимости компонентов CdS и FeS, возможно оптимизировать фазовый состав материала CdS-FeS, при котором будут проявляться магнитные свойства и будет сохранена максимальная фоточувствительность в видимой области спектра.

Таким образом, в настоящей работе будет сделан акцент на моделировании фазового состава материала CdS-FeS, полученного с использованием технологии ЛБ, и изучение изменения фоточувствительности CdS при образовании наноструктурированного материала CdS-FeS.

1. Материалы, технологии и методы характеристики состава

1.1. Описание материалов и используемых технологий

В настоящей работе были получены и исследовались образцы монокристаллического CdS с железосодержащим покрытием на основе органической матрицы — покрытие представляло собой один или несколько монослоев арахината железа (ArchFe), полученных по технологии ЛБ и перенесенных на поверхность CdS по методу Ленгмюра-Шеффера. При движении подложки CdS сверху вниз образуются слои X-типа. При не сильно выраженной гидрофильности или гидрофобности подложки перенос слоя таким способом происходит с коэффициентом, близким к единице, т.е. площадь

подложки практически полностью покрывается переносимым слоем.

Для получения структурированных железом органических пленок была использована установка KSV-Nima LB Through Medium KN 2002 (KSV-Nima, Finland). В качестве источника Fe использовалась соль FeCl_3 (производство Sigma Aldrich, класс чистоты — химически чистый) с концентрацией в водном растворе 10^{-3} mol/l . Для получения монослоев арахидовая кислота (производство Sigma Aldrich) разводилась в хлороформе до концентрации 10^{-3} mol/l и вводилась в объеме $50 \mu\text{l}$ на поверхность водного раствора FeCl_3 с $\text{pH } 4.20 \pm 0.05$. Указанные концентрации, количество и pH раствора арахидовой кислоты и водного раствора FeCl_3 обеспечивали формирование плотноупакованного монослоя ArchFe на поверхности водной субфазы, как было ранее показано нами в [24]. Далее монослой сжимали со скоростью 25 mm/min до образования плотноупакованного слоя. Перенос железосодержащих монослоев на твердую подложку осуществлялся при поддержании заданного значения поверхностного давления. Значение поверхностного давления оценивалось на основе анализа π -А изотерм и составило 17 mN/m . Для увеличения поверхностной плотности Fe на поверхности CdS были получены несколько партий образцов с различным количеством монослоев в покрытии: 1, 5, 10, 25, 35, 45 и 50 монослоев ArchFe. Параметры монослоев ArchFe и покрытий, получаемых при их последовательном нанесении, были изучены и описаны нами в [24]. В частности, была определена площадь, приходящаяся на одну молекулу соли ArchFe в плотноупакованном состоянии, которая составила 0.32 nm^2 и показано отсутствие агрегатов Fe, присоединяемых к пленке, находящейся на поверхности водной субфазы. Площадь, приходящаяся на одну молекулу в монослое, — это параметр, который позволяет нам достаточно точно определить количество перенесенных на поверхность CdS атомов Fe и позволяет оценить „емкость“ ограниченного источника примеси (в нашем случае Fe), созданного по технологии ЛБ. Данное обстоятельство делает данную технологию уникальной для ситуаций, когда использование простых и не дорогих технологий позволяет с высокой точностью создать требуемый ограниченный источник примеси.

Далее полученные образцы CdS с покрытием из ArchFe подвергались отжигу на воздухе при температуре $(545 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 60 min. Во время отжига происходили окисление и разложение органики с образованием летучих соединений и диффузия атомов Fe вглубь CdS с образованием материала, условно обозначаемого CdS:Fe. Как известно, атомы Fe способны замещать атомы Cd, но FeS имеет ограниченную растворимость в CdS [26], поэтому наряду с парамагнитным твердым раствором $\text{Cd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ образуются ферромагнитные нановключения фаз FeS и Fe_2O_3 , что было показано нами в [13].

1.2. Исследования химического состава до и после модификации поверхности CdS органическим покрытием

Для характеристики химического состава полученных образцов, распределения отдельных химических элементов (таких как железо, кадмий, сера и кислород) по глубине образцов использовались методы сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа и вторично-ионной масс-спектрометрии.

Для определения содержания Fe в покрытии поверх CdS был проведен энергодисперсионный анализ (ЭДА) полученных структур с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU (производство фирмы Tescan), оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа AztecLive Advanced Ultim Max 40 (Oxford Instruments Analytical Ltd., Англия) и русифицированным программным обеспечением. Исследования до и после высокотемпературного отжига проводились сканированием не менее 3-х участков площадью по $217 \times 217 \mu\text{m}^2$ для каждого образца при ускоряющем напряжении первичных электронов 15 kV , что позволило получить достаточно высокое разрешение. Также ввиду малости ускоряющего напряжения можно говорить, что исследовался химический состав приповерхностного слоя полученной структуры. Типовые изображения морфологии поверхности, измеренные в режиме вторичных электронов, представлены на рис. 1. На рис. 1,а покрытие ArchFe состоит из 25 монослоев, полученных по ЛБ технологии. На рис. 1,б показана поверхность структуры CdS/ArchFe после отжига, т.е. после процессов испарения органической составляющей покрытия и диффузии Fe в подложку CdS. Полученный материал условно обозначен как CdS:Fe. Данные о химическом составе, полученные с помощью ЭДА, представлены в табл. 1, являются усредненными по всем исследуемым участкам и образцам с покрытием ArchFe, состоящего из 25 монослоев. В табл. 1 приведены средние значения X атомных процентов по отдельным химическим элементам на исследуемых участках и значения стандартного отклонения S , полученные при статистическом анализе, проведенном по каждому химическому элементу, из указанных в таблице.

