

## Модификация поверхности CdS при нанесении и отжиге структурированного металлом органического покрытия

© С.В. Стецюра<sup>1</sup>, П.Г. Харитонов<sup>1</sup>, А.В. Козловский<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: haritonovapg@gmail.com

Поступила в Редакцию 5 мая 2025 г.

В окончательной редакции 18 июня 2025 г.

Принята к публикации 22 июня 2025 г.

Для изучения модификации поверхности пластины сульфида кадмия при нанесении и отжиге покрытия из арахината железа были проведены исследования методом атомно-силовой микроскопии в режиме амплитудной модуляции сигнала с получением изображений как рельефа поверхности, так и распределений сигналов рассогласования цепи обратной связи и фазового контраста. Показано, что совместное применение колебательных методик атомно-силовой микроскопии позволило охарактеризовать все этапы создания разбавленного полумагнитного полупроводникового материала CdS:Fe, и выявить новые особенности исследуемых поверхностей путем анализа статистических параметров, полученных со сканов атомно-силовой микроскопии.

**Ключевые слова:** атомно-силовая микроскопия, сульфид кадмия, арахинат железа, модификация поверхности.

DOI: 10.61011/FTP.2025.04.61249.8036

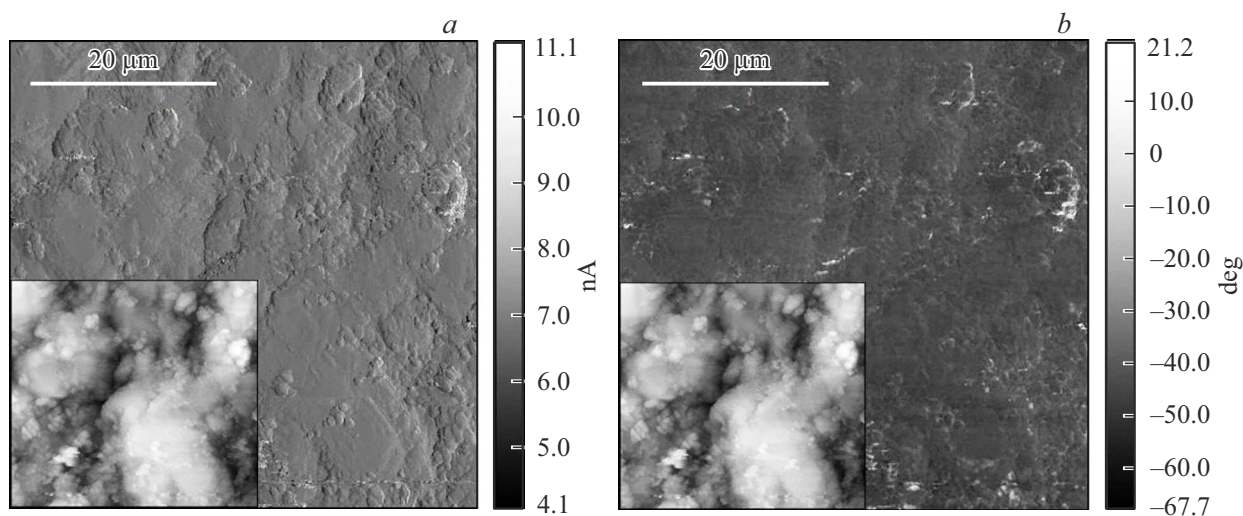
### 1. Введение

Одним из трендов современных прикладных исследований является создание многокомпонентных материалов, обладающих расширенными функциональными возможностями. Модифицируя ранее известные материалы, создавая гетерофазные и гибридные структуры на их основе, можно не только изменять их базовые свойства, но и создавать материалы и структуры, управляемые сразу набором нескольких внешних воздействий [1,2]. В данном аспекте перспективным является сульфид кадмия (CdS), известный своей высокой фоточувствительностью, легирование которого различными атомами позволяет получать структуры с расширенным диапазоном возможностей [3–5]. В результате наших исследований [6,7] была показана возможность создания гетерофазных магниточувствительных структур с помощью внедрения атомов Fe в CdS в количествах, превышающих предел растворимости этих компонентов.

