

06

Особенности фотоэлектрических характеристик образцов CdS:Fe, полученных с применением различных методик

© П.Г. Харитонов, С.В. Стецюра

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

Поступило в Редакцию 22 декабря 2025 г.

В окончательной редакции 22 декабря 2025 г.

Принято к публикации 22 декабря 2025 г.

Исследованы гетерофазные пленочные образцы CdS:Fe, полученные методом термического испарения в вакууме и по гибридной методике с применением технологии Ленгмюра–Блоджетт. Проведен сравнительный анализ фотоэлектрических характеристик полученных образцов, который показал существенные различия в характере изменения темновых токов и фототоков при применении указанных методик получения образцов. Наблюдаемые различия в значениях темнового тока и фототока, фоточувствительности и изменения фототоков во времени объяснены различным расположением слоев, являющихся источником Fe во время диффузии, и, как следствие, различным расположением гетерофазной области с наноразмерными включениями FeS относительно освещаемой поверхности образца. В результате процессов диффузии и преципитации в первом случае (технология Ленгмюра–Блоджетт) наиболее крупные наноразмерные преципитаты FeS образуются вблизи освещаемой поверхности, а во втором случае (термическое испарение в вакууме) — ближе к подложке. Выявлены преимущества гибридной методики получения CdS:Fe для синтеза материала с расширенным диапазоном свойств и высокой фоточувствительностью.

Ключевые слова: сульфид кадмия, легированный железом, фотоэлектрические характеристики, термическое испарение в вакууме, слой Ленгмюра–Блоджетт.

DOI: 10.61011/JTF.2026.05.62751.341-25

Введение

Благодаря интересным химическим, электронным, оптическим и магнитным свойствам, нанокристаллические полупроводниковые тонкие пленки являются объектом многих современных фундаментальных и прикладных исследований [1–3]. Одними из наиболее часто обсуждаемых и используемых нанокристаллических полупроводниковых пленок являются пленки на основе сульфида кадмия (CdS) — широкозонного полупроводника группы II–VI с шириной запрещенной зоны при комнатной температуре 2.42 eV. CdS востребован в широком спектре приложений, включая оптические детекторы, фотоэлектрические элементы, датчики с расширенным функциональным диапазоном [4–6].

Для создания тонких пленок CdS используются как физические, так и химические методы получения [7,8]. Среди химических методов выделяется химическое осаждение из ванны, которое можно осуществлять на больших площадях и при низких температурах. Подбирая специальным образом такие параметры осаждения, как pH, температура ванны, время реакции, продолжительность перемешивания и количество вводимых легирующих примесей и комплексообразующих агентов. Данный метод можно использовать для получения высокопроизводительных нанокристаллических полупроводниковых пленок с регулируемой поверхностной плотностью и размерами наночастиц [9–11]. Также важную роль при

формировании пленок CdS играет положение подложки внутри реактора. В работе [12] было показано, что подбор места положения подложки позволил уменьшить количество растворов-прекурсоров и, таким образом, уменьшить количество образующихся токсичных отходов. Другим перспективным методом получения пленок CdS является метод радиочастотного магнетронного распыления.

В исследовании [13] продемонстрировано, что выращенные на сверхтонких стеклянных подложках с помощью радиочастотного магнетронного распыления пленки CdS характеризуются высокой кристаллическостью, большой оптической шириной запрещенной зоны (2.40 eV), симметричной поверхностью, равномерным ростом зерен, низким удельным сопротивлением ($3.16 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$) и высокой концентрацией носителей заряда ($5.56 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$).

Для управления химическими и физическими характеристиками тонких пленок CdS успешно применяется легирование атомами металлов, в том числе переходных металлов, таких как Mn, Ni, Fe, которые создают промежуточные энергетические состояния в зонных структурах полупроводниковых пленок, влияя тем самым на их магнитные, электрические и оптические характеристики [14–16]. Наибольший исследовательский интерес в настоящее время вызывают пленки CdS, легированные железом (CdS:Fe). В частности, в работе [17] пленки CdS:Fe были получены методом пиролиза аэрозоля с

использованием нитрата, хлорида и сульфата железа в качестве прекурсоров железа. На основании экспериментальных данных и термодинамических расчетов авторами статьи установлено, что состав, однородность и морфология поверхности пленок CdS:Fe существенно зависят от природы прекурсора железа. Присутствие легирующих примесей Fe приводило к росту оптической ширины запрещенной зоны CdS:Fe до 2.44–2.49 eV. Полученные пленки, по мнению авторов, хорошо подходят в качестве лигатур для изготовления лазерных элементов Fe:ZnSe. В работе [18] проводилось исследование влияния гамма-облучения на оптические, морфологические и структурные характеристики тонких наноструктурированных пленок CdS и пленок CdS, легированных Fe. Для полученных образцов наблюдалось уменьшение размеров зерен пленок с увеличением концентрации Fe и их увеличение с ростом дозы облучения. Было обнаружено, что широкополосный пик излучения для тонких пленок „чистого“ CdS расположен в диапазоне 500–650 nm с центром на длине волны 542 nm, а для пленок CdS, легированных Fe, характерны три различные полосы излучения с центрами на длинах волн 400, 467 и 530–540 nm, что соответствует возникновению разрешенных уровней Fe в запрещенной зоне CdS.

