

RADIAȚII X ÎN APLICAȚII AVANSATE DE CERCETARE A MATERIALELOR ȘI STRUCTURILOR DE DIFERITĂ DIMENSIONALITATE

Gheorghe GHILEȚCHII

CZU: 539.26:621.315.592

ghiletcii.gheorghe@usm.md

În lucrare au fost aplicate metodele de măsurare (XRD, GI-XRD, XRR etc.) bazate pe interacțiunea razelor X cu materialele cristaline cu diferită dimensionalitate și structură: pulbere (CdSe(c)), nanopulbere (CdSe), straturi subțiri semiconductoare policristaline (ZnSnN₂/glass și Ga₂S₃/pSi), strat epitaxial (CaF₂), suprapunerea (PbTe/SnTe/Si(111)). A fost realizat studiul proprietăților fizice în funcție de parametrii tehnologici pentru: filmele ZnSnN₂ – ținte cu diferită concentrație atomică de Zn și Sn, diferite temperaturi ale suportului de sticlă; nanopulberi de CdSe – diferit timp de sintentizare; straturile subțiri semiconductoare policristaline Ga₂S₃/pSi – diferite temperaturi ale suportului și cicluri de depunere. Pentru măsurarea probelor s-a utilizat difractometrul Panalytical Empyrean cu geometria Bragg-Brentano cu tubul de raze X cu anod de Cu($\lambda_{\text{K}\alpha 1}=1,540598\text{\AA}$, $\lambda_{\text{K}\alpha 2}=1,5444260\text{\AA}$).

a) Analiza structurală a pulberilor cristaline de CdSe sintetizate chimic [1]. Pentru investigarea pulberilor s-a utilizat modul de măsurare (θ - 2θ). În acest mod de măsurare optica incidentă și optica difractată se deplasează cu aceeași viteză unghiulară pe arcul de focusare colectând informația ce ține de difracția razelor X. Analiza cantitativă a implicat analiza completă a profilului prin metoda Rietveld [2, 3] care constă în minimizarea diferenței dintre intensitatea observată ($y_{\text{obs}i}$) și cea calculată (y_{ci}) în fiecare punct i al difractogramei prin metoda celor mai mici pătrate. În acest model (y_{ci}) pentru un eșantion compus din n faze este dată de relația:

$$y_{ci} = \sum_{j=1}^n [s \sum_{hkl} LP(2\theta_{hkl}) p_{hkl} |F_{hkl}|^2 F_{\text{prof}}(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) T_{hkl} A]_j + y_{bi}, \quad (1)$$

unde: s – factorul de scară, $LP(2\theta_{hkl}) p_{hkl}$ – factorul de polarizare Lorentz, p_{hkl} – factorul de multiplicitate, F_{hkl} – factorul de structură, $F_{\text{prof}}(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$ – funcția de profil a maximumului provenit de la reflexia de la planul cu hkl dat, T_{hkl} – factorul de texturare, A – factorul de absorbție, y_{bi} – intensitatea fonului în punctul i .

În lucrarea [4] se arată următoarea dependență a factorului de scară pentru faza p și concentrația masică a acesteia în eșantionul dat:

$$w_p = \frac{s_p(ZMV)_p}{\sum_{j=1}^n s_j(ZMV)_j}, \quad (2)$$

unde: s_p – factorul de scară a fazei p ; Z – unități de formulă în celula elementară;

razelor X din fasciculul incident, care, de regulă, este mult mai mare decât grosimea filmului. În configurația GI-XRD optica incidentă se fixează sub un unghi ω față de planul probei, iar optica difractată se deplasează pe cercul de focalizare. Variind ω se obțin informații de la diferite adâncimi ale probei. Pentru măsurarea filmelor $ZnSnN_2$ /glass optica incidentă a fost fixată sub unghiul optimal de $\omega = 0,5^\circ$.