В отличие от других подобных методик [8–10] разработанная нами технология создания фоточувствительного материала CdS с нановключениями фазы FeS включает этапы создания гибридной структуры, а именно ультратонкого органического покрытия арахината железа (ArchFe) на поверхности монокристаллической пластины или поликристаллической пленки CdS и последующего длительного отжига на воздухе полученной структуры CdS/ArchFe для прохождения процессов диффузии атомов Fe, образования и роста преципитатов FeS и др. [11]. Технологические режимы и условия получения пленок ArchFe описаны нами в работе [11].

Перенос монослоя с поверхности водной субфазы, содержащей FeCl<sub>3</sub> в концентрации 10<sup>−3</sup> моль/л, на подложку осуществлялся по методу Ленгмюра–Шеффера. На основании экспериментов, в которых варьировались последовательно все значимые технологические параметры, pH раствора был выбран 4.2 ± 0.05, поскольку он обеспечивал формирование пленки органической соли ArchFe без образования полиядерных гидрокомплексов и крупных кластеров Fe [11]. При указанных условиях получения монослоев ArchFe поверхностная плотность атомов Fe в перенесенном на твердую подложку монослое ArchFe достигала  $N_s = 3.125 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , количество переносимых монослоев было доведено до 25 для увеличения удельной концентрации атомов Fe в органическом покрытии.

После отжига гибридной структуры CdS/ArchFe химический, фазовый составы и топология поверхности меняются, поскольку атомы Fe диффундируют из органического слоя ArchFe в пленку CdS и образуют твердый раствор Cd<sub>x</sub>Fe<sub>1−x</sub>S, органическая составляющая испаряется, поскольку температуры отжига превышают температуру сублимации арахиновой кислоты. Из-за ограниченной растворимости Fe и FeS в CdS конкурировали несколько процессов — преципитации новых фаз, диффузии Fe и окисления поверхности, что приводит к образованию нескольких видов фаз, неравномерно расположенных на поверхности. Полученные материалы не только имеют гетерофазную наноструктуру, но и новые интересные характеристики — например, наряду с повышением фоточувствительности в видимой области спектра [12], наблюдаются магнитные свойства в области значений, ти-



**Рис. 1.** АСМ-изображения поверхности „чистого“ CdS при использовании методов регистрации: *a* — сигнала рассогласования цепи обратной связи; *b* — фазового сдвига. На вставках — базовое АСМ-изображение, полученное в полуконтактном режиме сканирования рельефа поверхности.