Путем легирования CdS железом можно получить так называемые разбавленные магнитные полупроводники (РМП) как в виде твердых растворов, так и гетерофазных структур на его основе. В зависимости от применяемых технологий исследователям удавалось получать как твердые растворы $Cd_xFe_{1-x}S$, так и нанокomпозиты CdS-FeS [19], обладающие различными ферромагнитными, оптическими и фотоэлектрическими свойствами. Поскольку легирование Fe должно приводить к возникновению магнитных свойств, эти свойства, как правило, изучались в первую очередь [20]. Магнитные свойства, полученных нами CdS:Fe, описаны в [21,22]. Подобные РМП являются перспективными кандидатами для создания на их основе магнитооптических устройств, энерго-независимых запоминающих устройств, биосенсоров, а также спинтронных устройств [23,24].

Фотоэлектрическим характеристикам материала CdS:Fe было уделено внимание в ряде работ [25–27], и полученные результаты свидетельствуют о перспективности их изучения. Анализ указанных работ указывает на существенное влияние метода получения на фотоэлектрические характеристики материала CdS:Fe. Так, в работе [25] говорится о подавлении фотопроводимости в тонких пленках CdS, легированных железом, полученных методом распылительного пиролиза. Авторы показали, что легирующие примеси Fe в определенной концентрации действуют как центры гашения фотопроводимости CdS, причем при большой доле фазы FeS фоточувствительность материала в видимом диапазоне длин волн почти исчезает. Поскольку при малых концентрациях легирующего Fe сохранялась фоточувствительность и повышалось быстродействие, авторы [25] 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 не обращали внимания на возможную неоднородность химического и фазового составов исследуемых ими структур при анализе фотоэлектрических характеристик.

Таким образом, ранее было показано, что возможно получить новые функциональные возможности или существенно улучшить характеристики материалов на основе CdS, используя для легирования железо. В частности, нами были получены материалы CdS:Fe как по технологии термического испарения в вакууме (ТИВ) [21], так и с использованием метода Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) [28]. Была показана перспективность обеих методик для создания магнито- и фоточувствительных образцов, но не проводилось сравнение и анализ фотоэлектрических характеристик образцов CdS:Fe, полученных с использованием различных методик, что и является целью настоящей статьи.

1. Материалы и технологии

В настоящей работе были получены и исследовались модифицированные и немодифицированные поликристаллические пленочные структуры на основе пленок CdS, полученных методом ТИВ на слюдяную подложку. Модификация пленки CdS проводилась путем создания нанометрового по толщине железосодержащего слоя, примыкающего к пленке CdS, и последующим отжигом структуры. Причем железосодержащий слой создавался либо так же, как и слой CdS — методом ТИВ — либо с помощью метода ЛБ.

Рассмотрим каждую методику более подробно.

Основой каждой исследуемой структуры являлась поликристаллическая пленка CdS толщиной около 2 μm , нанесенная на слюдяную подложку методом ТИВ. Термическое напыление пленок проходило в „открытом объеме“ на универсальной установке ВУП-5. Для приготовления шихты использовали порошкообразный CdS полупроводникового класса чистоты. В качестве активатора в шихту добавлялся CuCl_2 в количестве до 0.1 wt.%. Далее шихта помещалась в тигель и тщательно перемешивалась. Указанные пленки получали при температуре подложки 80 °C–100 °C и температуре испарителя 780 °C. Спираль испарителя разогревалась плавным увеличением напряжения на ней от 0 до 200 V. Напыление проводилось при давлении в камере $6.5 \cdot 10^{-4}$ Torr. В результате получались пленки с нанокристаллической структурой кубической модификации, нечувствительные к освещению. Очувствление проводилось отжигом на воздухе при температуре при (540 \pm 5) °C в течение 15 min. При термическом отжиге на воздухе для CdS наблюдался фазовый переход из кубической модификации (сфалерита) в гексагональную

(вюрцит), который происходит постепенно в диапазоне температур от 250 °С до 700 °С [29,30].

Таким образом, была получена первая партия пленочных образцов „чистого“ CdS, с фотоэлектрическими характеристиками и световой стабильностью которых проводилось сравнение соответствующих характеристик гетерофазных образцов CdS:Fe, получение и исследование которых описано в настоящей работе.

Вторая партия образцов была получена по методике только с использованием технологии ТИВ при нанесении слоев пленочной структуры. По сравнению с алгоритмом получения „чистого“ CdS, описанного выше, на слюдяную подложку сначала наносили слой химически чистого Fe толщиной 30–50 nm и только потом — слой CdS. Таким образом, пленка, являющаяся источником железа при диффузии, находилась между слюдяной подложкой и пленкой CdS. Далее многослойные пленочные структуры также подвергались высокотемпературному отжигу на воздухе при температуре $(450 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 15 min. Во время отжига происходил рост и перекристаллизация фоточувствительных кристаллитов CdS [29,30], диффузия атомов Fe вглубь CdS, образование твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ и окисление Fe и Cd на открытой поверхности, что подтверждено нашими исследованиями с применением методов электронной и атомно-силовой микроскопии, вторично-ионной масс-спектрометрии и оже-спектроскопии, энергодисперсионного анализа, и описано в [21]. Схематично полученные структуры показаны на рис. 1, а.