Анализ данных скана на рис. 1,а показывает, что из-за малой толщины покрытия ArchFe первичные электроны достигают поверхности CdS, о чем свидетельствует большая и примерно равная доля атомов Cd и S, составляющих это химическое соединение. Также из табл. 1 следует, что значения стандартного отклонения, характеризующие усредненные составы до отжига, указывают на то, что атомы Fe равномерно распределились в покрытии по поверхности подложки CdS.

После отжига значительное увеличение доли кислорода обусловлено окислением поверхности в процессе отжига с образованием Fe_2O_3 и CdO. После отжига процент атомов Fe на поверхности значительно сокра-

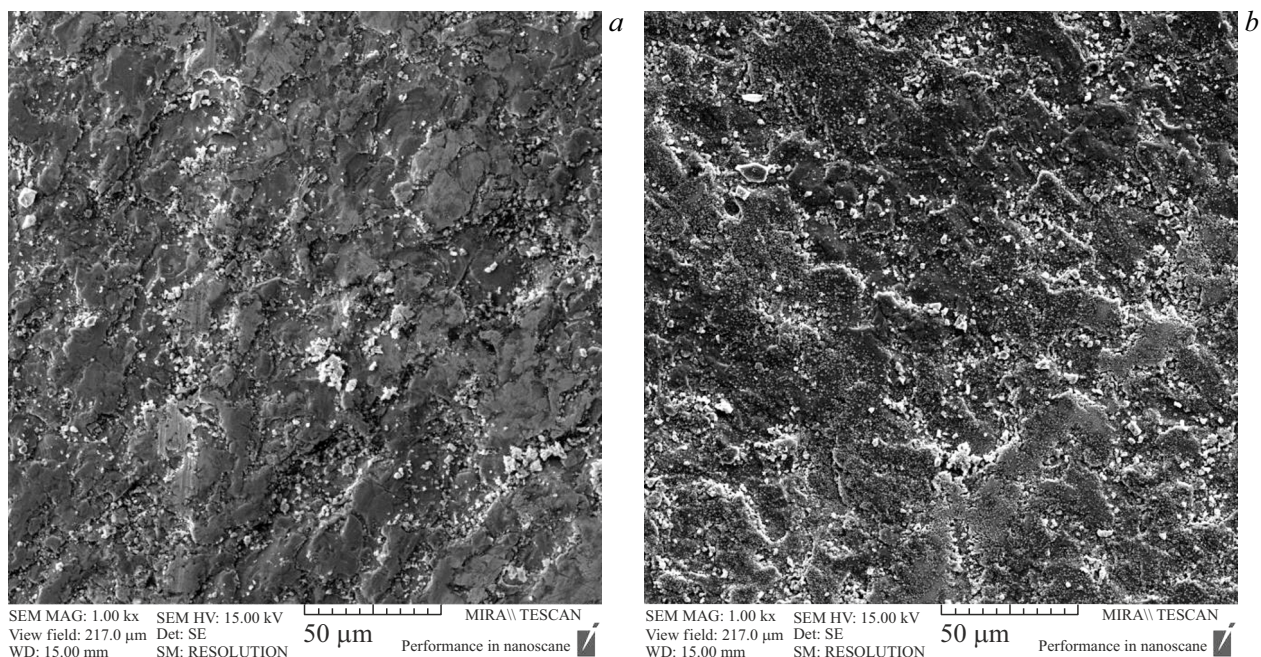


Рис. 1. СЭМ изображения поверхности образцов CdS/ArchFe (a) и CdS:Fe (b).

Таблица 1. Химический состав поверхности структуры CdS/ArchFe до и после высокотемпературного отжига

Параметры статистического распределения	O, at. %	S, at. %	Fe, at. %	Cd, at. %
X (до отжига)	25.51	37.05	4.41	33.03
S (до отжига)	4.51	1.27	0.31	3.59
X (после отжига)	42.09	18.59	0.55	38.77
S (после отжига)	2.93	3.04	0.12	0.11

тился (в 8 раз), но стандартное отклонение уменьшилось только 2.5 раза, что свидетельствует о большей неоднородности в распределении атомов Fe по сравнению с ситуацией до отжига. Это обстоятельство подтверждает выводы проведенных нами ранее [17] исследований морфологии поверхности CdS:Fe методами атомно-силовой микроскопии и фазового контраста, показавших возможную кластеризацию атомов Fe на поверхности CdS после отжига.

Значительное уменьшение доли атомов Fe на поверхности, в первую очередь, может указывать на диффузию атомов железа в объем CdS. Для изучения результатов диффузии Fe в CdS были проведены масс-спектрометрические исследования, для которых использовался масс-спектрометр Perkin-Elmer PHI 4300. Измерения проводились в динамическом режиме, который позволил исследовать распределение концентрации различных химических элементов по глубине образца. Для

измерений в качестве рабочего газа использовался аргон с энергией ускоренных ионов 4 keV при токе пучка 500 nA. Распыление мишени проводилось под углом 30°. На рис. 2 представлены профили распределения основных химических элементов в полученной структуре CdS:Fe после высокотемпературного отжига.

