

УДК 544.2:544.77:548.2

**НИТЕВИДНЫЕ ПОЛИКРИСТАЛЛЫ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{S}$:
Cu, Ag НА ПОВЕРХНОСТИ НОВОГО МАТЕРИАЛА Si/(НАНО SiC)**

© 2020 г. С. П. Богданов^а, Н.М. Сергеева^{а,*}

^а Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
*e-mail: Alnserg41@mail.ru

Поступила в редакцию 02.09.2019 г.

После доработки 13.09.2019 г.

Принята к публикации 18.09.2019 г.

Приведены результаты по выращиванию поликристаллических (пк) пленок (пл) люминофора (ЛФ) на основе твердого раствора (ЛФ) $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{S}$: Cu, Ag, соединений солей натрия (Na_2SO_4 , $\text{Na}_6\text{Cd}_7\text{S}_{10} = 3\text{Na}_2\text{S} \cdot 7\text{CdS}$) в водном коллоидном растворе, содержащем соединения ацетата цинка, нитрата кадмия и сульфида натрия на поверхности нового материала – гибридной подложки Si(нано-SiC) при нормальных физических условиях. Выращенные пак были исследованы методами: электронной микроскопии в режимах использования вторичных и отраженных электронов, методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy, EDXS). Поверхность подложки также была изучена рамановским методом после удаления с ее поверхности выращенных пак. Исследование морфологии показало, что пак представлены микрообразованиями: нитевидной, игольчатой и овальной формами и разной кристаллической структурой. Методом EDXS определен элементный состав микрообразований. Во всех формах пак присутствуют: Zn, Cd, S и Na. Установлено, что нитевидные пак представлены составом $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{S}$, а игольчатые и овальные $\text{Cd}_{0.23}\text{Zn}_{0.77}\text{S}$. Показано, что ростовая форма, местоположение нитевидных пак на поверхности пл определяют внутреннюю структуру подложки. Предложен механизм образования нитевидных пак композитной структуры $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Si}/\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{S}$ по механизму роста “раствор–твердое–твердое”. Рамановской спектроскопией установлено, что выращенная в водном коллоидном растворе пак пленка, содержащая ЛФ, соединения натрия на подложке нового материала приводит к улучшению люминесцентных свойств подложки Si/нано SiC в инфракрасной области спектра.

Ключевые слова: подложка Si/(нано-SiC), коллоидный метод, люминофор, дендриты нитевидные, игольчатые, овальные, сульфат натрия

DOI: 10.31857/S0572329920010080

1. Введение. Бурное развитие опто-микро- и наноэлектроники требует постоянного поиска и исследования новых материалов для применения в перспективных устройствах, которые смогут обеспечить прорыв в оптоэлектронике и конкурентные преимущества. Поэтому материаловедение – это передний край физики твердого тела, поскольку без новых материалов с нужными свойствами немислимо создание приборов нового поколения. В последние годы в литературе активно обсуждается идея светоизлучающего кремния и карбида кремния для применения в оптоэлектронике. Карбид кремния активно используют в кремниевой электронике для создания нужных полупроводниковых структур, а также в оптоэлектронике для светоизлучающих источни-

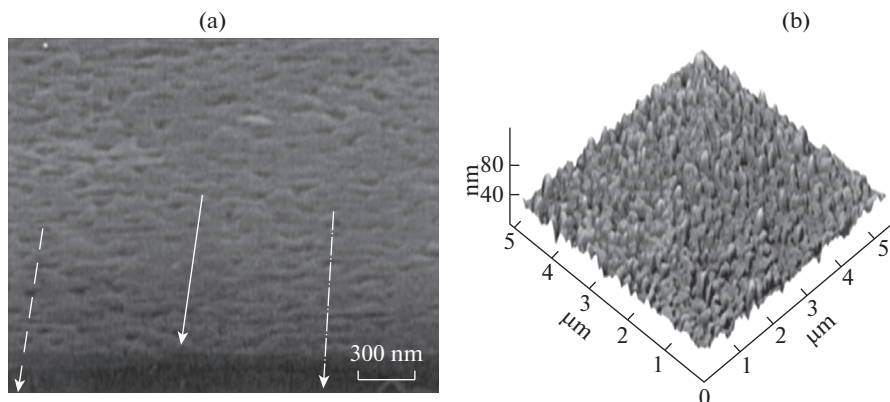


Рис. 1

ков широкого диапазона частот, фотодетекторов. Карбид кремния используется в качестве пленочных покрытий полупроводниковых темплейтов (подложек). Поскольку без качественных подложек SiC нет развития оптоэлектроники и создания светоизлучающих приборов нового поколения LED, фотодетекторов и транзисторов с большой подвижностью электронов. Поэтому очень своевременным стало открытие в 2008 г. С. Кукушкиным [1–7] принципиально нового метода газовой эпитаксии SiC на Si методом химического замещения атомов. Полупроводниковые подложки Si/(нано SiC) стали перспективными и востребованной основой для ряда многослойных светоизлучающих структур, например, светодиода Si/SiC/AlN₃. Кристаллическая структура нового подложечного материала Si/(нано SiC) всесторонне исследована многочисленными современными физическими методами [6]. Однако, в рамках изучения физико-химических свойств материала подложки интересно было провести изучение поликристаллической пленки, содержащей ЛФ на основе соединений A^{IV}B^{VI}, выращенной в водном коллоидном растворе на поверхности подложки Si/(нано SiC). Подложка Si, покрытая слоями карбида кремния, становится химически инертной. Но под слоем карбида кремния располагаются перпендикулярно плоскости (111) кремния поры (рис. 1а [7]). На рис. 1а [7] приведено типичное РЭМ-изображение 150 нм пластины Si со слоем SiC. На рис. 1а [7] хорошо видна сплошная, ровная пленка SiC и поры, покрытые слоем SiC. На рис. 1а [7] сплошная стрелка – слой SiC, штриховая стрелка – поры под слоем SiC, штрихпунктирная – подложка Si. На рис. 1б [7] представлена типичная картина профиля поверхности 5 × 5 мкм. Шероховатость составляла 8–10 нм и постоянна.