Третья партия образцов была получена по гибридной методике ТИВ/ЛБ, когда слой CdS получали методом ТИВ на подложке из слюды с использованием описанного выше режима, а затем на поверхность слоя CdS наносили железосодержащее покрытие методом ЛБ. Схематично полученные структуры показаны на рис. 1, б.

Суть технологии ЛБ и ее возможности описаны в [31]. Исследуемые образцы были получены следующим образом. Для получения структурированных железом органических покрытий на CdS наносили пленку из монослоев арахината железа (ArchFe), полученную по методу ЛБ. Для формирования монослоев использовалась арахиновая кислота (производство Sigma Aldrich), которая разводилась в хлороформе до концентрации 10^{-3} mol/l. Для приготовления субфазы использовалась деионизованная вода и соль FeCl_3 (производство Sigma Aldrich, класс чистоты — химически чистый). Концентрация и pH FeCl_3 в водном растворе составляла 10^{-3} mol/l и (4.2 ± 0.05) соответственно. Указанные концентрации, количество и pH-водного раствора FeCl_3 были подобраны на основании ранее проведенных экспериментов и литературных данных [28], что обеспечивало формирование плотноупакованного монослоя ArchFe на поверхности водной субфазы. Арахиновая кислота в хлороформе вводилась на поверхность водной субфазы FeCl_3 в объеме 50 μl .

Для формирования, контроля качества и переноса монослоев была использована установка

KSV-Nima LB Through Medium KN 2002 (KSV-Nima, Finland), снабженная двумя подвижными барьерами. Монослой на поверхности водной субфазы сжимали со скоростью 25 mm/min до образования плотноупакованного монослоя. Качество полученных монослоев контролировалось по π -А-изотермам. Перенос железосодержащих монослоев на твердую подложку осуществлялся при поддержании заданного значения поверхностного давления 17 mN/m, которое определялось путем взвешивания пластины Вильгельми с точностью 0.01 mN/m. Температуру воздуха и субфазы поддерживали постоянным $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$. Перенос монослоев ArchFe на поликристаллическую пленку CdS проводился методом Ленгмюра–Шеффера, при котором подложка ориентируется практически горизонтально и приводится в легкое соприкосновение с монослоем. Повторением этой операции можно получить мультислой X-типа. Для увеличения поверхностной плотности Fe на поверхности CdS было нанесено 30 монослоев ArchFe. Наличие Fe и его поверхностная плотность контролировались методами энергодисперсионного анализа на всех этапах [27]. Далее полученные пленки CdS с покрытием из ArchFe подвергались отжигу на воздухе при температуре $(545 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 15 min. Во время отжига происходили окисление и разложение органики с образованием летучих соединений, а также диффузия атомов Fe вглубь CdS. Наличие Fe и его поверхностная плотность также контролировались методами энергодисперсионного анализа. По окончании отжига слой ArchFe, показанный на рис. 1, б, практически исчезал и терял сплошность — органическая составляющая сублимировала, регистрируемая на поверхности плотность атомов Fe уменьшалась более чем на порядок, при этом регистрировалось распределение атомов Fe по глубине образца методом вторично-ионной масс-спектрометрии [27].

На рис. 1 показаны отличия структур полученных образцов и их фазовая неоднородность по глубине, зависящая от метода получения. В первом случае при использовании только метода ТИВ для создания исследуемых структур (рис. 1, а) диффузия атомов железа проходила из ограниченного источника, находящегося между слюдяной подложкой и пленкой CdS, вглубь CdS и была направлена к поверхности пленки. Градиент концентрации Fe в итоговой (отожженной) структуре направлен в обратном направлении — от освещаемой (рабочей) поверхности CdS к подложке. При этом преципитация атомов Fe, образование нановключений FeS происходит у подложки (т.е. в глубине CdS), а образование твердого раствора замещения $\text{Cd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ — у поверхности в виду малой концентрации Fe, не превышающей предельную растворимость его в CdS.

Во втором случае при использовании гибридной методики ТИВ/ЛБ для создания исследуемых структур (рис. 1, б) железосодержащая пленка, являющаяся источником для диффузии, наносилась поверх поликристаллической пленки CdS. Диффузия атомов железа в этом случае была направлена вглубь CdS к подложке. Более