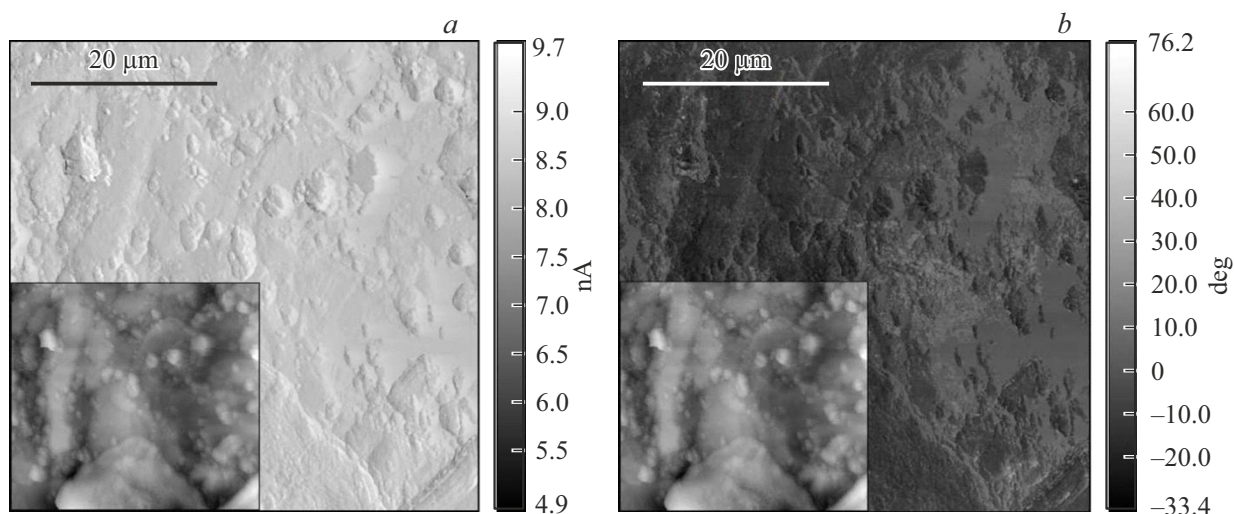
пичных для разбавленных магнитных полупроводниковых материалов [13]. В результате исследований методами энергодисперсионного анализа, оже-спектроскопии, вторично-ионной масс-спектрометрии были зарегистрированы твердый раствор  $\text{Cd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ , образованный при диффузии и растворении Fe в CdS, а также наноразмерные фазы FeS и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , благодаря которым материал проявлял свойства полумагнитного полупроводника, т. е. материала, сочетающего в себе свойства обычных и магнитных полупроводников [6]. Полученный гетерофазный материал будем для краткости обозначать CdS-FeS, указывая только преобладающие и наиболее значимые фазы.

Многочисленные эксперименты показали, что качество и воспроизводимость данной технологии во многом зависят от равномерности распределения и однородности органического покрытия ArchFe, возможных процессов самоорганизации молекул ArchFe и кластеризации Fe на поверхности CdS в процессе отжига. В данной работе представлены результаты исследования и совместного анализа атомно-силовой микроскопии (АСМ)-сканов поверхностей, включающие изображения „чистого“ CdS (рис. 1), гибридной структуры CdS/ArchFe сразу после нанесения органического покрытия (рис. 2) и гетерофазного материала CdS-FeS после отжига на воздухе указанной структуры в течение 1 ч при  $550^\circ\text{C}$  (рис. 3). Анализ поверхностей на этих технологических этапах позволяет наиболее полно контролировать процесс получения разбавленных магнитных полупроводниковых материалов на основе CdS и FeS. Необходимо отметить, что на каждом этапе меняется „статус“ поверхности — из потенциально однородной поверхности полупроводника на первом этапе, поверхность на втором этапе уже гибридная,

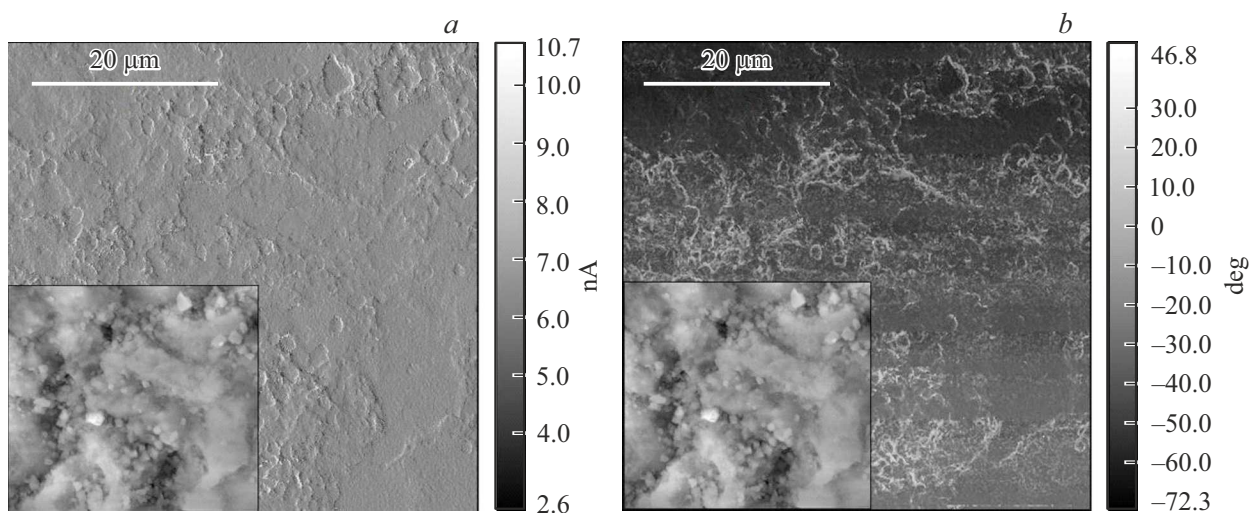
сочетающая органическую, металлосодержащую и полупроводниковую составляющие. На последнем этапе поверхность в идеале превращается в гетерофазную неорганическую, но при этом необходимо отслеживать возможные остатки органического покрытия. Под все эти задачи идеально подходит атомно-силовая микроскопия (АСМ), позволяющая регистрировать различные сигналы при сканировании и совместно их обрабатывать.