Глубина ямки травления, полученной в результате проведения масс-спектрометрических исследований, составила 0.9 μm. Из анализа зависимостей, показанных на рис. 2, следует, что концентрация атомов кислорода

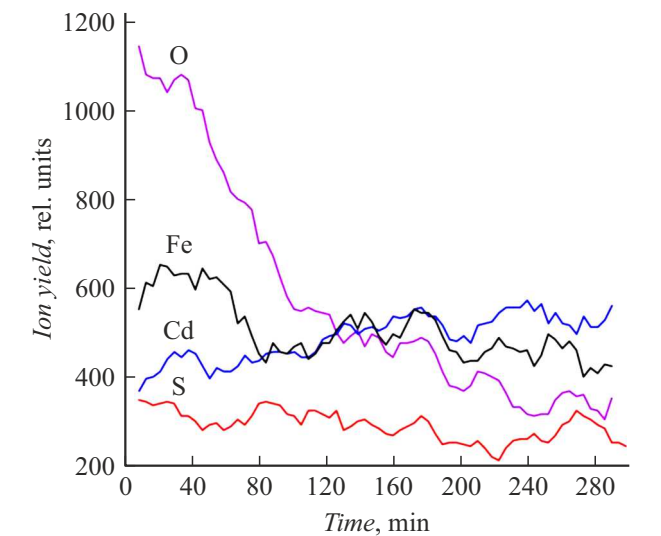


Рис. 2. Профили распределения химических элементов в образцах CdS:Fe после высокотемпературного отжига CdS, легированного железом.

достаточно резко убывает с глубиной травления, профиль серы практически не зависит от глубины травления, количество кадмия увеличивается при удалении от поверхности, с которой происходила диффузия железа, а количество регистрируемого железа, соответственно, уменьшается. Это связано с вытеснением атомов Cd из узлов кристаллической решетки и образованием FeS. При этом весь профиль Fe нельзя аппроксимировать экспоненциальной функцией (что могло соответствовать образованию твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$, поскольку процессы диффузии Fe в CdS конкурируют с процессами преципитации и образованием FeS при достаточно больших концентрациях Fe, которые имеют место на небольших расстояниях от поверхности). Исходя из глубины ямки травления и принимая скорость ионного травления не изменяющейся с глубиной, можно оценить глубину, на которой процессы преципитации с образованием FeS и процессы окисления с образованием Fe_2O_3 происходили особенно активно. Эта глубина составила после отжига, длившегося 60 min, не более $0.3 \mu\text{m}$. Несмотря на субмикронные размеры слоя гетерофазного материала, образованного в результате диффузии и преципитации атомов Fe, можно говорить о возможных значительных изменениях фотоэлектрических характеристик полученного материала CdS:Fe в целом, поскольку поглощение белого света и соответствующее ослабление светового потока, падающего на пластину CdS происходит при прохождении субмикронных толщин CdS.

Так, в работе [27] было показано, что добавление узкозонного материала в широкозонную фотопроводящую матрицу приводит к уменьшению фотоутомляемости CdS и даже к возникновению отрицательной фотоутомляемости, т.е. к постепенному росту фототока при длительном освещении полупроводника светом постоянной интенсивности. Модель этого эффекта основывается на образовании потенциального рельефа в гетерофазном полупроводнике, и изменении этого рельефа при освещении, способствующего „стеканию“ дефектов в узкозонные включения (в данном случае в FeS). Как было показано нами ранее на примере гетерофазного материала CdS-PbS [25], для эффективного геттерирования дефектов при длительном облучении достаточно создать наноразмерные „стоки“ в ограниченном объеме образца, в котором происходит активное поглощение падающего света. Однако стоки имеют конечную „емкость“, т.е. могут захватить ограниченное число дефектов. При этом рост доли узкозонных включений PbS в CdS приводил к снижению фотократности, поэтому по аналогии с материалом CdS-PbS существует технологическая задача нахождения оптимального сочетания доли узкозонных включений FeS, образующихся в результате модификации поверхности и отжига структуры CdS/ArchFe. Поэтому задача моделирования процессов преципитации FeS с CdS с учетом ограниченной растворимости компонентов становится важным этапом планирования эксперимента для создания гетерофазного материала, проявляющего высокую фоточувствительность и облада-

ющего всеми преимуществами, связанными с наличием наноразмерных преципитатов.

2. Моделирование процессов преципитации FeS в CdS с учетом ограниченной растворимости компонентов и параметров ограниченного источника примеси

Для описания процессов роста преципитатов FeS по объему широкозонной матрицы CdS воспользуемся теорией преципитации точечных дефектов в кристаллах, описанной в работе [28]. В нашем случае диффузия железа происходит из наноразмерного покрытия арахината железа и этот слой можно считать ограниченным источником примеси с отражающей границей, как и в случае легирования CdS из монослойного покрытия арахината свинца [29]. Так как компоненты ограниченно растворимы, то во время отжига в образцах идут параллельно процессы диффузии и образования преципитатов, которые начинают расти, как только на определенной глубине концентрация атомов Fe превышает предельно допустимую. Для описания процесса кинетики роста преципитатов в соответствии с [28] используем уравнение (1), поскольку число частиц, участвующих в преципитации значительно меньше, чем общее число частиц, и можно пренебречь влиянием преципитации на процесс диффузии:

$$\frac{dN(x, t)}{dt} = -kN_C^{1-\alpha}(N(x, t) - N_E)(N_0(x, t) + mN_C - N(x, t))^\alpha, \quad (1)$$

где N_C — концентрация центров зарождения преципитатов, $N(x, t)$ — концентрация примеси на глубине x от поверхности после диффузии атомов Fe в течение времени отжига t , N_E — равновесная концентрация свободных атомов железа в кристаллической решетке CdS, $N_0(x, t)$ — начальная концентрация свободных атомов Fe, m — первоначальное число частиц в центре зарождения ($m \gg 10$), k — кинетический коэффициент, α — параметр, который определяется из геометрии кластера, в нашем случае равен 0.33, если принять, что преципитаты имеют сферическую форму.