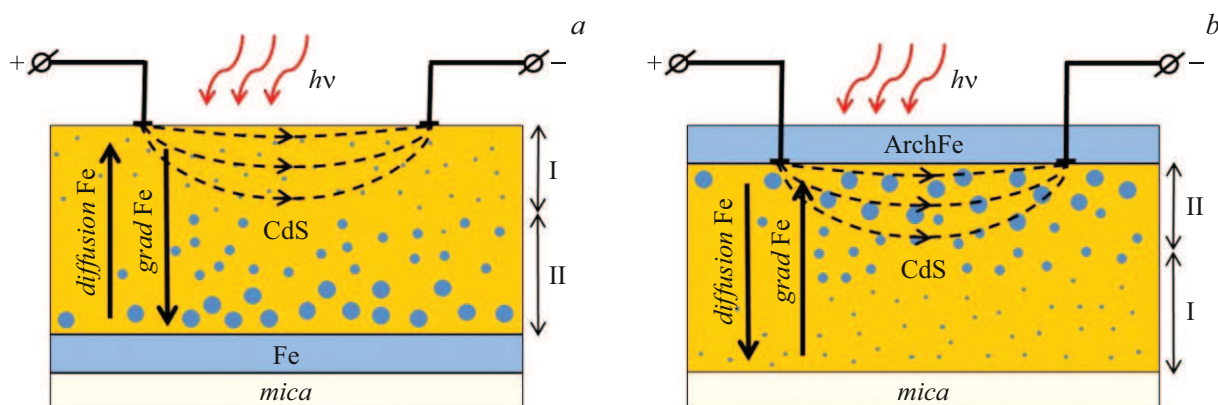


Рис. 1. Схематическое изображение образцов, полученных с помощью: *a* — методики ТИВ; *b* — гибридной методики ТИВ/ЛБ. Вертикальными стрелками показаны направление диффузии и градиента концентраций Fe, возникающие при отжиге. Область I — область твердого раствора CdS:Fe, область II — область преципитации нановключений FeS.

значительные по размеру железосодержащие включения образовывались у поверхности, с глубиной их размеры уменьшаются, а ближе к подложке находится область твердого раствора $Cd_xFe_{1-x}S$.

Все описанные процессы диффузии Fe в CdS, преципитация нановключений FeS с оценкой размера преципитатов в зависимости от глубины залегания смоделированы и экспериментально подтверждены нами в [27].

Ожидается, что расположение гетерофазной области ближе к поверхности или подложке образца должно оказать различное влияние на фотоэлектрические характеристики и их световую стабильность. При этом ожидаемое изменение не является тривиальным и полностью прогнозируемым, так как на результат оказывают совместное воздействие несколько процессов, зависящих от неоднородных по глубине химического и фазового составов пленочного материала CdS:Fe, а также от уровня его облучения.

2. Исследование фотоэлектрических зависимостей

Измерения фотоэлектрических характеристик 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 вольт-амперных характеристик (ВАХ) с прецизионной точностью: расстояние на поверхности исследуемых образцов 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. Направления светового потока и линий напряженности электрического поля, показанные пунктиром на рис. 1 в соответствующих

образцах, были взаимно перпендикулярны, что соответствует поперечному режиму фотопроводимости. Более подробно поперечный режим фотопроводимости описан в [29]. Линии напряженности электрического поля, показанные на рис. 1, совместно с указанием направлений освещения, дают представление не только о поперечном режиме фотопроводимости, но и об областях образца, по которым преимущественно протекает ток в этом режиме.

Надо отметить, что в случае поперечного режима фотопроводимости ток протекает через приповерхностные слои полупроводника (толщиной до $1 \mu m$), в которых наиболее эффективно происходит изменение сопротивления при освещении (коэффициент поглощения света для CdS в видимом диапазоне составляет $(5.5-7.0) \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$) [29]. Напряжение между контактами варьировалось от -10 до $+10 \text{ V}$ с шагом 0.1 V .

На рис. 2 показаны типичные ВАХ, измеренные при освещении и в темноте для образцов „чистого“ CdS и гетерофазных пленочных образцов CdS:Fe, полученных с помощью технологии ТИВ и гибридной методики ТИВ/ЛБ. Из-за значительной фоточувствительности образцов и значений токов, изменяющихся на порядки величины при модификации состава CdS и освещении, использован полулогарифмический масштаб графиков. Из рис. 2, *a* можно видеть, что темновые токи и токи при освещении в образцах CdS:Fe, полученных с помощью только технологии ТИВ и соответствующих по структуре рис. 1, *a*, немного меньше, чем для „чистого“ CdS, особенно при низких напряжениях. Для образцов CdS:Fe, полученных с помощью гибридной методики ТИВ/ЛБ (рис. 2, *b*), темновые и „световые“ токи превышают токи для „чистого“ CdS во всем диапазоне напряжений, причем более заметно при больших значениях напряжения.

По данным рис. 2 проведено сравнение темновых токов, протекающих через образцы „чистого“ CdS ($I_{dark,0}$) и модифицированных образцов CdS:Fe (I_{dark}), полученных с помощью различных методик. Введены параметры