Изображения АСМ были получены на АСМ-микроскопе ИНТЕГРА Спектра (НТ-МДТ Спектрум Инструментс, Россия). Сканирование осуществлялось в полуконтактном режиме с помощью кантилевера FMG01/Pt с платиновым напылением. Размер каждого скана  $50 \times 50$  мкм, разрешение составляло  $512 \times 512$  точек. Обработка данных проводилась с помощью программного обеспечения Gwyddion 2.62. Анализ АСМ-изображений включал статистическую обработку сканов с учетом данных о сигнале рассогласования цепи обратной связи (РЦОС) и фазового контраста (фазового сдвига — ФС, что более правильно отражает суть метода), которые при совместном анализе с „базовым“ сканом рельефа поверхности, полученном за счет регистрации амплитуды колебаний кантилевера (в мкм или нм), позволяют получить дополнительную информацию об исследуемой поверхности.

Так, сигнал РЦОС, возникающий в процессе сканирования из-за инертности изменения тока в отдельных сегментах датчика и измеряемый в наноамперах (нА), содержит дополнительную информацию, обеспечивая подчеркивание малоразмерных деталей рельефа поверхности благодаря дополнительному учету механических характеристик мелких деталей поверхности, например локальных изменений сил упругости [14]. Метод РЦОС позволяет отслеживать мелкие детали на фоне отно-



**Рис. 2.** АСМ-изображения поверхности гибридной структуры CdS/ArchFe при использовании методов регистрации: *a* — сигнала рассогласования цепи обратной связи; *b* — фазового сдвига. На вставках — базовое АСМ-изображение, полученное в полуконтактном режиме сканирования рельефа поверхности.



**Рис. 3.** АСМ-изображения поверхности гетерофазной структуры CdS-FeS при использовании методов регистрации: *a* — сигнала рассогласования цепи обратной связи; *b* — фазового сдвига. На вставках — базовое АСМ-изображение, полученное в полуконтактном режиме сканирования рельефа поверхности.

сительно больших неровностей, при этом благодаря специфике регистрации сигнала мелкие неоднородности получают с большим контрастом, чем крупные. Метод РЦОС используется для более полного воспроизведения рельефа, в том числе на органических покрытиях и биообъектах [15,16].

Сигнал фазового сдвига (ФС), возникающий из-за фазового сдвига между падающим и отраженным лучами при сканировании и измеряемый в градусах, является одним из наиболее распространенных методов АСМ-визуализации для выявления участков поверхности, различающихся по своим химическим и механическим свойствам, например таким, как адгезия, жесткость,

упругость и вязкость [17]. Исходя из этого метод весьма перспективен при исследовании гибридных и гетерофазных материалов, например структур, совмещающих несколько компонентов на основе полимеров и неорганических материалов.