Ориентацию пленки при этом задает “старая” кристаллическая структура исходной матрицы кремния, а не только поверхность подложки, как это обычно реализуется в традиционных методиках выращивания пленок.

Новый подложечный материал пригоден в качестве темплейтов для выращивания соединений A^{IV}B^{VI}. Например, таких широкозонных полупроводников, как CdS, ZnO. Люминофоры на основе трехкомпонентных цинк-кадмий-сера сульфидных твердых растворов Cd_{1-x}Zn_xS, полученные коллоидным методом, перспективные материалы для многих применений. Например, твердые растворы Cd_{1-x}Zn_xS, как основа нового вида оптической среды, находят широкое применение в оптоэлектронике, в солнечной энергетике. Поэтому они привлекают внимание исследователей, поскольку позволяют управлять структурой, а, следовательно, оптическими, люминесцентными, полупроводниковыми, фотоэлектрическими, химическими и другими свойствами, которые могут быть обнаружены с развитием методов исследования.

Однако сведений о выращивании на поверхности подложки Si/(нано-SiC) поликристаллов ЛФ на основе сульфидов кадмия и цинка из водного коллоидного раствора нами не найдены. Люминофоры на основе твердых растворов сульфидов кадмия и цинка позволяют получить высокие оптические и люминесцентные свойства в видимой области спектра и могут быть использованы как новые оптические среды [8]. Кроме того, легирование разными добавками металлов позволяют получить люминесценцию в разных областях видимого спектра [9].

Учитывая интерес и понимание полезности изучения системы твердый раствор $Cd_{1-x}Zn_xS$ —подложка Si/(нано SiC), можно надеяться на новые приложения и экономические последствия.

Поэтому в рамках комплексного изучения оптических и люминесцентных свойств ЛФ на основе $Cd_{1-x}Zn_xS$ изучение подложек нового материала Si/(нано-SiC) свойствами поликристаллических пленок, выращенных из водных коллоидных растворов, актуально. Данная работа является продолжением изучения поликристаллической пленки, содержащей люминофор $Cd_{1-x}Zn_xS$: Cu, Ag, выращенной в водном коллоидном растворе соединений ацетата цинка, азотнокислого кадмия и сульфида натрия на подложках нового материала — гетероструктуры Si/(нано-SiC) [10]. Нами [10] было показано, что на поверхности подложки Si/(нано SiC) образуются области полидисперсных частиц разного геометрического размера и химического состава.

Работ по изучению дисперсных частиц на поверхности твердых тел не много. Известна только монография С. Кукушкина и В. Слезова [11], в которой рассмотрены начальные механизмы формирования тонких пленок. Поэтому нам было интересно изучить в силу каких особенностей структуры подложки могут быть сформированы поликристаллы на ее поверхности и предположить механизм образования поликристаллов нитевидной формы.

2. Реагенты, приборы, оборудование и методики. *2.1. Исходные реагенты:* дигидрат ацетата цинка $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$, тетрагидрат азотнокислого кадмия $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, нонагидрат сульфида натрия $Na_2S \cdot 9H_2O$, бидистиллированная вода удельная электропроводность не более 0.5 мСм/м. Активаторы: медь и серебро вводили в виде соответствующих солей $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ и $AgNO_3$. Все реагенты имели квалификацию “х.ч.”. Использовали водные растворы $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и Na_2S (осадитель сульфидов металлов) с концентрацией 1 моль/л. Медь и серебро вводили в количествах 0.02 и 0.06 г/г $Zn_{0.9}Cd_{0.1}S$.

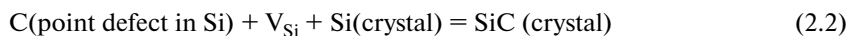
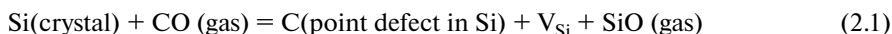
2.2. Приборы и оборудование. Рентгеновский микроdifфрактометр “Дифрей”, Cu-K α при длине волны $\lambda = 0.154$ нм.

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) JSM-35CF (фирмы JEON) в режиме композиционного контраста, ускоряющее напряжение электронов 25 кэВ, ток электронного зонда 0.6 нА. Рентгеновский микроанализатор с рентгеновским спектрометром с дисперсией по энергиям типа Link 860 (фирмы Link).

Микрорамановский конфокальный микроскоп (рамановский Фурье-спектрометр) Witec Alpha 300K (Германия, 2012 г.) с оптическим матричным детектором CCD матрицей (ПЗС (приборы с зарядовой связью) — матрицей). У. Бойл и Дж.Э. Смит были удостоены Нобелевской премии (2009 г.) по физике “за разработку оптических полупроводниковых сенсоров — ПЗС-матриц”. Измерения проведены в геометрии обратного рассеяния $z(xx)z$ (в геометрии “рассеяние назад”) и в диапазоне волновых чисел $100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ и энергий фотонов $\sim 0.01\text{--}0.44$ эВ. Полупроводниковый лазер мощностью 1мВт был использован в качестве источника возбуждения при длине волны возбуждающего излучения $\lambda = 532$ нм. Рамановские измерения были выполнены при комнатной температуре.

Уникальная научная установка “Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок” (Институт проблем машиноведения Российской академии наук, Санкт Петербург).

2.3. *Методики.* Синтез подложек Si/(нано SiC). Монокристаллические подложки Si/(нано SiC) были выращены по новой двухстадийной топохимической реакции:



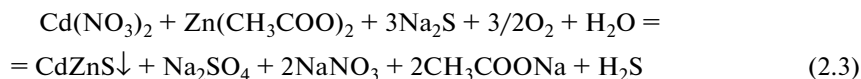
где V_{Si} – кремниевая вакансия. Условия реакции: температура 1100–1300°C, остаточное давление CO газа 70–700 Па.