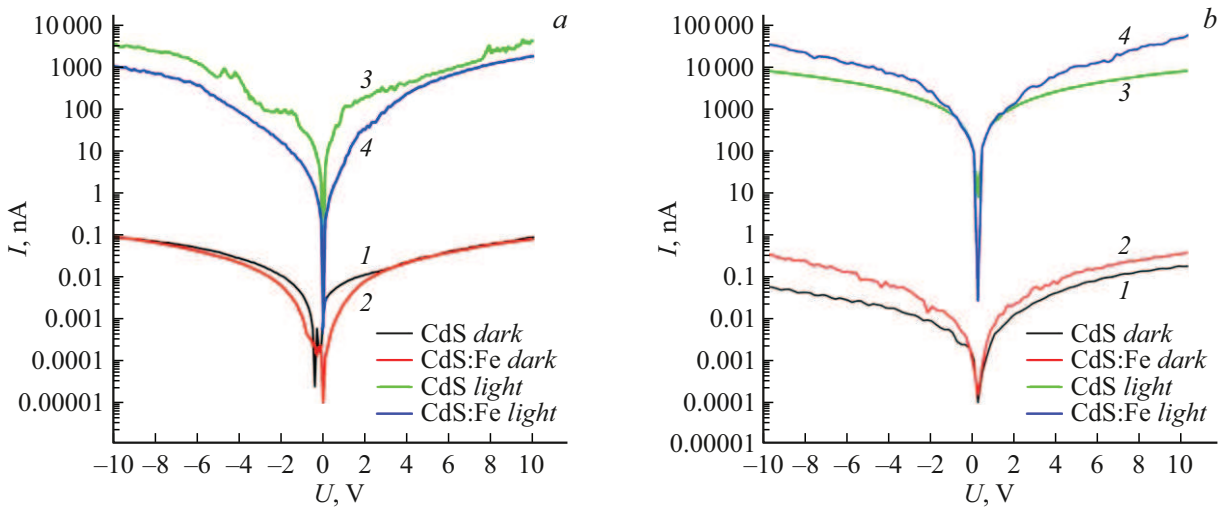


Рис. 2. ВАХ, измеренные в темноте (кривые 1, 2) и при освещении (кривые 3, 4), построенные в полулогарифмическом масштабе, для образцов „чистого“ CdS (кривые 1,3) и гетерофазных пленочных образцов CdS:Fe (кривые 2, 4), полученных с помощью: *a* — технологии ТИВ; *b* — гибридной методики ТИВ/ЛБ.

Значения параметров D , L , k для образцов „чистого“ CdS и гетерофазных пленочных образцов CdS:Fe, полученных с помощью технологии ТИВ (CdS:Fe (ТИВ)) и гибридной методики ТИВ/ЛБ (CdS:Fe (ТИВ/ЛБ))

Тип образца	D	L	k
CdS	—	—	$2.4 \cdot 10^4 - 4.5 \cdot 10^4$
CdS:Fe (ТИВ)	1.1–1.4	3.0–6.0	$1.8 \cdot 10^4 - 3.2 \cdot 10^4$
CdS:Fe (ТИВ/ЛБ)	0.49–0.55	0.09–0.14	$7.0 \cdot 10^4 - 14.6 \cdot 10^4$

D , L , k , помогающие количественно оценить изменения фотоэлектрических характеристик исследуемых образцов. Параметр D , соответствующий отношению I_{dark_0}/I_{dark} , показывает, каким образом влияет метод модификации CdS на темновые токи и соответственно на темновые сопротивления. Также были рассчитаны значения параметра L , соответствующие отношению I_{light_0}/I_{light} , где I_{light_0} — значение фототока при освещенности 20 000 lx, протекающего через „чистый“ CdS, и I_{light} — фототок, протекающий через модифицированный образец CdS:Fe при этой же освещенности. Значения указанных параметров показаны в таблице. Поскольку изменения темновых токов и фототоков варьируются в зависимости от значений напряжения, в таблице указан диапазон полученных значений. Также в таблице приведены значения параметра k — отношения фототока I_{light} при освещенности 20 000 lx — к величине темнового тока I_{dark} для каждой из исследуемых структур. Значения параметра k показывают фоточувствительность исследуемого образца, т.е. изменение электропроводности исследуемого пленочного материала под воздействием света.

Очевидно, что значения D и L , меньшие единицы, означают увеличение соответствующих токов у образцов

CdS:Fe по сравнению с исходными немодифицированными пленками CdS.

Из таблицы следует, что в образцах CdS:Fe (ТИВ) темновой ток уменьшился на 10%–40% по сравнению с исходной пленкой CdS, что может быть связано с увеличением сопротивления за счет образования дополнительных уровней рекомбинации Fe в запрещенной зоне CdS при образовании твердого раствора замещения $Cd_xFe_{1-x}S$ в приповерхностной области образца (рис. 1, *a*). Значения световых токов также уменьшились из-за увеличения скорости рекомбинации, что привело к уменьшению фоточувствительности на 25%–28%. Образование уровней рекомбинации при внедрении Fe в CdS и образовании твердого раствора косвенно подтверждают публикации [25,32,33], в которых авторы исследовали спектры люминесценции и поглощения CdS и CdS:Fe. Так, в статье [32] по изменению спектров поглощения и люминесценции авторы сделали вывод о появлении энергетических уровней легирующей примеси Fe, соответствующих пику красного излучения вблизи 640 nm, причем количество индуцированных подуровней увеличивалось при увеличении концентрации Fe. Авторы [25] обнаружили, что легирование CdS железом является важным параметром для появления новых пиков фотолюминесценции и гашения основного пика