На каждом из рис. 1–3 показана серия изображений одного и того же участка поверхности, состоящая из АСМ-изображения базового скана, полученного в полуконтактном режиме сканирования рельефа поверхности, а также из АСМ-изображений, полученных с использованием методов регистрации и учета сигналов РЦОС и ФС. Таким образом, для каждого участка поверхности приведена серия из трех АСМ изображений,

Статистические параметры, характеризующие распределения сигналов для АСМ-изображений, показанных на рис. 1–3

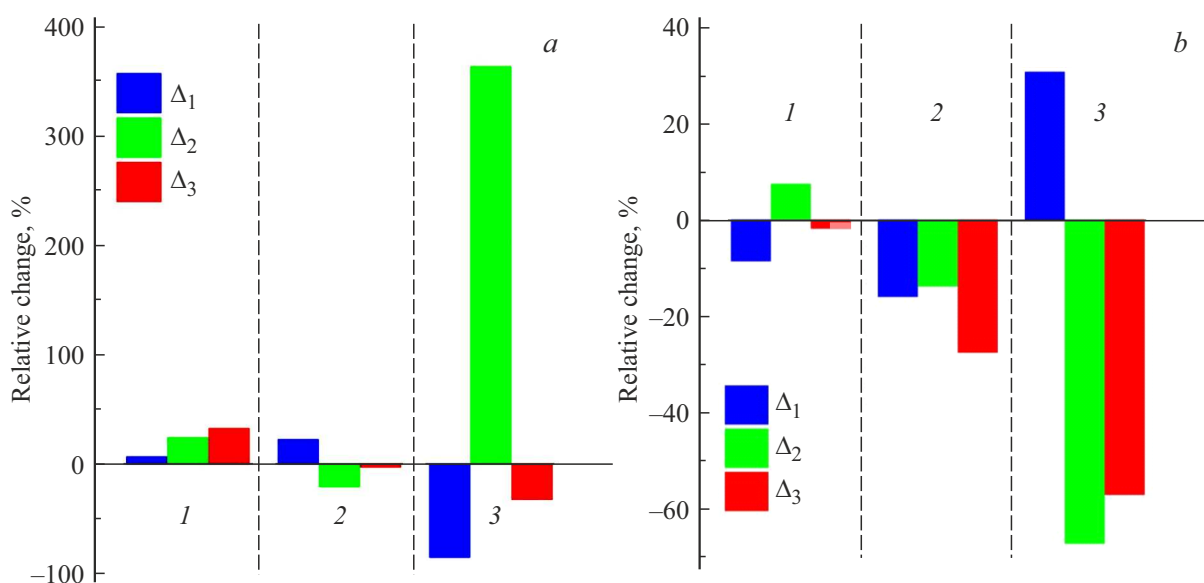
| Вид сигнала                         | Статистический параметр                             | CdS      | CdS/ArchFe | CdS-FeS  |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------|------------|----------|
| Рельеф поверхности                  | Среднее значение, мкм                               | 1.5917   | 1.7004     | 2.1143   |
|                                     | Медиана, мкм                                        | 1.5633   | 1.6762     | 2.1764   |
|                                     | Среднеквадратичная шероховатость ( $S_q$ ), нм      | 535.09   | 489.61     | 525.76   |
|                                     | Средняя шероховатость ( $S_a$ ), нм                 | 445.72   | 395.76     | 422.96   |
|                                     | Разброс значений ( $S_z$ ), мкм                     | 3.4767   | 3.9374     | 4.4221   |
|                                     | Асимметрия ( $\gamma_1$ )                           | 0.0351   | 0.2067     | –0.4211  |
|                                     | Избыточный эксцесс ( $\gamma_2$ )                   | –0.7269  | 0.1531     | 0.0794   |
| Рассогласование цепи обратной связи | Среднее значение, нА                                | 6.7777   | 8.3104     | 6.5794   |
|                                     | Медиана, нА                                         | 6.7730   | 8.3192     | 6.7784   |
|                                     | Среднеквадратичная шероховатость ( $S_q$ ), пА      | 374.25   | 314.82     | 271.65   |
|                                     | Средняя шероховатость ( $S_a$ ), пА                 | 247.81   | 222.53     | 267.03   |
|                                     | Разброс значений ( $S_z$ ), нА                      | 6.5568   | 4.9511     | 0.6207   |
|                                     | Асимметрия ( $\gamma_1$ )                           | 0.8073   | –0.6626    | 0.0858   |
|                                     | Избыточный эксцесс ( $\gamma_2$ )                   | 8.1784   | 3.2302     | –1.8688  |
| Фазовый сдвиг                       | Среднее значение, градусы                           | –41.8029 | –6.086     | –28.2458 |
|                                     | Медиана, градусы                                    | –42.9641 | –7.041     | –29.5092 |
|                                     | Среднеквадратичная шероховатость ( $S_q$ ), градусы | 5.81     | 7.58       | 2.51     |
|                                     | Средняя шероховатость ( $S_a$ ), градусы            | 3.77     | 6.39       | 2.15     |
|                                     | Разброс значений ( $S_z$ ), градусы                 | 85.4045  | 109.483    | 6.7057   |
|                                     | Асимметрия ( $\gamma_1$ )                           | 3.0978   | 0.3004     | 1.1078   |
|                                     | Избыточный эксцесс ( $\gamma_2$ )                   | 16.9649  | –0.3757    | –0.6755  |