Равновесная концентрация свободных атомов железа N_E определялась, исходя из предельной растворимости железа в CdS (9%), как доля от количества собственных атомов и составила $1.8 \cdot 10^{17} \mu\text{m}^{-1}$. Центрами зарождения преципитатов в нашей модели являются междоузельные атомы Cd. Для определения концентрации центров зарождения N_C был проведен анализ стехиометричности монокристалла CdS и определена доля избыточных атомов Cd, находящихся в междоузлиях решетки CdS, которая составила 1.06%. Таким образом, расчетное значение N_C составило $6 \cdot 10^{12} \mu\text{m}^{-1}$. Функция

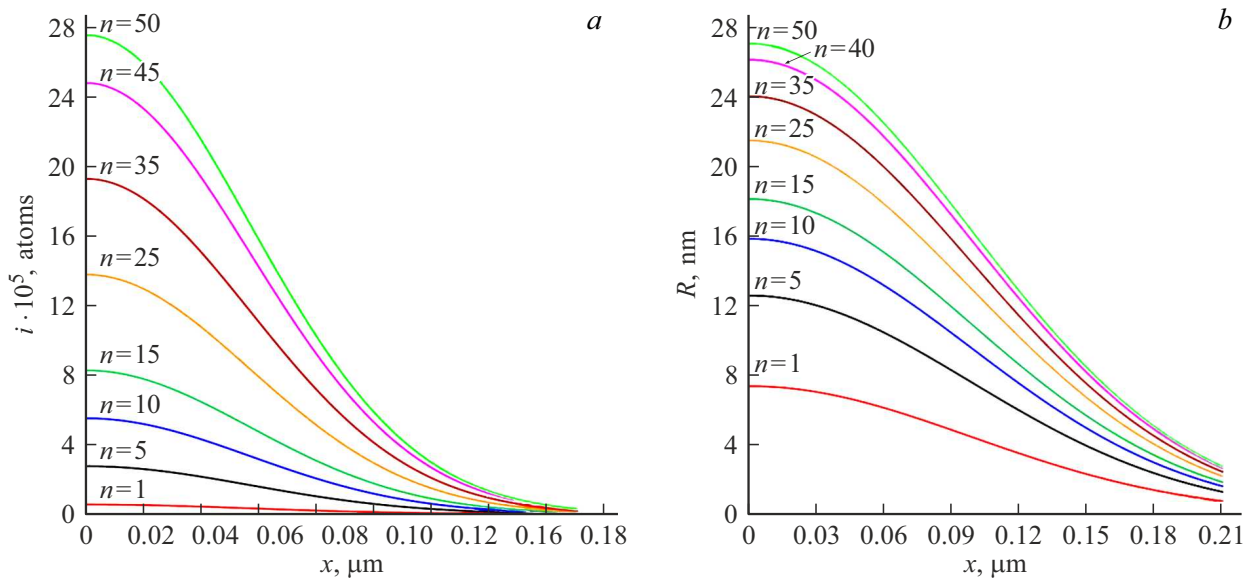


Рис. 3. Расчетные зависимости (а) среднего числа молекул i в преципитатах FeS и (б) среднего радиуса R преципитатов FeS от глубины их залегания x после отжига при разном количестве n монослоев ArchFe в исходном нанесенном покрытии.

$N(x, t)$ определяется решением уравнения диффузии в виде функции Гаусса (2):

$$N(x, t) = \frac{nN_s}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (2)$$

где N_s — поверхностная концентрация атомов Fe на поверхности CdS до отжига, D — коэффициент диффузии атомов Fe в CdS, значение которого ($D = 0.16 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$) было рассчитано путем аппроксимации профиля распределения Fe в образце CdS:Fe (рис. 2) уравнением (2) с учетом времени диффузии t и числа монослоев n арахината железа. Экспериментальное время отжига, соответствующее времени диффузии t , составляло 3600 s.

Величина N_s рассчитывалась с учетом площади, приходящейся на одну молекулу арахината железа, полученной на основании изотерм сжатия монослоев. Средняя площадь, приходящаяся на одну молекулу, составила 0.32 nm^2 , что приводит к значению $N_s = 3.125 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Количество монослоев n ArchFe влияет на параметры получаемого покрытия. Изменяя n , можно регулировать размер преципитатов FeS и контролировать глубину их образования. В наших расчетах число монослоев n было выбрано от 1 до 50, что позволило определить оптимальное соотношение между количеством монослоев и размером полученных включений FeS.

Кинетический коэффициент для подстановки в уравнение (1) можно определить по формуле (3), считая, что лимитирующим фактором для преципитации является скорость диффузии атомов [28]:

$$k = 4\pi Db, \quad (3)$$

где b — величина порядка расстояния между частицами в преципитате, которая определяется исходя из параметров решетки FeS.

Совместно, решая уравнения (1) и (2) методом Рунге-Кутты 4-го порядка, были численно найдены значения функции среднего количества частиц в преципитате от глубины (удаленности от поверхности) и времени высокотемпературной обработки $\langle i(x, t) \rangle$, а также средний радиус преципитата R по формулам (4) и (5):

$$\langle i(x, t) \rangle = \frac{1}{N_C} \int_0^t \frac{\partial N(x, t)}{\partial t} dt, \quad (4)$$

$$R(t) = \left(\frac{3V_0 \langle i(t) \rangle}{4\pi} \right)^{1/3}, \quad (5)$$

где V_0 — объем одной молекулы FeS преципитата, который определяется по формуле (6):

$$V_0 = \frac{M}{N_A \cdot \rho}, \quad (6)$$

где $\rho = 4.84 \text{ g/cm}^3$ — плотность FeS; $M = 87.91 \text{ g/mol}$ — молярная масса для FeS; N_A — число Авогадро.

Для разного количества монослоев расчетные зависимости среднего числа частиц в преципитате (а) и его радиуса (б) от глубины его залегания представлены на рис. 3.