Коллоидный метод синтеза частиц. Коллоидное осаждение сульфидов проводили в две стадии. В первой стадии готовили водные растворы ацетата цинка и азотнокислого кадмия, содержащих медь (в виде ацетата), серебра (в виде азотнокислой соли) и раствор сульфида натрия (осадитель металлов). Растворы ацетата цинка, азотнокислого кадмия и сульфида натрия имели концентрацию 1 моль/л. Во второй стадии проводили осаждение и легирование сульфидов цинка и кадмия. Затем коллоидный водный раствор разделяли на две части. В одной части после отделения осадка от раствора и вакуумной сушки получали кристаллический осадок и изучали его оптические и структурные характеристики. Другую часть коллоидного раствора использовали для выращивания пленки на поверхности кремниевой подложки с буферным слоем нано-SiC (111).

Рост поликристаллических пленок. Гибридные подложки Si/нано-SiC помещали в чашечку Петри, добавляли определенное количество (заливали определенным количеством) водного коллоидного раствора сульфидного люминофора. Гибридные подложки Si/нано-SiC выдерживали в водном коллоидном растворе до полного свободного осаждения всех коллоидных частиц на поверхность подложки. Свободное осаждение всех коллоидных частиц на поверхность подложки приводило к росту поликристаллических пленок.

Рост поликристаллических пленок из водного коллоидного раствора на подложки Si/нано-SiC проводили при нормальных условиях.

Коллоидное осаждение сульфидов металлов и образование соединений натрия в водном растворе при нормальных условиях протекало по химическим реакциям (2.3...2.5)



3. Экспериментальные результаты и их анализ. 3.1. *Рентгенофазовый анализ.* Дифрактограмма исследуемого осадка приведена на рис. 2. По дифракционным пикам (рис. 2) был индексирован фазовый состав кристаллического осадка. Фазовый состав представлен кристаллами твердого раствора $\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{S}$ кубической модификации $\text{F}\bar{4}3\text{m}(\text{T}_d^2)$ (PDF card: 24-1137), сульфата натрия (Na_2SO_4) орторомбической модификации, Fddd (PDF card: 05-0631); натрий-кадмий сульфида ($\text{Na}_6\text{Cd}_7\text{S}_{10}$) моноклинной модификации, C 2/m (PDF card: 51-1427).

3.2. *Электронно-микроскопическое исследование поверхности поликристаллической пленки, содержащей твердый раствор, соединения солей натрия, выращенной в водном коллоидном растворе.*

3.2.1. *Растровая электронная микроскопия в режимах использования вторичных и обратно отраженных электронов (ВЭ) и (ОЭ).*

РЭМ-изображения участков поверхности пленки ЛФ, соединений солей натрия методом контраста в режимах ВЭ и ОЭ при увеличении микроскопа $\cdot 10^2 \dots \cdot 10^4$ раз на поверхности гибридных подложек Si/(нано-SiC): (I) (образец подложки FK-1161), (II) (образец подложки FK-872) поликристаллические (рис. 3).