характеризующих один и тот же участок поверхности. На рис. 1 показаны все указанные АСМ-изображения для „чистого“ CdS, на рис. 2 — для поверхности гибридной структуры CdS/ArchFe, а на рис. 3 — для гетерофазной поверхности материала CdS-FeS. При исследовании сканировалось по 8 участков каждого образца до и после модификации, для корректного сравнения на рис. 1–3 приведены одни и те же участки одного образца CdS до модификации и после. С помощью программного обеспечения Gwyddion были построены распределения данных (высот, наноамперов, градусов — в зависимости от вида регистрации сигнала) и определены базовые статистические параметры, которые можно разделить на меры положения (характеризующие центральную тенденцию распределения), меры рассеяния (характеризующие разброс числовых значений относительно мер положения) и меры формы (характеризующие отклонения полученных экспериментально распределений от теоретических, в данном случае от распределения Гаусса). К первой группе из представленных в таблице параметров относятся среднее значение и медиана, ко второй — средняя и среднеквадратичная шероховатость  $S_q$ , а также разброс значений. Третью группу параметров (асимметрию  $\gamma_1$  и избыточный эксцесс  $\gamma_2$ ) при анализе АСМ-изображений используют реже всего, но при этом они хорошо характеризуют неоднородные поверхности. Наиболее часто сравнивают изменения среднего значения и среднеквадратичной шероховатости, которые нами также были проанализированы подробнее с помощью диаграмм на рис. 4, на которых показаны относительные изменения этих параметров, при этом отрицательные

значения свидетельствуют об уменьшении анализируемого параметра на последующем технологическом этапе по сравнению с предыдущим.

Анализ „базовых“ сканов, показанных на вставках к рис. 1–3, и параметров, представленных в таблице для рельефа поверхности, не позволяют увидеть их существенных отличий. На диаграммах рис. 4, а среднее значение при регистрации рельефа поверхности очень слабо увеличивается при нанесении покрытия ArchFe и после отжига (рис. 4, а). Среднеквадратичная шероховатость (дисперсия) при переходе от первого этапа технологии к последнему слегка уменьшается (рис. 4, б). Это может косвенно свидетельствовать об однородности нанесения слоя ArchFe, толщина которого сравнима с неоднородностями исходной подложки, — обволакивая неровности CdS, слой ArchFe сглаживает их. Также это косвенно свидетельствует о наноразмерном размере образованных новых фаз после отжига, сравнимых с размером исходных неровностей подложки — именно в этом случае можно ожидать несущественное увеличение среднего значения и уменьшение дисперсии.