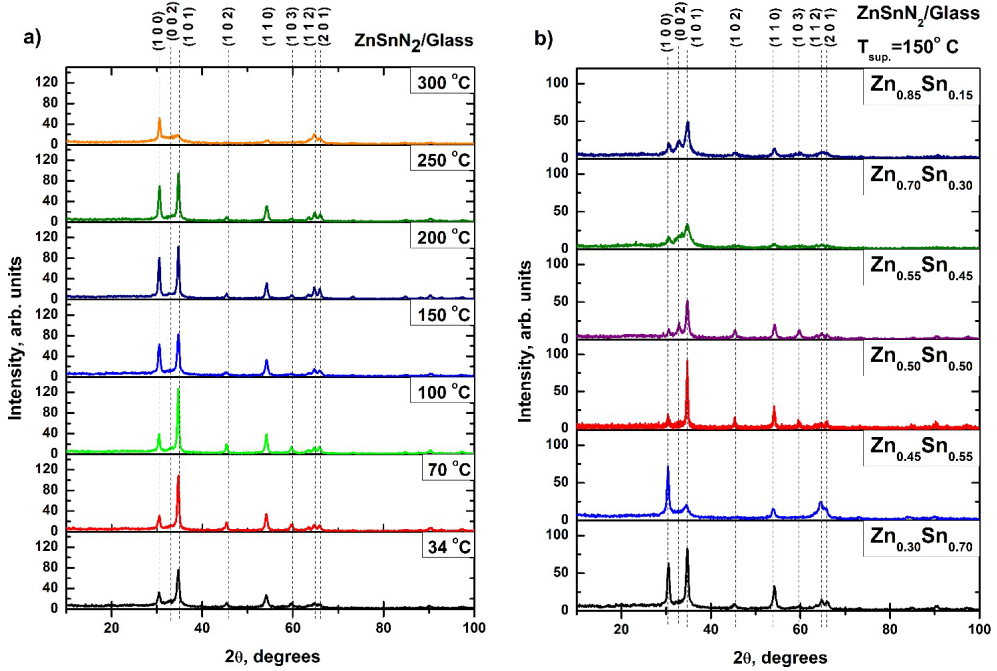


Fig.2. Tabloul de difracție $ZnSnN_2$ /sticlă: a) ținta $Zn_{0,30}Sn_{0,70}$; b) în funcție de concentrația atomică de Zn și Sn

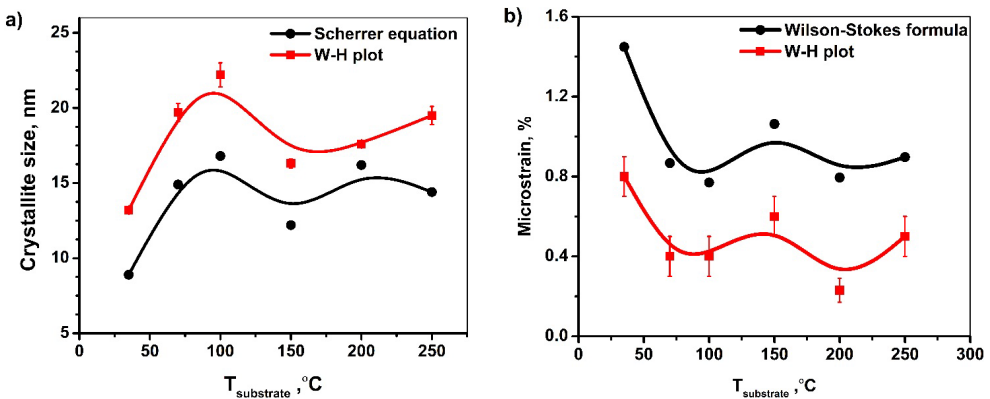


Fig.3. Parametrii fizici determinați din GI-XRD pentru $ZnSnN_2$ /sticlă: a) dimensiunea cristalitelor; b) microdistorsiunea în funcție de temperatura suportului.

În baza măsurărilor GI-XRD, XRR și aplicării metodelor Rietveld și Williamson-Hall s-a determinat că straturile subțiri semiconductoare policristaline $ZnSnN_2$ /sticlă obținute cu utilizarea țintelor cu diferită concentrație atomică a Zn și Sn au structura cristalină hexagonală de tip wurtzite cu parametrii rețelei cristaline $a = b = 3,392 \text{ \AA}$; $c = 5,489 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$ și sunt influențați de temperatura suportului. La utilizarea țintelor cu diferită concentrație atomică de Zn și Sn pe suportul de sticlă nu se observă formarea altor faze cristaline. Utilizând ținta de $Zn_{0,30}Sn_{0,70}$ pe suportul de sticlă s-au obținut straturi subțiri cu grosimea cuprinsă între 190 nm și 320 nm, care crește odată cu creșterea temperaturii suportului. Cristalitele au dimensiuni cuprinse între 13 nm și 22 nm.

c) XRR (X-ray reflectivity) în cercetarea straturilor epitaxiale CaF_2 . XRR se bazează pe interferența razelor X reflectate la interfețele dintre straturi cu indici de refracție diferiți pentru razele X. Această metodă permite determinarea grosimii filmelor. În configurația dată optica incidentă și optica difractată se deplasează pe cercul de focalizare cu pasul de sutimi de grad colectând informații. Măsurarea reflectivității razelor X se efectuează uzual la unghiuri cu valoarea maximală de $\theta_i \sim 2^\circ$. Principala cerință față de filmele subțiri este rugozitatea mică a suprafeței, pentru $\theta_i = \theta_r$. Metoda este numită speculară. Relația pentru calculul grosimii straturilor este:

$$d = \frac{\lambda}{2\Delta\theta} = \frac{\lambda}{2(\sqrt{\cos^2\theta_{icrit} - \cos^2\theta_2} - \sqrt{\cos^2\theta_{icrit} - \cos^2\theta_1})} \quad (3)$$

unde $\Delta\theta$ este interfranja dintre maximele de reflectivitate, θ_{icrit} – unghiul critic pentru care are loc reflexia totală $\theta_{icrit} = \sqrt{2\delta} \propto \sqrt{\rho}$ (ρ – densitatea materialului).