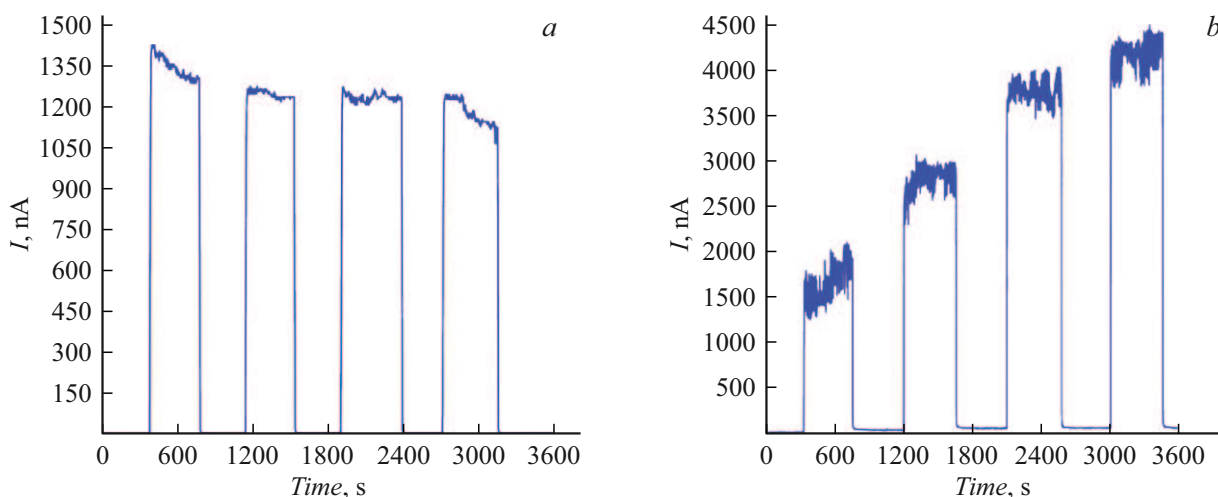


Рис. 3. Зависимости тока от времени при периодическом включении освещения с одинаковой интенсивностью для CdS:Fe, полученного: *a* — методом ТИВ; *b* — по методике с использованием технологии ЛБ (ТИВ/ЛБ).

в кристаллах CdS с Fe. Этот эффект авторы связывают с положительно заряженными возбужденными центрами Fe. Вслед за авторами [33], которые наблюдали полосу люминесценции, вызванную двухвалентными ионами железа с пиком максимума при 707.9 nm, авторы [25] сделали вывод, что Fe действует как центр-киллер (центр рекомбинации, захватывающий электроны и дырки) в CdS и гасит либо существенно уменьшает люминесцентные явления.

Для образцов CdS:Fe (ТИВ/ЛБ) темновой ток не уменьшился по сравнению с исходным немодифицированным образцом CdS, а увеличился примерно в 1.8–2.0 раза, что может быть объяснено понижением сопротивления в пленке CdS:Fe (ТИВ/ЛБ) за счет образования более проводящих, по сравнению с CdS, железосодержащих нанокластеров на его поверхности (рис. 1, *b*), но, как следует из таблицы и рис. 2, *b*, фототоки в модифицированном образце также существенно выросли, причем более существенно, чем темновые токи, что привело к увеличению фоточувствительности CdS:Fe по сравнению с исходной „чистой“ пленкой CdS в 7–14 раз. Эффект повышения фоточувствительности можно объяснить тем, что поглощение света происходит в области образования преципитатов FeS (рис. 1, *b*). Эффект увеличения кратности изменения тока при освещении в гетерофазных материалах и структурах может быть обусловлен различными механизмами и наблюдался ранее как для органических [34], так и для неорганических [35] и гибридных материалов. Так, например, подобный эффект был ранее замечен на гетерофазных материалах CdS–PbS [36] и объяснялся снижением скорости рекомбинации неравновесных носителей заряда за счет оттока радиационных и технологических дефектов в наноразмерные включения PbS [37,38].

Помимо анализа ВАХ (стационарный подход), проводилось исследование кинетических характеристик тока

для определения их световой нестабильности, которая свойственна многим фоточувствительным материалам. Измерения проводились при включении освещения интенсивностью 20 000 lx на 7.5 min с периодическим выключением света на 7.5 min при постоянном напряжении –6 V. Суммарное время освещения составило 30 min. Полученные зависимости токов от времени представлены на рис. 3.

Под световой нестабильностью будем понимать изменение фотоэлектрических характеристик полупроводникового образца во времени при постоянной освещенности в зависимости от предыстории освещения образца или длительности освещения. Одним из проявлений световой нестабильности является фотоутомляемость полупроводникового материала, находящегося под воздействием светового потока длительное время [38]. Под фотоутомляемостью понимают уменьшение фототока через образец в процессе освещения его с постоянной интенсивностью. Рассчитывается фотоутомляемость как отношение фототоков при заданном напряжении до и после освещения образца. Если коэффициент фотоутомляемости больше единицы, то это как правило свидетельствует о деградации фоточувствительности (уменьшении фототока и увеличении темнового тока). Известны случаи так называемой отрицательной фотоутомляемости [37,38], когда после длительной засветки фототок растет, а фоточувствительность (отношение фототока к темновому току при заданном напряжении) растет или остается постоянной.

Для CdS:Fe, полученного методом ТИВ, при включении освещения наблюдается типичная для CdS небольшая (до 5%) фотоутомляемость (уменьшение тока во времени при фиксированной освещенности), что хорошо видно на рис. 3, *a*. Это негативно отражается на фоточувствительности материала. При этом от импульса к

импульсу значения световых и темновых токов также незначительно уменьшались.