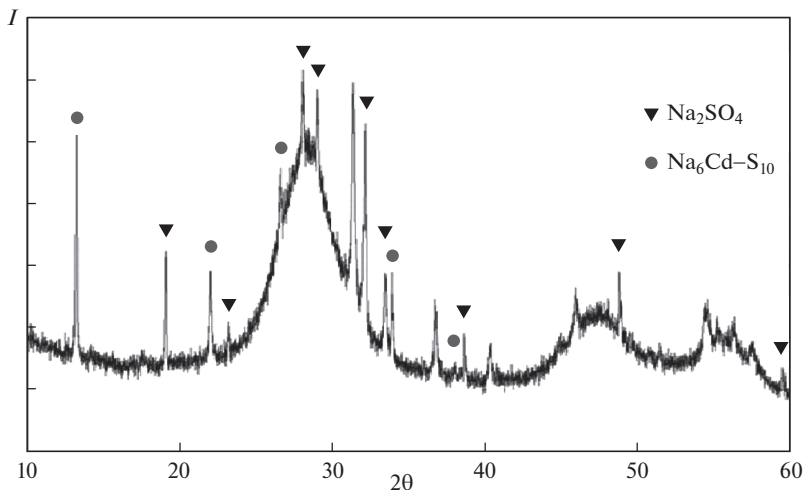


Рис. 2

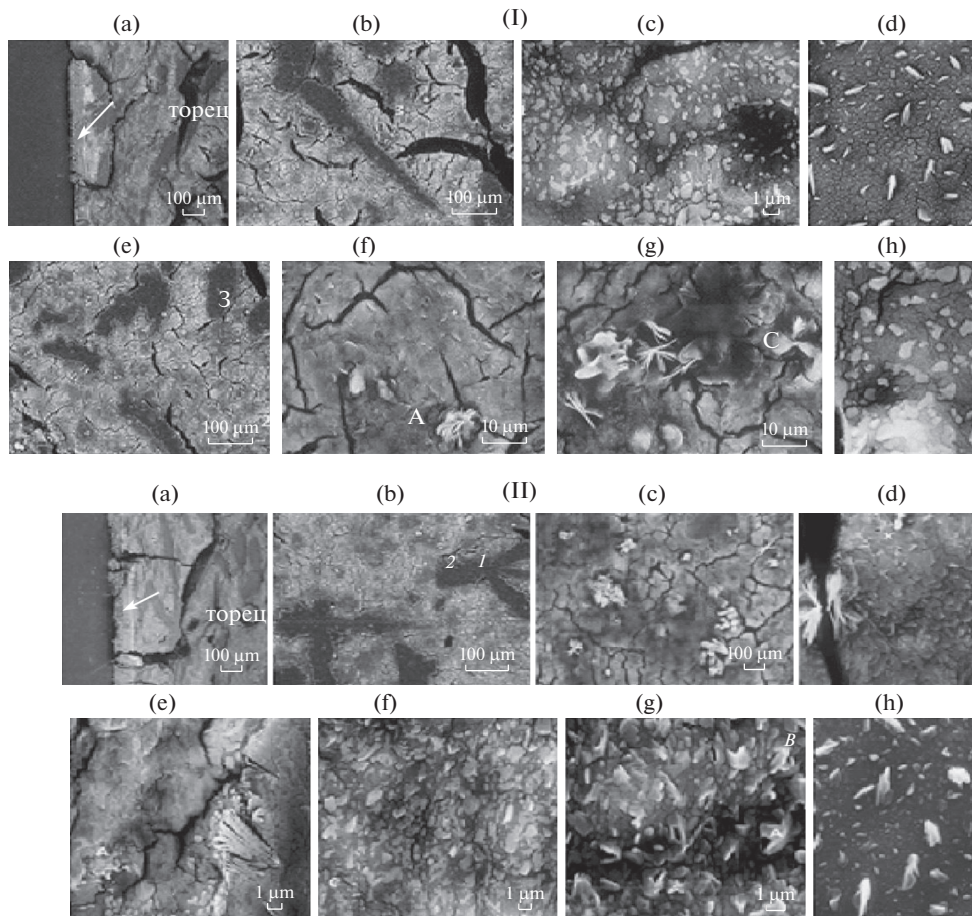


Рис. 3

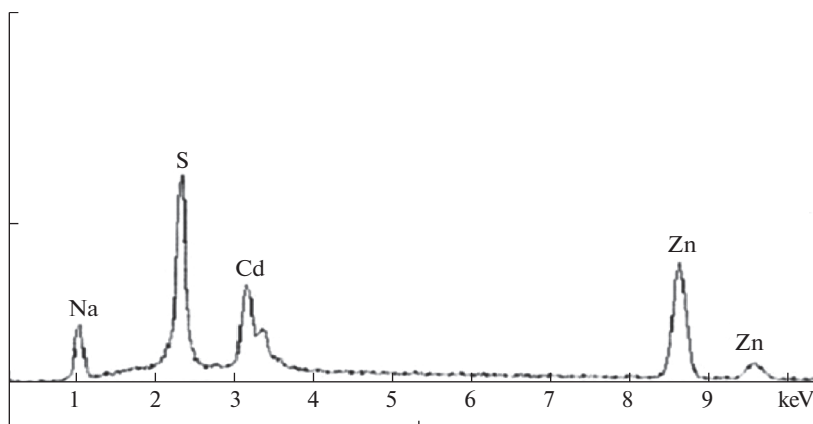


Рис. 4

Подложки Si/нано-SiC (образец подложки FK-1161) и (образец подложки FK-872) отличались друг от друга значениями электрического сопротивления поверхностей. Значения электрического сопротивления поверхностей образцов подложек FK-1161 и FK-872 были 59.5 (кОм)/120 (кОм) и 25 (кОм)/0.8 (МОм) соответственно. Как видно из значений электрических сопротивлений поверхность подложек со стороны карбида кремния приблизительно в 2 ((I) образец подложки FK-1161) и 32 раза ((II) образец подложки FK-872) превышает сопротивление со стороны кремния. Однако, различие в значениях электрического сопротивления исходных подложек, практически не влияло на морфологию поликристаллических пленок, выращенных на них из водного коллоидного раствора. На участках поверхности поликристаллических пленок, выращенных на образце подложки (I) и образце подложки (II) (рис. 3) видны: сильная шероховатость, неровности, трещины разного размера.

Исследование морфологии методом контраста с режиме ОЭ показало, что поликристаллы пленки представлены микрообразованиями нитевидной (тип С), игольчатой (тип А) и овальной (тип В) формами и разной кристаллической структурой. Причем области пк различных форм расположены не хаотично, а сосредоточены на определенных участках поверхности поликристаллической пленки, выращенной на подложке Si/(нано-SiC).

3.2.2. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDXS) (рис. 4, табл. 1–3). Методом EDXS было установлено, что во всех формах поликристаллов присутствуют химические элементы: Zn, Cd, S и Na (рис. 4). В режиме ОЭ по характеристическому спектру рентгеновского излучения были определены концентрации химических элементов в пк пленке на поверхности подложки (табл. 1), в микрообразованиях характерных фазовых областей разной степени освещенности (табл. 2), характерных локальных микрообразований (табл. 3). Для этого на поверхности пк пленки были выбраны три участка достаточно большой площади и в каждом из них определены концентрации химических элементов в ат. %. Усредненные значения концентраций химических элементов по трем выбранным участкам пк пленки представлены в табл. 1. Усредненный состав пк пленки соответствует твердому раствору $\text{Cd}_{0.26}\text{Zn}_{0.74}\text{S}$ (табл. 1). Состав микрообразований характерных фазовых областей белого цвета (обозначение 1фб), серого цвета (обозначение 2фс) (табл. 2) соответствуют усредненному составу пк пленки (табл. 1). Состав микрообразований характерной фазовой области темного цвета (обозначение 3фт), расположенной ближе к поверхности пленки больше обога-

Таблица 1

	Элементы				Формула	Cd/S	Zn/S	S/(Zn+Cd)
	Na	S	Zn	Cd				
Среднее	15.3	29.6	43.8	26.7	$Cd_{0.26}Zn_{0.74}S$	0.9	1.5	0.42

Таблица 2

Фазы	Элементы				Формула	Cd/S	Zn/S	S/(Zn+Cd)
	Na	S	Zn	Cd				
1 фб	3	16	63	22	$Cd_{0.26}Zn_{0.74}S$	1.4	3.9	0.19
2 фс	12	23	57	20	$Cd_{0.26}Zn_{0.74}S$	0.9	2.5	0.30
3 фт	16.4	30.9	41.9	27.2	$Cd_{0.37}Zn_{0.63}S$ ($Na_6Cd_7S_{10}$, Na_2SO_4)	0.1	0.1	4.3