Анализ зависимостей на рис. 3 показал, что преципитаты при указанном режиме отжига образуются даже при использовании в качестве источника примеси монослойного покрытия ArchFe, но радиус образующихся преципитатов при этом существенен только на

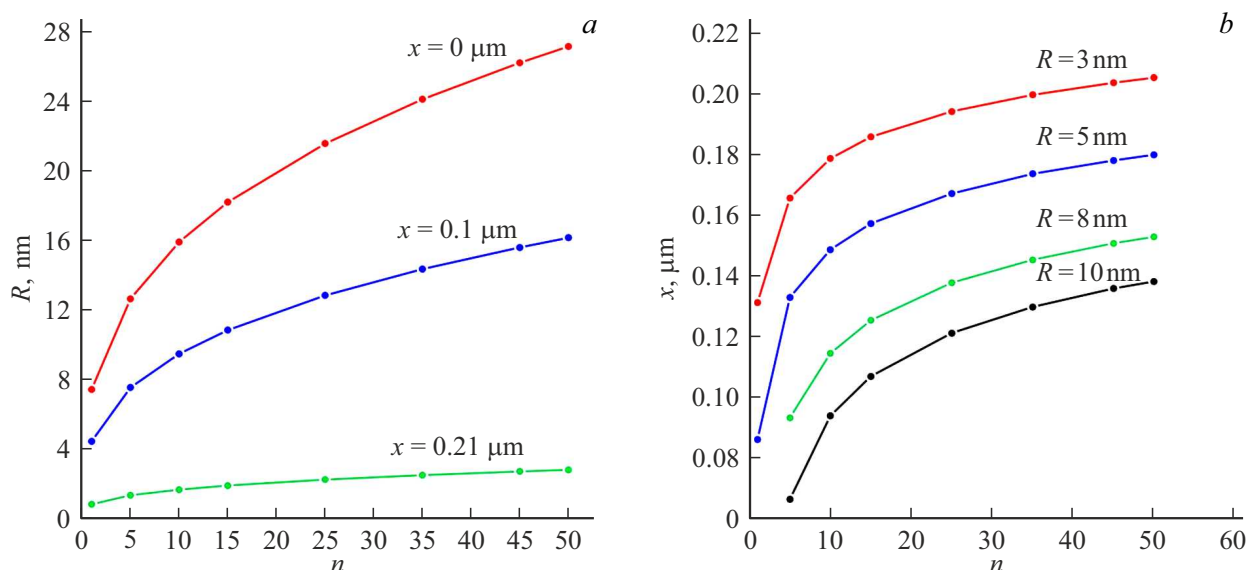


Рис. 4. *a* — величина среднего радиуса преципитата в отожженной структуре на поверхности образца ($x = 0 \mu\text{m}$) и в глубине образца на расстояниях 0.1 и $0.21 \mu\text{m}$ от поверхности; *b* — расстояния от поверхности образца, на котором регистрируются преципитаты со средними радиусами $R \geq 3 \text{ nm}$, $R \geq 5 \text{ nm}$, $R \geq 8 \text{ nm}$ и $R \geq 10 \text{ nm}$ в зависимости от количества монослоев n в исходном (до отжига) покрытии ArchFe.

поверхности CdS ($x = 0$). Увеличение количества монослоев n в покрытии практически линейно увеличивает среднее число молекул в преципитатах на поверхности CdS, но число n очень слабо влияет на толщину слоя, в котором проходит преципитация и образование гетерофазного материала. Это объясняется тем, что лимитирующим процессом в монокристаллическом CdS является диффузия атомов Fe в CdS, определяемая режимом отжига и кристаллическим строением CdS. Тем не менее, используя многослойное покрытие ArchFe, можно увеличить средний радиус преципитата FeS на глубине, превышающей $0.2 \mu\text{m}$, более чем в 2 раза. Для количественного анализа и визуализации изменений, происходящих с преципитатами при изменении количества монослоев в покрытии, проанализируем зависимости, показанные на рис. 4. Максимальное количество монослоев, использованное в расчетах и эксперименте $n = 50$, при котором средний радиус преципитата FeS на поверхности ($x = 0$) CdS достигает 28 nm (рис. 4, *a*), а при использовании монослойного источника железа размер преципитата на поверхности уменьшается в 4 раза. Скорость преципитации на поверхности существенно возрастает при использовании многослойных покрытий ArchFe, но в глубине образца процесс преципитации лимитируется процессами диффузии, что приводит к росту среднего радиуса преципитата на глубине всего в 2 раза.

На рис. 4, *b* приведен анализ максимальных расстояний x от поверхности, на которых еще будут регистрироваться преципитаты со средним размером, превышающим установленное критическое значение (3, 5,

8 и 10 nm), в зависимости от многослойности покрытия ArchFe.

Критический размер преципитата выбирался из ранее проведенных экспериментов [25], показавших что особенности гетерофазного фоточувствительного образца типа CdS начинают проявляться, если средний размер узкозонных преципитатов не менее 3 nm регистрируется в слое толщиной, соответствующей активному поглощению падающего света. Там же было показано, что чем больше средний размер преципитатов, тем значительнее величина эффектов, связанных с гетерофазным строением. При этом зависимость нелинейная и на ней имеется некоторое насыщение. В случае образования не только на поверхности, но и в глубине крупных преципитатов с размером более 10 nm , фоточувствительность CdS может существенно падать из-за разупорядочения кристаллической структуры CdS. Поскольку указанные в [25] исследования проводились на материале с другим типом узкозонных включений (PbS), то для анализа зависимостей, приведенных в этой статье, были взяты также промежуточные значения критических радиусов преципитатов (5 и 8 nm). Из рис. 4, *b* следует, что при монослойном покрытии ArchFe преципитаты FeS до $8\text{--}10 \text{ nm}$ не образуются вовсе, и минимальный необходимый размер преципитата, равный 3 nm , можно зарегистрировать только до глубины $0.14 \mu\text{m}$. Оптимальным количеством монослоев в покрытии, исходя из рис. 4, *b*, следует принять число $n = 25\text{--}35$ монослоев в покрытии, которые обеспечивают образование преципитатов с радиусом, превышающим 3 nm , но при этом доля преципитатов, достигших 10 nm невелика.