Для гетерофазного у поверхности образца CdS:Fe (ТИВ/ЛБ), полученного по гибридной методике, вид зависимости тока от времени при периодическом включении освещения заметно отличается (рис. 3, *b*). При включении освещения как в течение одного импульса, так и от импульса к импульсу фототок имеет тенденцию к росту, а не к уменьшению — за время импульсного освещения (суммарно 30 min) рост фототока составил в среднем 60% от первоначального значения в процессе каждого включения света, а за весь период облучения прирост составил 200%. Подобный эффект, получивший название „отрицательная фотоутомляемость“ [37], наблюдался ранее несколькими группами авторов в гетерофазных материалах на основе CdS [37,38] и объяснялся наличием узкозонных наноразмерных включений [37] и протеканием специфических фотохимических реакций [38]. Значительные изменения фототоков могут быть связаны с такой фотохимической реакцией, как фотостимулированный выход доноров из стоков (FeS) в основной объем пленки CdS. Для такой реакции характерно достаточно большое характеристическое время процесса, но для подтверждения данного предположения требуются дальнейшие исследования.

Заключение

Таким образом, в работе исследованы фотоэлектрические характеристики пленочных образцов CdS:Fe, полученных методом ТИВ и с помощью методики, включающей использование метода ЛБ. Проведен сравнительный анализ темновых токов и фототоков в стационарном и кинетическом режимах для „чистых“ поликристаллических пленок CdS и гетерофазных образцов CdS:Fe. Сравнение фотоэлектрических характеристик и параметров образцов CdS:Fe, полученных разными методами, показало, что обе партии образцов обладают фоточувствительностью в видимой области спектра, но при этом характер изменения токов диаметрально противоположен — темновые токи и фототоки гетерофазных образцов CdS:Fe, полученных по методу ТИВ, уменьшаются, а для пленок, полученных по гибридной технологии, — увеличиваются. С течением времени при постоянной освещенности чувствительность образцов CdS:Fe, полученных по методу ТИВ, незначительно, но уменьшается. Для образцов CdS:Fe, полученных по гибридной методике ТИВ/ЛБ, на кинетических зависимостях наблюдается явление отрицательной фотоутомляемости. Наблюдаемые отличия объясняются различным расположением области преципитации нановключений FeS относительно освещаемой поверхности образца. В результате диффузии в первом случае (технология ЛБ) наиболее крупные наноразмерные преципитаты FeS образуются вблизи освещаемой поверхности, а во втором случае (термическое испарение в вакууме) — ближе к подложке.

Таким образом, показана перспективность гибридной методики с использованием метода ЛБ для формирования гетерофазной структуры CdS–FeS, применение которой позволило создать материал с расширенным диапазоном свойств и не только сохранить, но и более чем на порядок увеличить фоточувствительность материала. Применение рассмотренного в работе алгоритма получения гетерофазных пленок CdS–FeS с использованием только ТИВ может быть перспективно только для ультратонких пленок CdS (толщиной менее 1 μm), поскольку в этом случае возможно расширить область преципитации на толщину всей пленки.

Финансирование работы

Исследование частично 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] M. Sharma, J. Panigrahi, V.K. Komarala. *Nanoscale Adv.*, **3** (12), 3373 (2021). DOI: 10.1039/d0na00791a
- [2] C. Cao, Q. An. *Cryst. Eng. Comm.*, **27** (21), 3404 (2025). DOI: 10.1039/D5CE00244C
- [3] M. Hou, Z. Zhou, A. Xu, K. Xiao, J. Li, D. Qin, W. Xu, L. Hou. *Nanomaterials*, **11** (8), 2071 (2021). DOI: 10.3390/nano11082071
- [4] A. Bosio, G. Rosa, N. Romeo. *Solar Energy*, **175**, 31 (2018). DOI: 10.1016/j.solener.2018.01.018
- [5] F. Gode, S. Unlu. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **90**, 92 (2019). DOI: 10.1016/j.mssp.2018.10.011
- [6] A. Ashok, G. Regmi, A. Romero-Núñez, M. Solis-Lopez, S. Velumani, H. Castaneda. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **31** (10), 7499 (2020). DOI: 10.1007/s10854-020-03024-3
- [7] F.M. Ahmed, A.M. Muhammed Ali, R.A. Ismail, M.A. Fakhri, E.T. Salim. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **34**, 1906 (2023). DOI: 10.1007/s10854-023-11380-z
- [8] M.A.K.L. Dissanayake, K. Paramanathan, G.K.R. Senadeera, C.A. Thotawattage, K. Balashangar, P. Ravirajan, B.S. Dassanayake. *Thin Solid Films*, **791**, 140225 (2024). DOI: 10.1016/j.tsf.2024.140225
- [9] K.A. Aloueedat, N.M. Ahmed, M.R.B. Omer, K. Daoudi, M.A. Almessiere. *Optik*, **300**, 171657 (2024). DOI: 10.1016/j.ijleo.2024.171657
- [10] S.M. Pawar, B.S. Pawar, J.H. Kim, Oh-Shim Joo, C.D. Lokhande. *Current Appl. Phys.*, **11** (2), 117 (2011). DOI: 10.1016/j.cap.2010.07.007
- [11] M. Shabana, M. Mustafaa, A.M. El Sayed. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **56**, 329 (2016). DOI: 10.1016/j.mssp.2016.09.006
- [12] R.C. Ruiz-Ortega, L.A. Esquivel-Mendez, M.A. Gonzalez-Trujillo, C. Hernandez-Vasquez, Y. Matsumoto, M.D.L. Albor Aguilera. *ACS Omega*, **8** (35), 31725 (2023). DOI: 10.1021/acsomega.3c02158