Таблица 3

Тип	Элементы				Формула	Cd/S	Zn/S	S/(Zn+Cd)
	Na	S	Zn	Cd				
А, В	9	18.9	62.3	18.8	$Cd_{0.23}Zn_{0.77}S$	1.0 ± 0.2	3.3 ± 0.5	0.23
С	10	9	83	8	$Cd_{0.09}Zn_{0.91}S$	0.9	9.0	~0.1

шен кадмием, серой и натрием. Предполагаем, что состав фазовой области темного цвета представлен составом твердого раствора $Cd_{0.37}Zn_{0.63}S$, соединениями солей натрия: $Na_6Cd_7S_{10}$, Na_2SO_4 .

Игольчатые и овальные микрообразования представлены составом $Cd_{0.23}Zn_{0.77}S$ (табл. 3), который приближается к усредненному составу твердого раствора пк пленки (табл. 1), а также к составу микрообразований характерных фазовых областей 1фб и 2фс (табл. 2). Нитевидные микрообразования представлены составом $Cd_{0.09}Zn_{0.91}S$ (табл. 3). Этот состав близок к расчетному составу твердого раствора и подтвержден методом РФА.

3.3. Исследование поверхности подложки после удаления с ее поверхности выращенных в водном коллоидном растворе ЛФ, соединений солей натрия методом рамановской спектроскопии.

3.3.1. Рамановская спектроскопия (рис. 5, табл. 4).

На рамановских спектрах (рис. 5) координатные оси обозначены буквами: I – интенсивность рассеяния света, вызванная колебаниями кристаллических решеток, в относительных единицах (ось ординат), R – рамановский сдвиг, cm^{-1} (ось абсцисс).

На рамановских спектрах (рис. 5а, 5б) хорошо видны линии кремния при 522, 300 cm^{-1} . Линия при 973 cm^{-1} (рис. 5б) сложная [7], [32–34] и обусловлена присутствием кремния и политипов карбида кремния, поскольку кремний не полностью преобразуется в карбид кремния [32] (табл. 4). В табл. 4 приведена идентификация линий подложки Si/(нано-SiC) методом рамановской спектроскопии после удаления поликристаллической пленки с поверхности подложки. В табл. 4 в левом столбце приведены значения волновых чисел (ВЧ), cm^{-1} . По значениям ВЧ в соответствии со сведениями из литературы были интерпретированы линии на рамановских спектрах (рис. 5а, 5б).

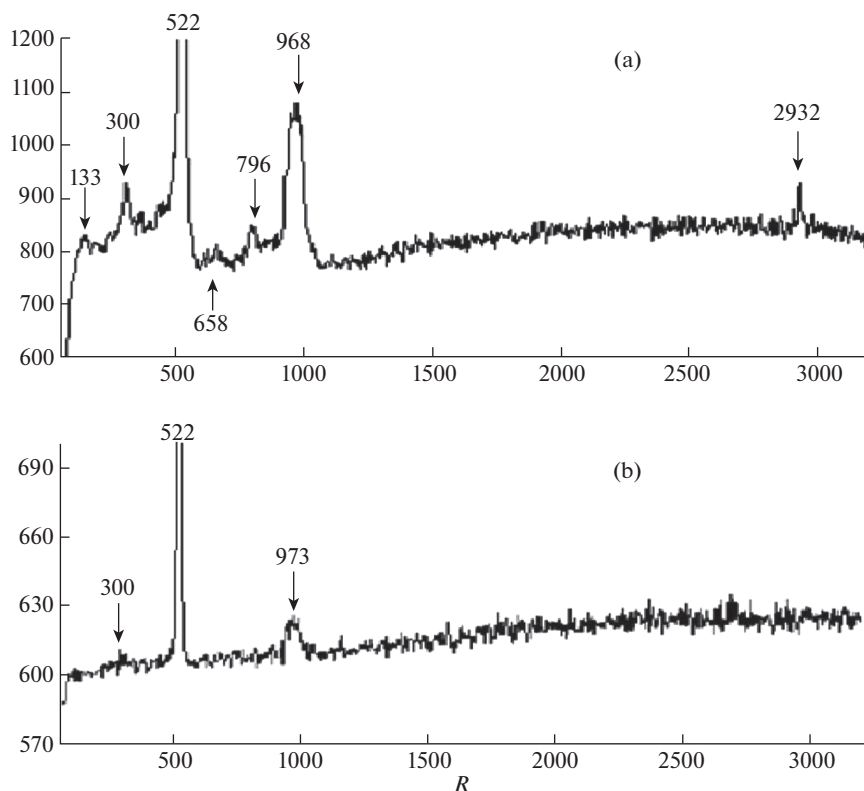


Рис. 5

Предполагаем, что в водном коллоидном растворе кремний с кислородом образует Si–O–Si тетраэдры кремнекислородного каркаса. Мостиковые колебания тетраэдрического каркаса при 810 см^{-1} в подложке Si/(нано-SiC) приводят к снижению упругого напряжения в политипном слое SiC и, как следствие, линия при 973 см^{-1} расщепляется на две линии, относящиеся к гексагональному LO H–SiC при 968 см^{-1} и кубическому TO–3C–SiC при 796 см^{-1} [12]. Поскольку предполагаем, что между этими линиями встраиваются тетраэдры кремнекислородного каркаса Si–O–Si (линия при 810 см^{-1} на рис. 5а не показана из-за масштаба оси абсцисс (R)).