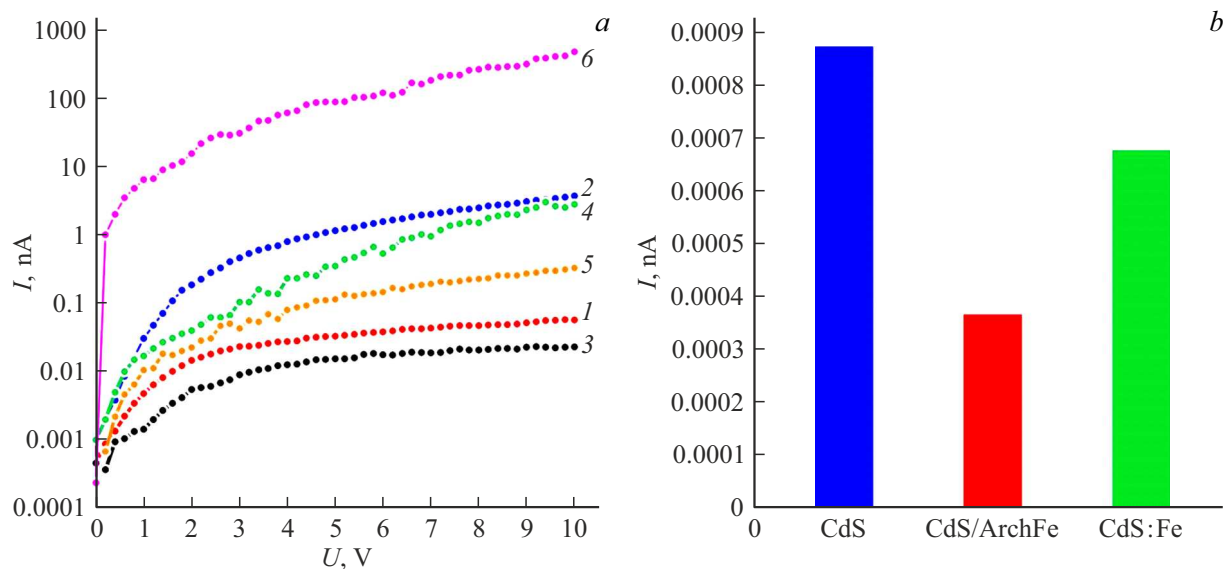


Рис. 5. *a* — ВАХ образцов CdS (кривые 1, 2), CdS/ArchFe (кривые 3, 4) и CdS:Fe (кривые 5, 6), измеренные в темноте (1, 3, 5) и при освещении (2, 4, 6); *b* — значения темновых токов I_{dark} , измеренные при напряжении 0.2 V на образцах CdS, CdS/ArchFe и CdS: Fe.

3. Исследование влияния нановключений FeS на фотоэлектрические характеристики CdS:Fe

Измерения вольт-амперных зависимостей проводились на зондовой станции PM-5 Cascade Microtech при помощи анализатора Agilent B1500A. Наличие зондовой станции позволило без нанесения металлических контактных площадок на поверхность гибридных структур проводить измерения с прецизионной точностью: расстояние на поверхности исследуемых образцов (исходная не модифицированная пластина CdS, гибридная структура CdS/ArchFe со слоем ArchFe, состоящего из 25 монослоев, и образец CdS:Fe, полученный в результате отжига) между зондовыми контактами поддерживалось постоянным и равным 0.8 mm. Для освещения образцов во время измерений использовалась галогенная лампа Motic MLK-150C, обеспечивающая интенсивность освещения в плоскости поверхности образца 20 000 lx. Направление светового потока было перпендикулярно линиям электрического поля в исследуемых структурах в процессе измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ), т. е. был реализован режим поперечной фотопроводимости.

На рис. 5, *a* показаны ВАХ, измеренные при освещении и в темноте. Из-за значительной фоточувствительности образцов и значений токов, изменяющихся на порядки величины при модификации состава CdS и освещении, использован полулогарифмический масштаб. Отдельно на рис. 5, *b* приведено сравнение темновых токов в CdS, после модификации поверхности покрытием ArchFe и после отжига гибридной структуры.

Таблица 2. Значения параметра k — отношения фототока при освещенности 20 000 lx к величине темнового тока при фиксированных значениях напряжения U для каждой из исследуемых структур

Напряжение		Значения k	
U , V	CdS	CdS/ArchFe	CdS:Fe
3	20	12	720
10	60	122	1460

Из диаграммы на рис. 5, *b* следует, что темновой ток уменьшился в 2 раза при нанесении органического покрытия, после отжига незначительно возрос по сравнению с током в гибридной структуре CdS/ArchFe, но остался меньше темнового тока в немодифицированном CdS примерно на 23 %. Низкие темновые токи при прочих равных условиях благоприятно отражаются на фоточувствительности материала. Но, как следует из рис. 5, *a*, фототоки в модифицированном образце, условно обозначенном как CdS:Fe, также существенно выросли (кривая 6 на рис. 5, *a*).

Таким образом, можно говорить об увеличении интегральной фоточувствительности гетерофазного материала CdS-FeS по сравнению с „чистым“ CdS. Для количественной оценки изменения фоточувствительности рассчитаем параметр k , значения которого определяются как отношения фототока при фиксированных значениях интенсивности облучения и приложенном напряжении к величине темнового тока (табл. 2) для каждого из образцов.