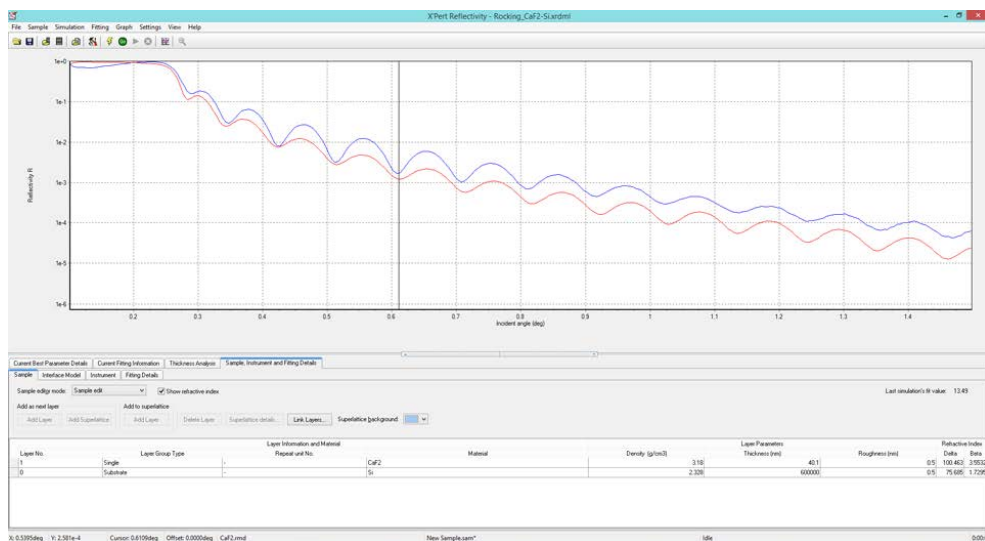


Fig.4. Screenshot-ul soft-ului X'Pert Reflectivity [7] de vizualizare a datelor măsurate prin metoda XRR. Graficul albastru – experimental, roșu – teoretic.

Pentru a determina grosimea stratului subțire epitaxial de CaF_2 din dependența reflectivității de unghiul de incidență măsurată în modul specular, s-au determinat pozițiile unghiului critic $\theta_{\text{icrit}} = 0,2737$ și a două franje adiacente $\theta_1 = 0,511$; $\theta_2 = 0,60592$, apoi utilizând relația de calcul (3) s-a obținut $d = 40 \text{ nm}$.

d) Cercetarea materialelor și structurilor avansate – suprarețea PbTe/SnTe. În lucrarea dată s-a studiat suprarețea de PbTe/SnTe crescută pe suportul de Si(111) [8, 9]. Pentru a efectua măsurarea probei ea a fost aliniată după planurile cristalografice ale PbTe(222) și nu după suprafața filmului. Ținând cont de eroarea de determinare a poziției maximumului și de faptul că unghiurile pe Fig. 4 sunt în grade, relația de calcul pentru perioada suprareței a fost determinată cu relația:

$$T = \frac{57,3\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta_{SL_0}} \quad (4)$$

Substituind în relația de calcul datele $\theta_{SL_1} = 23,321^\circ$; $\theta_{SL_2} = 21,902^\circ$ $\theta_{SL_0} = 24,465^\circ$ și λ s-a determinat că suprarețea are perioada egală cu $34,17\text{\AA}$:

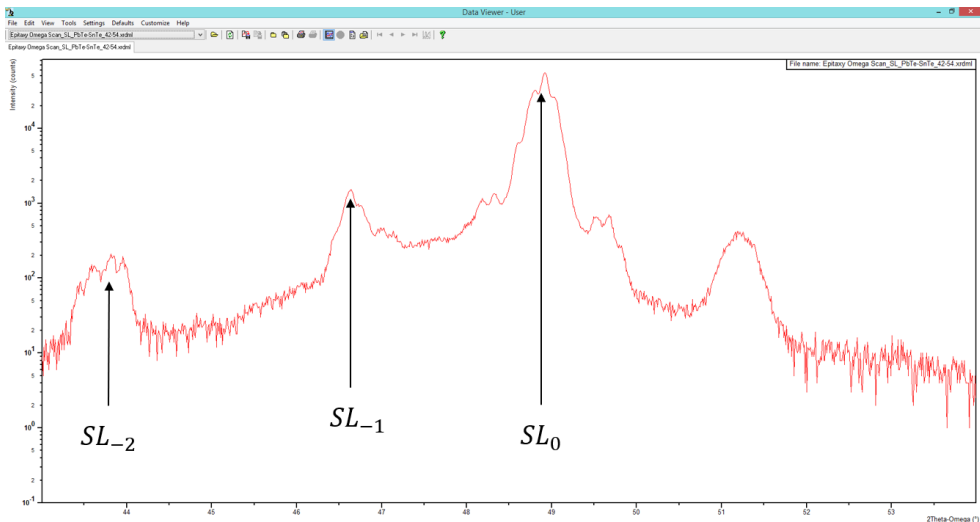


Fig.5. Profilul maximumului de PbTe(222) din Epitaxy Omega Scan

Concluzie:

Aplicarea metodelor de cercetare avansate a permis determinarea parametrilor fizici a materialelor cristaline cu diferită dimensionalitate și structură: nanopulberi (CdSe); straturi subțiri semiconductoare policristaline ($\text{ZnSnN}_2/\text{glass}$), strat epitaxial (CaF_2), suprarețea ($\text{PbTe/SnTe/Si}(111)$).

Referințe:

1. ГОГЛИДЗЕ, Т., ГИЛЕЦКИЙ, Г., ВАТАВУ, С., НЕДЕОГЛО, Н., ЮРЬЕВА, Т., НЕДЕОГЛО, Д. Синтез и исследование структурных и излучательных свойств

- нанокристаллов CdSe. În: *Materialele Conferinței științifice naționale cu participare internațională „Integrare prin cercetare și inovare”, Atelierul Fizică și Inginerie*, 10-11 noiembrie 2022. Chișinău: CEP USM, 2022, pp. 236-239. ISBN 978-9975-152-48-8. ISBN 978-9975-158-60-2
- RIETVELD, H. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. In: *J. Appl. Cryst.*, 1969, vol.2, p.65-71. DOI: S0021889869006558. URL: <https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?a07067#:~:text=A%20structure%20refinement%20method%20is,measurements%20of%20the%20powder%20diagram>.
 - DINNEBIER, R., LEINEWEBER, A., EVANS, S. Rietveld Refinement Practical Powder Diffraction Pattern Analysis using TOPAS. In: *J. Appl. Cryst.*, 2018, p.331. DOI: S1600576719011178. URL: <https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S1600576719011178>
 - HILL, R., HOWARD, C. Quantitative Phase Analysis from Powder Diffraction Data using the Rietveld Method. In: *J. Appl. Cryst.*, 1987, vol.20, p.467-474. DOI: S0021889887086199. URL: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889887086199>
 - LANGFORD, J.L. Accuracy in Powder Diffraction II. In: *NIST Spec. Publ.*, 1992, vol.846, p.110-126.
 - NAROLSCHI, Ig., GHILEȚCHII, Gh., CLIUCANOV, A., ROTARU, C., SPOIALĂ, D., VATAVU, E., ȘAPOVAL, O., BELENCIUC, A., DMITROGLO, L., BERCU, E., RUSU, M., VATAVU, S. Structura și morfologia straturilor nanometrice de ZnSnN₂ preparate prin magnetron sputtering. În: *Materialele Conferinței științifice naționale cu participare internațională „Integrare prin cercetare și inovare”, Atelierul Fizică și Inginerie*, 10-11 noiembrie 2022. Chișinău: CEP USM, 2022, p.268-271. ISBN 978-9975-152-48-8. ISBN 978-9975-158-60-2.
 - Malvern Panalytical X'Pert Reflectivity software URL: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/xray-analysis/xray-scattering/x-ray-reflectometry>. [Accesat: 12.05.2023].
 - BELENCIUC, A., FEDOROV, A., HUHTINEN, H., KANTSER, V., LAIHO, R., ȘAPOVAL, O., ZAKHVALINSKII, V. Growth of (111)-oriented PbTe films on Si(001) using a BaF₂ buffer. In: *Thin Solid Films*, 2000, vol.358, p.277-282. DOI 10.1016/S0040-6090(99)00696-3. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040609099006963>
 - ȘAPOVAL, O., BELENCIUC, A., FEDOROV, A., KANTSER V., ZASAVITSKY, E. X-ray diffraction analysis of PbTe/SnTe superlattices grown on Si(111) substrates. In: *Journal Of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2009, vol.11, no.12, p.2088-2092.

Notă: Lucrarea a fost elaborată cu susținerea proiectului ANCD cu cifrul 20.80009.5007.12.

Recomandat
Sergiu VATAVU, dr., conf. cerc.