Заключение. Данное физико-химическое исследование поверхности поликристаллической пленки, содержащей твердые растворы на основе сульфидов кадмия и цинка, соединения солей натрия (Na_2SO_4 , $\text{Na}_6\text{Cd}_7\text{S}_{10}$) позволяет расширить возможности исследования структурных свойств нового материала Si/(нано-SiC), используемого в качестве полупроводниковых подложек. Методом РФА установлен фазовый состав пк пленки и показано, что совместно с твердым раствором (Cd(Zn)S) в поликристаллах присутствуют соединения солей натрия. Методом EDXS энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (англ. Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDXS) установлен элементный состав пленки (ат. %): цинк, кадмий, сера и натрий. Нитевидные пк представлены твердым раствором $\text{Cd}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{S}$, а игольчатые и овальные – твердым раствором $\text{Cd}_{0,23}\text{Zn}_{0,77}\text{S}$. Методом подтверждено, что сросшиеся 1D нити поликристаллов образуются в пустотах, у краев подложки, в приоткрывающихся трещинах, где лучше теплоотвод.

Таблица 4

ВЧ	Соединение и ссылка
133	LA 6H-SiC [12], LA SiC [2], [15]
300	Si, (Si+CdS), Cd _{1-x} Zn _x S, CdS (~304 cm ⁻¹) [16] CdS: 300 и 602 cm ⁻¹ [17]; CdS: 305 и 612 cm ⁻¹ , Cd _{1-x} Zn _x S (0 ≤ x ≤ 0.13) в боросиликатном стекле [18]; CdS: 300 (1LO), 600(2LO), 900 (3LO) cm ⁻¹ [19]; CdS (302 cm ⁻¹ 1LO), как сфалерита, так и вюрцита, ZnS (350 cm ⁻¹ LO) [20]; (CdS+ Si+Cd _{1-x} Zn _x S [21]; Si(~300 и 525 cm ⁻¹) [22]
522	TO Si crystal (521 cm ⁻¹) и низкочастотная компонента вблизи 480 cm ⁻¹ связана с аморфной фазой [23]; [24]; Si _{amorphous} смещает линию на 3.9 cm ⁻¹ в менее энергетическую область от 522 до 518.1 cm ⁻¹ [25]; Si (520.5 cm ⁻¹) [26]; Si (520 cm ⁻¹) [17]; Si (520 и 900 cm ⁻¹ Si-substrate) [27]
658	? Cd _{1-x} Zn _x S [28]
796	TO 3C-SiC, TO 4H-SiC, TO 6H-SiC (797 cm ⁻¹) [12]; 3C-SiC (792 и 772 cm ⁻¹) [15]
810	предположительно Si–O–Si тетраэдров кремнекислородного каркаса [29]
968	960 cm ⁻¹ (Si+ LO 3C-SiC) [30]; LO 4H-SiC (964 cm ⁻¹), LO 6H-SiC (965 cm ⁻¹), LO 3C-SiC (972 cm ⁻¹) [12]; LO SiC [2]; 965 cm ⁻¹ [31]
973	(Si+SiC) [7], [32–34]
2932	~2950 cm ⁻¹ идентифицированы группы C–H [31]; sp ³ CH ₃ [35]; углерод графитоподобный [36]

Предположительно иллюстрация механизма роста или самосборки композитной структуры Na₂SO₄/Si/Cd_{0.1}Zn_{0.9}S – сросшихся одномерных 1D поликристаллов “снизу–вверх” ориентации “жидкость–твердое–твердое” (ЖТТ), выращенной из водного коллоидного раствора приведена на рис. 6.

При помещении подложек в водный коллоидный раствор внутреннее поровое пространство заполняется электролитом, содержащем ионы натрия и сульфатные ионы. На наружной поверхности подложек со стороны матрицы кремния осаждаются труднорастворимые соединения (Cd(Zn)S). Произведения растворимости (ПР) сульфида цинка и сульфида кадмия при температуре 25°C равны 1.1×10^{-24} и 1.4×10^{-28} соответственно. При нахождении раствора сульфата натрия в микропоровом пространстве возникает пересыщенный раствор и внутри пор (пустот) происходит его кристаллизация. В поровом пространстве кристаллы сульфата натрия осаждаются (кристаллизуются) в виде зародышевых нитевидных образований из-за стесненных условий. При кристаллизации сульфата натрия выделяется энергия кристаллизации, которая выталкивает кристалл сульфата натрия из пор (пористой среды). В пористой среде “раствор всасывается через капиллярные поры и при испарении с верхних поверхностей осаждаются кристаллы”, которые и приводят к трещинам. Вдоль трещин приток вещества в ней происходит интенсивнее. Опять происходит пересыщение раствора Na₂SO₄ и его кристаллизация на поверхности поры. Такой механизм всасывание–пересыщение–кристаллизация приводят к тому, что нитевидный кристалл сульфата натрия в растворе растет основанием. При росте основанием длина нитевидного кристалла определяется значением величины кристаллизационного давления. Но на кончике



Рис. 6

кристалла Na_2SO_4 осаждается атом кремния или молекула $\text{Cd}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{S}$, поскольку параметры кристаллических решеток кремния и твердого раствора $\text{Cd}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{S}$ практически одинаковые, $a_{\text{Si}} = a_{\text{Cd}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{S}} = 0.543$ (нм). Поэтому без упругого напряжения, поскольку отсутствует несоответствие параметров кристаллических решеток, молекула твердого раствора $\text{Cd}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{S}$ может занять место вакансии кремния V_{Si} и при этом образуется композитная структура $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Cd}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{S}$ нитевидной формы.