Рассмотрим дополнительную информацию, которую можно извлечь из анализа АСМ-изображений, полученных методами РЦОС и ФС. Среднее значение сигнала РЦОС наибольшее для поверхности гибридной структуры, а для исходной подложки CdS и итогового материала CdS-FeS эти сигналы меньше и незначительно отличаются (рис. 4, а). При этом визуальный анализ рис. 2, а позволяет увидеть четкие контуры мелких неоднородностей, которые отсутствуют на рис. 1, а и 3, а. Поэтому их можно связать с органическим покрытием и его



**Рис. 4.** Относительные изменения среднего значения (а) и среднеквадратичной шероховатости  $S_q$  (b) поверхности при использовании трех методов регистрации сигнала АСМ (1 — базовый, 2 — РЦОС и 3 — ФС) на трех этапах формирования гетерофазной структуры CdS-FeS, где  $\Delta_1$  — изменение параметров поверхности CdS/ArchFe относительно CdS,  $\Delta_2$  — поверхности CdS-FeS относительно CdS/ArchFe,  $\Delta_3$  — поверхности CdS-FeS относительно CdS.

дефектами. Значения  $S_q$  (рис. 4, b), полученные методом РЦОС, уменьшаются при переходах от первого этапа технологии к последующему, что дает дополнительное подтверждение равномерности нанесения органического слоя и равномерному распределению новых фаз в материале CdS-FeS после отжига.

Изменения среднего значения сигнала ФС при переходе от исходной поверхности к модифицированной наиболее существенные — при нанесении ArchFe он изменился почти в 8 раз по сравнению с исходной подложкой CdS, а после отжига и формирования гетерофазной структуры уменьшился в 1.5 раза по сравнению с исходной подложкой и увеличился почти в 4.4 раза по сравнению с гибридной поверхностью (см. таблицу), относительные изменения при этом варьируются от 32 до 364% (рис. 4, a). Таким образом, изменение ФС во много раз превышает изменение рельефа, поскольку изменились вязкость и упругость поверхности. При этом изменения  $S_q$ , определяемые методом ФС, уменьшаются от этапа к этапу (рис. 4, b), что еще раз свидетельствует о равномерности поверхностей на всех технологических этапах.

Параметры формы  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  для методов регистрации РЦОС и ФС значительно больше по модулю, что соответствует большей контрастности локальных участков на этих сканах по отношению к базовым АСМ-изображениям. При этом их изменение при модификации поверхности происходит по-разному в зависимости от способа регистрации сигнала — в частности значение  $\gamma_2$  для метода АСМ показывает хорошее соответствие распределению Гаусса у итогового образца (т.е. говорит об однородности поверхности), но для РЦОС-сигнала

распределение более „плоское“ и имеет менее выраженные хвосты, т.е. РЦОС распределение сигнала состоит из близко расположенных распределений Гаусса, что типично для регистрации близких по значению мелких неоднородностей на поверхности.

Таким образом, показано, что совместное применение колебательных методик АСМ позволило охарактеризовать органическое, структурированное Fe покрытие, нанесенное на CdS и используемое в технологии создания разбавленного полумагнитного полупроводникового материала. Метод ФС можно считать наиболее эффективным, если необходимо проконтролировать образование гибридной структуры или гетерофазной поверхности и проанализировать однородность указанных поверхностей не только по морфологии, но и по химико-физическим свойствам.

### Финансирование работы

Исследование частично выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00194, <https://rscf.ru/project/22-22-00194/>

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] П.В. Бадикова, Д.В. Завьялов, Е.С. Сивашова. ЖТФ, **95** (3), 458 (2025). DOI: 10.61011/JTF.2025.03.59850.310-24