- [13] C. Doroody, K.S. Rahman, H.N. Rosly, M.N. Harif, M. Isah, Y.B. Kar, S.K. Tiong, N. Amin. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **133**, 105935 (2021). DOI: 10.1016/j.mssp.2021.105935
- [14] Z. Pan, S. Wang, R. Yan, C. Song, Y. Jin, G. Huang, J. Huang. *Opt. Mater.*, **109**, 110324 (2020). DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110324
- [15] S. Yilmaz, M. Tomakin, A. Ünverdi, A. Aydın, I. Polat, E. Bacaksız. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **31** (15), 12932 (2020). DOI: 10.1007/s10854-020-03846-1
- [16] S. Chandramohan, A. Kanjilal, S.N. Sarangi, S. Majumder, R. Sathyamoorthy, T. Som. *Appl. Phys. A*, **99**, 837 (2010). DOI: 10.1007/s00339-010-5598-z
- [17] T.S. Volkov, E.M. Gavrishchik, A.M. Kut'in, D.V. Savin, A.V. Nezhdanov, A.S. Markelov, A.I. Mashin, S.V. Kurashkin. *Phys. B: Condensed Matter*, **688**, 416140 (2024). DOI: 10.1016/j.physb.2024.416140
- [18] T. Tohidi, N. Yousefpour Novini, K. Jamshidi-Ghaleh. *Opt. Mater.*, **151**, 115394 (2024). DOI: 10.1016/j.optmat.2024.115394
- [19] 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
- [20] K. Kaur, G.S. Lotey, N.K. Verma. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **25** (6), 2605 (2014). DOI: 10.1007/s10854-014-1918-y
- [21] 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).]
- [22] 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
- [23] A. Bukhtiar, B. Zou. *Mater. Adv.*, **5** (17), 6739 (2024). DOI: 10.1039/D4MA00523F
- [24] R. Khan, I. Shigidi, S. Al Otaibi, K. Althubeiti, S.S. Abdullaev, N. Rahman, Mohammad sohail, A. Khan, S. Iqbal, T. Del Rosso, Q. Zaman A. Khan. *RSC Adv.*, **12** (55), 36126 (2022). DOI: 10.1039/D2RA06637H
- [25] 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
- [26] П.Г. Харитоновна, Е.Г. Глуховской, А.В. Козловский, С.В. Стецюра. *ФТП*, **57** (7), 518 (2023). DOI: 10.61011/FTP.2023.07.56780.4912C [P.G. Kharitonova, E.G. Glukhovskoy, A.V. Kozlowski, S.V. Stetsyura, *Semiconductors*, **57** (7), 510 (2023). DOI: 10.61011/SC.2023.07.57411.4912C]
- [27] С.В. Стецюра, П.Г. Харитоновна, А.М. Захаревиц. *ЖТФ*, **95** (5), 937 (2025). DOI: 10.61011/JTF.2025.05.60284.471-24 [S.V. Stetsyura, P.G. Kharitonova, A.M. Zakharevich. *Tech. Phys.*, **70** (5), 881 (2025). DOI: 10.61011/TP.2025.05.61125.471-24]
- [28] S.V. Stetsyura, P.G. Kharitonova, E.G. Glukhovskoy. *St. Petersburg State Polytechnical Univer. J. Phys. Mathem.*, **15** (3.3), 250 (2022). DOI: 10.18721/JPM.153.349
- [29] З.И. Кирьяшкина, А.Г. Роках, Н.Б. Кац, В.П. Малков, Е.А. Новикова, Н.М. Цукерман. *Фотопроводящие пленки (типа CdS)* (Саратовский ун-т, Саратов, 1979)
- [30] Г. Хасс, Р.Э. Тун. *Физика тонких пленок* (Мир, М., 1968), т. 3, с. 332.
- [31] А.И. Янклович. В сб. *Успехи коллоидной химии* под ред. А.И. Русанова (Химия, Л., 1991)
- [32] M. Shkir, T. Alshahrani. *J. Phys. Chem. Solids*, **177**, 111282 (2023). DOI: 10.1016/j.jpcs.2023.111282
- [33] B. Tripathi, F. Singh, D.K. Avasthi, A.K. Bhati, D. Das, Y.K. Vijay. *J. Alloys Compounds*, **454** (1–2), 97 (2008). DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.01.016
- [34] 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]
- [35] А.Г. Роках, С.В. Стецюра. *Неорганические материалы*, **33** (2), 198 (1997). [A.G. Rokakh, S.V. Stetsyura. *Inorganic Mater.*, **33** (2), 153 (1997).]
- [36] А.Г. Роках. Письма в ЖТФ, **10** (13), 820 (1984).
- [37] А.Г. Роках, С.В. Стецюра, А.А. Сердобинцев. *Известия Саратовского ун-та. Серия Физика*, **5** (1), 92 (2005). DOI: 10.18500/1817-3020-2005-5-1-92-102
- [38] М.К. Шейнкман, Н.Е. Корсунская. *Фотохимические реакции в полупроводниках типа A2B6*. В кн. *Физика соединений A2B6*, под ред. А.Н. Георгибани, М.К. Шейнкмана (Наука, М., 1986)