Или заключение иными словами. Таким образом, экспериментальным исследованием морфологии поверхности поликристаллической пленки, содержащей поликристаллы твердого раствора (CdZnS), соединения солей натрия, было установлено, что ориентацию поликристаллов на поверхности пленки задает промежуточный (буферный) слой, включенный в исходную кристаллическую структуру кремниевой матрицы. Выращенная поликристаллическая пленка из водного коллоидного раствора, содержащего ацетат цинка, нитрат кадмия, сульфид натрия на подложке нового материала $\text{Si}/(\text{нано SiC})$, позволяет улучшить ее оптические свойства. Эффект улучшения оптических свойств подложки $\text{Si}/(\text{нано SiC})$ выявлен на основе анализа ее рамановского спектра, который был снят после удаления поликристаллической пленки. Механизм улучшения оптических свойств подложки объяснили присутствием на ее поверхности поликристаллов (дендритов) нитевидной и игольчатой форм, выращенных из водного коллоидного раствора, содержащего соединения солей натрия, в частности сульфата натрия, по некаталитическому механизму роста “жидкость–твердое–твердое” (ЖТТ). Особенность выращенных поликристаллов на пленке в водном коллоидном растворе в том, что поликристаллы приводят к улучшению оптических свойств. Это достигается усилением эффекта рассеяния света дендритами, выращенными методом свободного осаждения в неравновесных термодинамических условиях на подложке нового материала. Такие дендритные пленки, содержащие люминофор на основе твердых растворов $\text{Cd}(\text{Zn})\text{S}$, сульфата натрия, выращенные из исследуемого водного коллоидного раствора на поверхности подложки $\text{Si}/(\text{нано-SiC})$ могут быть использованы как твердотельные сенсоры в нано-микроприборах.

Благодарности. Авторы выражают благодарность С.А. Кукушкину за постоянное внимание и поддержку, особую благодарность А.В. Редькову за измерение рамановских спектров и их обсуждение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* A new method for the synthesis of epitaxial layers of silicon carbide on silicon owing to formation of dilatation dipoles // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113 . P. 024909.
2. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* Theory and practice of SiC growth on Si and its applications to wide-gap semiconductor films // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 2014. V. 47. P. 313001.
3. *Кукушкин С.А., Осипов А.В., Феоктистов Н.А.* Синтез эпитаксиальных пленок карбида кремния методом замещения атомов в кристаллической решетке кремния (Обзор) // *Физика твердого тела.* 2014. Т. 56. Вып. 8. С. 1457–1485.
4. *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* Механизм образования углеродно-вакансионных структур в карбиде кремния при его росте методом замещения атомов // *Физика твердого тела.* 2018. Т. 60. Вып. 9. С. 1841–1846.
5. *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* Фазовый переход первого рода через промежуточное состояние // *Физика твердого тела.* 2014. Т. 56. Вып. 4. С. 761–768.
6. *Кукушкин С.А., Осипов А.В., Вчерашний Д.Б., Обухов С.А., Феоктистов Н.А.* Подвижность носителей заряда в легированных слоях SiC, выращенных новым методом эпитаксии на Si // *Письма в журнал технической физики.* 2013. Т. 39. Вып. 10. С. 81–88.
7. *Кукушкин С.А., Лукьянов А.В., Осипов А.В., Феоктистов Н.А.* Эпитаксиальный карбид кремния на 6-дюймовой пластине кремния // *Письма в журнал технической физики.* 2014. Т. 40. Вып. 1. С. 71–79.
8. *Сергеева Н.М., Богданов С.П.* Управление оптическими свойствами люминофора $Cd_{1-x}Zn_xS$, содержащего пары легирующих металлов на основе меди, серебра, марганца // *Оптический журнал.* 2017. Т. 84. Вып. 7. С. 70–79.
9. *Сергеева Н.М., Богданов С.П., Омаров Ш.О.* Синтез и изучение люминофоров на основе твердого раствора сульфидов кадмия и цинка // *Известия Санкт-Петербургского гос. Технологического института (Технического университета).* 2018. № 46. С. 53–57.
10. *Сергеева Н.М.* Самоорганизация дисперсных частиц при осаждении на поверхность гетероструктуры Si/нано SiC в водном коллоидном растворе // В: *Наукоемкие технологии функцион. матер.: тез. докл. V МНТК, 10–12 окт. 2018 г.* СПб.: СПбГИКиТ, 2018. 90 с., С. 11–13.
11. *Кукушкин С.А., Слезов В.В.* // *Дисперсные системы на поверхности твердых тел: механизмы образования тонких пленок (эволюционный подход).* СПб.: Наука. 1996. 304 с.
12. *Аксянов И.Г., Компан М.Е., Кулькова И.В.* Комбинационное рассеяние света в мозаичных пленках карбида кремния // *Физика твердого тела.* 2010. Т. 52. Вып. 9. С. 1724–1728.
13. *Компан М.Е., Аксянов И.Г., Кулькова И.В., Кукушкин С.А., Осипов А.В., Феоктистов Н.А.* Спектры люминесценции гексагональных форм карбида кремния в мозаичных пленках, полученных методом твердотельной эпитаксии // *Физика твердого тела.* 2009. Т. 51. Вып. 12. С. 2326–2330.
14. *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* Микроскопическое описание механизма перехода между поли-типами 2H и 4H карбида кремния // *Физика твердого тела* 2019. Т. 61. Вып. 3. С. 422–425.
15. *Bechelany M., Brioude A., Cornu D., Ferro G., Miele P.* A Raman Spectroscopy Study of Individual SiC Nanowires // *Advanced Functional Materials.* 2007. V. 17. Iss. 6. P. 939–943.
16. *Sahoo S., Dhara S., Sivasubramanian V., Kalavathi S., Arora A.K.* Phonon confinement and substitutional disorder in $Cd_{1-x}Zn_xS$ nanocrystals // *J. Raman spectroscopy.* 2009. V. 40. Iss. 8. P. 1050–1054.
17. *Abdi A., Titova L.V., Smith L.M., Jackson H.E., Yarrison-Rice J.M., Lensch J.L., Lauhon L.J.* Resonant Raman scattering from CdS nanowires // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 043118.
18. *Azhniuk Yu.M., Gomonnai A.V., Lopushansky V.V., Hutych Yu.I., Turok I.I., Zahn D.R.T.* Resonant Raman scattering studies of $Cd_{1-x}Zn_xS$ nanocrystals // *J. Physics: Conference Series.* 2007. V. 92. P. 012044. Phonons 2007 – 12th International Conference on Phonon Scattering in Condensed Matter 15–20 July 2007, Paris, France.
19. *Антипов В.В., Кукушкин С.А., Осипов А.В.* Эпитаксиальный рост пленок теллурида кадмия на кремнии с буферным слоем карбида кремния // *Физика твердого тела.* 2017. Т. 59. Вып. 2. С. 385–388.