Как следует из табл. 2, изменение значений k неодинаково при разных значениях U , что связано с нелинейностью ВАХ, различной их крутизной при малых U и наличием области насыщения токов. Кратность k изменения тока при освещении увеличилась для гетерофазного материала CdS:Fe по сравнению с „чистым“ CdS в 20–40 раз. Для гибридной структуры CdS/ArchFe, которая в нашем исследовании является промежуточным этапом для получения гетерофазного материала CdS:Fe, прирост/убыль фоточувствительности меняются в зависимости от величины приложенного напряжения — органическое покрытие при малых напряжениях ограничивает ток в структуре и его изменения под действием освещения, а при достаточно больших значениях U под действием освещения возможно туннелирование неравновесных электронов проводимости через наноразмерное органическое покрытие, что увеличивает фототок. За счет низкого темнового тока в этом случае значение k незначительно (в 2 раза) растет.

Эффект увеличения кратности изменения тока при освещении в гетерофазных материалах и структурах может быть обусловлен различными механизмами, и наблюдался ранее как для органических [30], так и для неорганических [31] и гибридных материалов. Так, например, подобный эффект был ранее замечен на гетерофазных материалах CdS-PbS [27] и объяснялся снижением скорости рекомбинации неравновесных носителей заряда за счет оттока радиационных и технологических дефектов в наноразмерные включения PbS. В данном случае изменение характера ВАХ образца CdS при освещении после легирования его железом можно рассматривать как косвенное подтверждение ранее установленного факта образования нановключений FeS [17].

Заключение

Таким образом, была показана перспективность технологии ЛБ для формирования гетерофазной структуры CdS-FeS, применение которой позволило создать материал с расширенным диапазоном свойств, и не только сохранить, но и в десятки раз увеличить фоточувствительность материала.

Особенностью технологии ЛБ является возможность достаточно простой оценки поверхностной концентрации атомов металла, перенесенного на поверхность полупроводниковой подложки. Варьирование числа нанесенных монослоев позволило менять параметры ограниченного источника железа в необходимых пределах, обеспечивая формирование на заданной глубине нановключений ферромагнитной фазы заданного размера. Прогнозирование размеров фазы FeS и ее распределения по глубине было осуществлено посредством моделирования одновременного протекающих процессов диффузии Fe, образования и преципитации FeS.

Исследование фоточувствительности CdS при образовании наноструктурированного материала CdS-FeS по-

казало существенный рост фототоков и уменьшение темновых токов, что привело к росту фоточувствительности в 20–40 раз. Наблюдаемый эффект укладывается в рамки теории, описывающей электронные процессы в гетерофазных полупроводниках под действием облучения [31]. Поскольку в нашем исследовании наблюдаемый эффект возникает только после образования наноразмерных преципитатов в однородном до этого материале, то логично связать его с одной из разновидностей фотохимических реакций — выходом подвижных доноров (в данном случае ионов Cd) из наноразмерных фаз твердых растворов на основе FeS в результате снижения межфазных потенциальных барьеров при освещении. Как указывали авторы [32], этот тип фотохимических реакций приводит, как правило, к очувствлению „основного“ полупроводника (в нашем случае CdS). Кроме того, в темноте узкозонные включения FeS служат геттерами подвижных дефектов и электронных возбуждений [31], что увеличивает темновое сопротивление материала и также способствует увеличению кратности изменения сопротивления полупроводника при его освещении.

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] J. Cibert, D. Scalbert. *Spin Phys. Semicond.*, **157**, 389 (2008). DOI: 10.1007/978-3-540-78820-1_13
- [2] W. Zaleszczyk, E. Janik, A. Presz, P. Dłuzewski, S. Kret, W. Szuszkiewicz, J.F. Morhange, E. Dynowska, H. Kirmse, W. Neumann, A. Petrouchik, L.T. Baczewski, G. Karczewski, T. Wojtowicz. *Nano Lett.*, **8** (11), 4061 (2008). DOI: 10.1021/nl802449g
- [3] F. Matsukura, H. Ohno. *Nanomagnetism and Spintronics*, ed. Teruya Shinjo (Elsevier, Nanomagnetism and Spintronics, **277**, 2009), DOI: 10.1016/B978-0-444-53114-8.00007-8
- [4] W. Dobrowolski, J. Kossut, T. Story. *Handbook Magn. Mater.*, **15**, 289 (2003). DOI: 10.1016/S1567-2719(03)15003-2
- [5] A. Bukhtiar, B. Zou. *Mater. Adv.*, **5** (17), 6739 (2024). DOI: 10.1039/D4MA00523F
- [6] D. Li, X. Zhang, W. He, Y. Peng, G. Xiang. *Sci. China Mater.*, **67**, 279 (2024). DOI: 10.1007/s40843-023-2657-2
- [7] J. Li, X. Zhang, J. Lu, W. He, Y. Nie, Y. Peng, G. Xiang. *Nanoscale*, **15** (5), 2206 (2023). DOI: 10.1039/D2NR05244J
- [8] Y. Fan. *J. Phys.: Conf. Series*, **2608**, 012046 (2023). DOI: 10.1088/1742-6596/2608/1/012046
- [9] R. Khan, I. Shigidi, S. Al Otaibi, K. Althubeiti, S.S. Abdullaev, N. Rahman, M. Sohail, A. Khan, S. Iqbal, T. Del Rosso, Q. Zaman, A. Khan. *RSC Adv.*, **12** (55), 36126 (2022). DOI: 10.1039/D2RA06637H