- [2] Т.А. Писаренко, Д.А. Цуканов, В.В. Балашев, А.А. Яковлев. ЖТФ, **95** (4), 779 (2025). DOI: 10.61011/JTF.2025.04.60013.138-24
- [3] А.Г. Роках, Д.И. Биленко, М.И. Шишкин, А.А. Скапцов, С.Б. Вениг, М.Д. Матасов. ФТП, **48** (12), 1602 (2014). <http://journals.ioffe.ru/articles/41150>
- [4] Н.К. Морозова, И.И. Аббасов. ФТП, **56** (5), 486 (2022). DOI: 10.21883/FTP.2022.05.52350.9793
- [5] В.М. Салманов, А.Г. Гусейнов, М.А. Джафаров, Р.М. Мамедов, Т.А. Мамедова. Опт. и спектр., **130** (10), 1567 (2022). DOI: 10.21883/OS.2022.10.53627.2983-22
- [6] С.В. Стецюра, П.Г. Харитонов, И.В. Маляр. Прикл. физика, **5**, 66 (2020). <http://applphys.orion-ir.ru/appl-20/20-5/PF-20-5-66.pdf>
- [7] С.В. Стецюра, П.Г. Харитонов, А.В. Козловский. Изв. Саратов. ун-та. Новая серия. Сер.: Физика, **25** (1), 93 (2025). DOI: 10.18500/1817-3020-2025-25-1-93-105
- [8] T. Tohidi, N. Yousefpour Novini, K. Jamshidi-Ghaleh. Optical Mater., **151**, 115394 (2024). DOI: 10.1016/j.optmat.2024.115394
- [9] B. Lohitha, S. Thanikaikarasan, S. Roji Marjorie. Materials Today: Proceedings, **33** (7), 3068 (2020). DOI: 10.1016/j.matpr.2020.03.513
- [10] K. Kaur, G.S. Lotey, N.K. Verma. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **25**, 2605 (2014). DOI: 10.1007/s10854-014-1918-y
- [11] S.V. Stetsyura, P.G. Kharitonova, E.G. Glukhovskoy. St. Petersburg State Polytechnical University J. Phys. and Math., **15** (3.3), 250 (2022). DOI: 10.18721/JPM.153.349
- [12] П.Г. Харитонов, Е.Г. Глуховской, А.В. Козловский, С.В. Стецюра. ФТП, **57** (7), 518 (2023). DOI: 10.61011/FTP.2023.07.56780.4912C
- [13] S.V. Stetsyura, P.G. Kharitonova. St. Petersburg State Polytechnical University J. Phys. and Math., **16** (1.2), 236 (2023). DOI: 10.18721/JPM.161.236
- [14] Т.Н. Шуковская, А.Ю. Гончарова, С.А. Бугоркова, П.С. Ерохин, О.М. Кудрявцева. Журн. микробиологии, эпидемиологии и иммунобиологии, **98** (3), 298 (2021). DOI: 10.36233/0372-9311-93
- [15] B. Basnar, G. Friedbacher, H. Brunner, T. Vallant, U. Mayer, H. Hoffmann. Appl. Surf. Sci., **171**, 213 (2001). DOI: 10.1016/S0169-4332(00)00761-3
- [16] Н.А. Давлеткильдеев, А.В. Козинская, В.Ф. Азаров, А.В. Глотов. Вестн. Омского ун-та, **4** (62), 114 (2011). <https://herald-journal.omsu.ru/issues/134/6417.php>
- [17] U. Maver, T. Velnar, M. Gaberscek, O. Planinsek, M. Finsgar. TrAC Trends in Anal. Chem., **80**, 96 (2016). DOI: 10.1016/j.trac.2016.03.014

Редактор Г.А. Оганесян

## Modification of CdS surface by deposition and annealing of a metal structured organic coating

S.V. Stetsyura<sup>1</sup>, P.G. Kharitonova<sup>1</sup>, A.V. Kozlowski<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Saratov State University,  
140012 Saratov, Russia

<sup>2</sup> Peter the Great St. Petersburg  
Polytechnical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** To study the modification of the cadmium sulfide plate surface during deposition and annealing of an iron arachinate coating, we used atomic force microscopy in the amplitude modulation mode to obtain images of the surface relief, distributions of feedback circuit mismatch signals, and phase contrast. It was shown that the combined use of atomic force microscopy oscillatory techniques allowed us to characterize all stages of the creation of the diluted semimagnetic semiconductor material CdS:Fe. New features of the studied surfaces were also discovered by analyzing the statistical parameters obtained from images of atomic force microscopy.