20. *Cherin P., Lind E.L., Davis E.A.* The Preparation and Crystallography of Cadmium Zinc Sulfide Solid Solutions // *J. Electrochem. Soc.* 1970. V. 117. Iss. 2. P. 233–236.
21. *Macias-Sanchez, Nava R., Hernandez-Morales V., Acosta-Silva Y.J., Pawelec B., Al-Zahrani S.M., Navarro R.M., Fierro J.L.G.* Cd_{1-x}Zn_xS supported on SBA-16 as photocatalysts for water splitting under visible light: Influence of Zn concentration // *International J. hydrogen energy.* 2013. V. 38. Iss. 27. P. 11799–11810.
22. *Кукушкин С.А., Осипов А.В., Редьков А.В.* Отделение эпитаксиальных гетероструктур III-N/SiC от подложки Si и их перенос на подложки других типов // *Физика и техника полупроводников.* 2017. Т. 51. Вып. 3. С. 414–420.
23. *Голубев В.Г., Давыдов В.Ю., Медведев А.В., Певцов А.Б., Феоктистов Н.А.* Спектры рамановского рассеяния и электропроводность тонких пленок кремния со смешанным аморфно-нанокристаллическим фазовым составом: определение объемной доли нанокристаллической фазы // *Физика твердого тела.* 1997. Т. 39. Вып. 8. С. 1348–1353.
24. *Tsu R., Shen H., Dutta M.* Correlation of Raman and photoluminescence spectra of porous silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1992. V. 60. Iss. 1. P. 112.
25. *Ehbrecht M., Ferkel H., Huisken F., Holz L., Polivanov Yu.N., Smirnov V.V., Stelmakh O.M., Schmidt R.* Deposition and analysis of silicon clusters generated by laser-induced gas phase reaction // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 78. Iss. 9. P. 5302.
26. *Дорофеев С.Г., Кононов Н.Н., Ищенко А.А., Васильев Р.Б., Гольдштрах М.А., Зайцева К.В., Колташев В.В., Плотишченко В.Г., Тихонович О.В.* Оптические и структурные свойства тонких пленок, осажденных из золя наночастиц кремния // *Физика и техника полупроводников.* 2009. Т. 43. Вып. 11. С. 1460–1467.
27. *Гусева М.Б., Бабеев В.Г., Хвостов В.В., Коняшин И.Ю., Коробов Ю.А., Новиков Н.Д.* Использование конфлюэнтного анализа для оценки влияния электрофизических параметров прямозонных полупроводниковых материалов на результаты интервального оценивания зависимости интенсивности катодолюминесценции от энергии электронного пучка. Результаты математического моделирования // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2007. № 10. С. 22–30.
28. *Devadoss I., Muthukumar S., Ashokkumar M.* Structural and optical properties of Cd_{1-x}Zn_xS (0 ≤ x ≤ 0.3) nanoparticles // *J. Materials Science: Materials in Electronics.* 2014. V. 25. Iss. 8. P. 3308–3317.
29. *Механокомпозиты – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами / [А.И. Анчаров и др.]. Отв. ред. О.И. Ломовский. РАН СО. Новосибирск: Изд. СО РАН.* 2010. 424 с., С. 147.
30. *Грудинкин С.А., Кукушкин С.А., Осипов А.В., Феоктистов Н.А.* ИК-спектры углерод-вакансионных кластеров при топомимическом превращении кремния в карбид кремния // *Физика твердого тела.* 2017. Т. 59. Вып. 12. С. 2403–2408.
31. *Nakamoto K.* // *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Theory and Applications in Inorganic Chemistry.* J. Wiley & Sons, Inc. 2008.
32. *Kukushkin S.A., Osipov A.V., Redkov A.V., Grashchenko A.S., Feoktistov N.A., Fedotov S.D., Statsenko V.N., Sokolov E.M., Timoshenkov S.P.* A new Method for synthesis of epitaxial films of silicon carbide on sapphire substrates (α-Al₂O₃) // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2018. V. 57. P. 82–96.
33. *Редьков А.В., Гращенко А.С., Кукушкин С.А., Осипов А.В., Котляр К.П., Лихачев А.И., Нащекин А.В., Сошников И.П.* Эволюция ансамбля микропор в структуре SiC/Si в процессе роста методом замещения атомов // *ФТТ.* 2019. Т. 61. Вып. 3. С. 433–440.
34. *Резник Р.Р., Котляр К.П., Илькив И.В., Сошников И.П., Кукушкин С.А., Осипов А.В., Никитина Е.В., Цырлин Г.Э.* Рост и оптические свойства нитевидных нанокристаллов GaN, выращенных на гибридной подложке SiC/Si(111) методом молекулярно-пучковой эпитаксии // *ФТТ.* 2016. Т. 58. Вып. 10. С. 1886–1889.
35. *Ременюк А.Д., Звонарева Т.К., Захарова И.Б., Толмачев В.А., Беляков Л.В., Перова Т.С.* Исследование оптических свойств аморфного углерода, модифицированного платиной // *Физика и техника полупроводников.* 2009. Т. 43. Вып. 7. С. 947–952.
36. *Бискэ Н.С.* Спектроскопия комбинационного рассеяния света природных графитов: сравнительный анализ // В: 6-й Сибирский семинар по спектроскопии комбинационного рассеяния света. Материалы семинара. (Красноярск: Ин-т физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 2017, 232 с., С. 166–172).