- [10] F. Pan, C. Song, X.J. Liu, Y.C. Yang, F. Zeng. *Mater. Sci. Eng.: R: Reports*, **62** (1), 1 (2008). DOI: 10.1016/j.mser.2008.04.002
- [11] B. Sharma, R. Lalwani, R. Das. *Optik*, **281**, 170831 (2023). DOI: 10.1016/j.ijleo.2023.170831
- [12] P. Li, C. Zhang, J. Lian, S. Gao, X. Wang. *Solid State Commun.*, **151** (22), 1712 (2011). DOI: 10.1016/j.ssc.2011.07.042
- [13] S.V. Stetsyura, P.G. Kharitonova. *St. Petersburg State Polytechnical Univer. J. Phys. Mathem.*, **16** (1.2), 236 (2023). DOI: 10.18721/JPM.161.236
- [14] L.A. Hernández, F. Martín, E. Berrios, G. Riveros, D.M. González, E. González, S. Lizama, F. Hernández. *Arabian J. Chem.*, **13** (12), 8758 (2020). DOI: 10.1016/j.arabjc.2020.10.006
- [15] Y. Li, S. Chen, K. Zhang, S. Gu, J. Cao, Y. Xia, C. Yang, W. Sun, Z. Zhou. *New J. Chem.*, **44** (34), 1144 (2020). DOI: 10.1039/D0NJ01424A
- [16] K. Kaur, G.S. Lotey, N.K. Verma. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **25** (6), 2605 (2014). DOI: 10.1007/s10854-014-1918-y
- [17] С.В. Стецюра, П.Г. Харитоновна, И.В. Маляр. *Прикладная физика*, **5**, 66 (2020). [S.V. Stetsyura, P.G. Kharitonova, I.V. Malyar. *Appl. Phys.*, **5**, 66 (2020).]
- [18] S. Chandramohan, A. Kanjilal, S.N. Sarangi, S. Majumder, R. Sathyamoorthy, T. Som. *Appl. Phys. A*, **99** (4), 837 (2010). DOI: 10.1007/s00339-010-5598-z
- [19] H.R. Dizaji, M. Ghasemian, M.H. Ehsani. *Surf. Rev. Lett.*, **19** (2), 1250012 (2012). DOI: 10.1142/S0218625X12500126
- [20] J.H. Al-Zahrani, M. El-Hagary, A. El-Taher. *Mater. Sci. Semicond. Processing*, **39**, 74 (2015). DOI: 10.1016/j.mssp.2015.04.042
- [21] B. Lohitha, S. Thanikaikarasan, S. Roji Marjorie. *Mater. Today: Proceedings*, **33** (7), 3068 (2020). DOI: 10.1016/j.matpr.2020.03.513
- [22] Z.K. Heiba, A.M. El-naggar, M.B. Mohamed, A.M. Kamal, M.M. Osman, A.A. Albassam, G. Lakshminarayana. *Optical Mater.*, **122**, 111788 (2021). DOI: 10.1016/j.optmat.2021.111788
- [23] N. Badera, B. Godbole, S.B. Srivastava, P.N. Vishwakarma, L.S. Sharath Chandra, D. Jain, M. Gangrade, T. Shripathi, V.G. Sathe, V. Ganesan. *Appl. Surf. Sci.*, **254** (21), 7042 (2008). DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.05.218
- [24] S.V. Stetsyura, P.G. Kharitonova, E.G. Glukhovskoy. *St. Petersburg State Polytechnical Univer. J. Phys. Mathemat.*, **15** (3.3), 250 (2022). DOI: 10.18721/JPM.153.349
- [25] С.В. Стецюра, Е.Г. Глуховской, А.В. Козловский, И.В. Маляр. *ЖТФ*, **85** (5), 116 (2015). [S.V. Stetsyura, E.G. Glukhovskoy, A.V. Kozlowski, I.V. Malyar. *Tech. Phys.*, **60** (5), 746 (2015). DOI: 10.1134/S1063784215050266]
- [26] A. Mycielski. *J. Appl. Phys.*, **63** (8), 3279 (1988). DOI: 10.1063/1.340813
- [27] А.Г. Роках. *Письма в ЖТФ*, **10** (13), 820 (1984).
- [28] С.В. Булярский, В.В. Светухин, О.В. Приходько. *ФТП*, **33** (11), 1281 (1999). [S.V. Bulyarskii, V.V. Svetukhin, O.V. Prikhod'ko. *Semiconductors*, **33** (11), 1157 (1999). DOI: 10.1134/1.1187839]
- [29] С.В. Стецюра, И.В. Маляр, А.А. Сердобинцев, С.А. Климова. *ФТП*, **43** (8), 1102 (2009). [S.V. Stetsyura, I.V. Malyar, A.A. Serdobintsev, S.A. Klimova. *Semiconductors*, **43** (8), 1064 (2009). DOI: 10.1134/S1063782609080193]
- [30] С.Г. Юдин, В.В. Боднарчук, В.В. Лазарев, А.И. Смирнова, С.В. Яблонский. *Жидкие кристаллы и их практическое использование*, **19** (4), 50 (2019). DOI: 10.18083/LCAppl.2019.4.50 [S.G. Yudin, V.V. Bodnarchuk, V.V. Lazarev, A.I. Smirnova, S.V. Yablonskii. *Liquid Crystals and their Application*, **19** (4), 50 (2019). DOI: 10.18083/LCAppl.2019.4.50]
- [31] А.Г. Роках, С.В. Стецюра. *Неорганические материалы*, **33** (2), 198 (1997). [A.G. Rokakh, S.V. Stetsyura. *Inorganic Mater.*, **33** (2), 153 (1997).]
- [32] М.К. Шейнкман, Н.Е. Корсунская. *Фотохимические реакции в полупроводниках типа А2В6*. В кн. *Физика соединений А2В6*, под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкмана (Наука, М., 1986)