

## PARTICULARITĂȚI STRUCTURALE ALE FILMELOR $ZnSnN_2$

### STRUCTURAL PECULIARITIES OF $ZnSnN_2$ THIN FILMS

Gheorghe GHILEȚCHII<sup>1</sup>, ORCID: 0000-0002-0791-5567

Igor NAROLSKI<sup>1</sup>, ORCID: 0000-0002-8895-0873

Corneliu ROTARU<sup>1</sup>, ORCID: 0000-0003-0787-4379

Marin RUSU<sup>1</sup>, ORCID: 0000-0002-1429-0219

Sergiu VATAVU<sup>1</sup>, ORCID: 0000-0001-7328-126X

<sup>1</sup>LCȘ Fizica Semiconductorilor și Dispozitivelor, Facultatea de Fizică și Inginerie,  
Universitatea de Stat din Moldova, Republica Moldova

CZU:

e-mail: ghilechii.gheorghe@usm.md

e-mail: igor.narolschi@usm.md

e-mail: corneliu.rotaru@usm.md

e-mail: marin.rusu@usm.md

e-mail: sergiu.vatavu@usm.md

$ZnSnN_2$  is composed of common non-toxic elements. It exhibits promising optoelectronic properties for application in photoelectric conversion and electromagnetic radiation detection devices. However, the available data on its physical properties are incomplete or contradictory. In this work, we prepare  $ZnSnN_2$  thin films and study in detail their structural properties as function of deposition conditions. DC magnetron sputtering was used because it allows the preparation of thin polycrystalline  $ZnSnN_2$  films on large areas and it can be easily upscaled. The films were prepared using targets of various atomic  $[Zn]/[Sn]$  ratios in nitrogen atmosphere at temperatures ranging from 30 to 300°C. Structural analysis, using Grazing Incidence X-ray Diffraction (GI-XRD) and X-ray Reflectivity (XRR), revealed the formation of polycrystalline  $ZnSnN_2$  films with a wurtzite crystal structure. The obtained structural parameters were found to be influenced by the substrate temperature and elemental concentration in the target. These findings will be used for optimization of the manufacturing process for desired film characteristics.

**Cuvinte-cheie:**  $ZnSnN_2$ , strat subțire, GI-XRD, XRR.

### INTRODUCERE

$ZnSnN_2$  este un material semiconductor care datorită proprietăților sale fizice, inclusiv și a valorii benzii interzise de cca 1,7-1,8 eV [1, 2], este de perspectivă pentru aplicare în optoelectronică. Deaceea, în ultimii ani au sporit cercetările proprietăților optice și electrice. La moment însă, datele publicate asupra proprietăților fizice sunt incomplete sau controversate.  $ZnSnN_2$  se cristalizează în două modificații alotropice de tip wurtzite cu rețea cristalină ortorombică. Printre cele mai răspândite metode aplicate pentru obținerea straturilor subțiri de  $ZnSnN_2$  sunt MBE [3] și RF sputtering [4].

Eventualele probleme la obținerea straturilor subțiri monofazice sunt stabilitatea de

fază și de fizica defectelor, calitatea și proprietățile fizice ale filmelor s-au dovedit a fi dependente de temperatura suportului.

### EXPERIMENT

Straturi subțiri ale materialului cercetat au fost preparate prin metoda DC reactive magnetron sputtering în atmosferă de  $N_2$  (99,9995%). În calitate de suport s-au utilizat sticla. Temperatura suportului a variat între 30°C și 300°C. Țintele reprezintă un aliaj compus din Zn și Sn cu următoarele concentrații atomare:  $Zn_{0,30}Sn_{0,70}$ ;  $Zn_{0,45}Sn_{0,55}$ ;  $Zn_{0,50}Sn_{0,50}$ ;  $Zn_{0,55}Sn_{0,45}$ ;  $Zn_{0,70}Sn_{0,30}$ ;  $Zn_{0,85}Sn_{0,15}$ . Descrierea teoretică a metodei date a fost prezentată anterior [5]. Pentru studiul proprietăților structurale a filmelor s-a utilizat difractometrul de raze X cu anod de Cu ( $\lambda_{K\alpha 1}=1,54060\text{\AA}$ ,  $\lambda_{K\alpha 2}=1,54439\text{\AA}$ ) în configurația GI-XRD sub unghiul de incidență  $\omega=0,5^\circ$  și XRR. Analiza tablourilor de difracție a fost realizată prin metoda Rietveld [6], care constă în minimizarea diferenței dintre intensitatea observată ( $y_{obsi}$ ) și cea calculată ( $y_{ci}$ ) în fiecare punct  $ii$  al difractogramei prin metoda celor mai mici pătrate. În acest model ( $y_{ci}$ ) pentru un eșantion compus din  $n$  faze este dată de relația:

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

unde  $ss$  - factorul de scară,  $LP(2\theta_{hkl})$  - factorul de polarizare Lorentz (depinde de geometria difractometrului și de modul de măsurare),  $p_{hkl}$  - factorul de multiplicitate (ține cont de planele cristalografice echivalente),  $F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)}$  - factorul de structură (este amplitudinea razelor X împrăștiate de  $N$  atomi;  $f_n$  - factorul atomic de împrăștiere al  $nn$ -lui atom;  $u_n, v_n, w_n$  - sunt coordonatele atomului exprimate în parametrii rețelei cristaline),  $F_{prof}(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$  - 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  $i$ .

Funcția Pseudo-Voight (2), care reprezintă o combinație liniară a funcției Lorentz (3) și Gauss (4), s-a utilizat ca funcție de profil dat fiind faptul ca acesta descrie cel mai exact profilul maximumului de difracție:

$$pV = I_{hkl} \eta G(x, H) + (1 - \eta) L(x, H) \quad (2)$$

$$G(x, H) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (3)$$

$$L(x, H) = \frac{H}{2\pi} \frac{1}{(x - x_0) + (H/2)^2} \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{H}{2\sqrt{2 \ln 2}} \quad (5)$$

unde:  $H$  - lățimea maximului la jumate de înălțime;  $x_0$  - poziția maximului,  $I_{hkl}$  - intensitatea maximă a picului de difracție. Pentru calcularea dimensiunilor nanocristalitelor și microstrain-ului s-a folosit metoda Williamson-Hall [7] modificată pentru funcția de profil Pseudo-Voight [8].

## REZULTATE ȘI DISCUȚII

Pentru a stabili structura cristalină a filmelor au fost simulate tablourile de difracție care corespund rețelei cristaline de tip wurtzite (P 6 3 mc) cu parametrii  $a=b=3,400$  Å;  $c=5,500$  Å;  $\alpha=\beta=90^\circ$ ;  $\gamma=120^\circ$  și ortorombică (Pna<sub>2</sub>) cu parametrii  $a=5,900$  Å;  $b=6,800$  Å;  $c=5,54$  Å;  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , conform relației (1) după care au fost comparate cu tablourile de difracție experimentale prin metoda Rietveld. Astfel, analiza structurală a filmelor (Fig. 1 a)) a demonstrat formarea straturilor subțiri policristaline de ZnSnN<sub>2</sub> cu structura cristalină hexagonală (P 6 3 mc) cu parametrii rețelei cristaline  $a=b=3,392$  Å;  $c=5,489$  Å;  $\alpha=\beta=90^\circ$ ;  $\gamma=120^\circ$  care depind de temperatura suportului și de stoichiometria țintei (Fig. 2) pentru toate țintele utilizate (Fig. 1 b)) și formarea straturilor amorfe la temperatura de 300° C pentru unele ținte (Tab. 1);

Tabelul 1

### Rezultatele analizei structurale

$T_{\text{substrat}}$ \ Compoziția țintei	Zn <sub>0,30</sub> Sn <sub>0,70</sub>	Zn <sub>0,45</sub> Sn <sub>0,55</sub>	Zn <sub>0,50</sub> Sn <sub>0,50</sub>	Zn <sub>0,55</sub> Sn <sub>0,45</sub>	Zn <sub>0,70</sub> Sn <sub>0,30</sub>	Zn <sub>0,85</sub> Sn <sub>0,15</sub>
36-250	policristalin	policristalin	policristalin	policristalin	policristalin	policristalin
300	policristalin	policristalin	amorf	policristalin	amorf	amorf

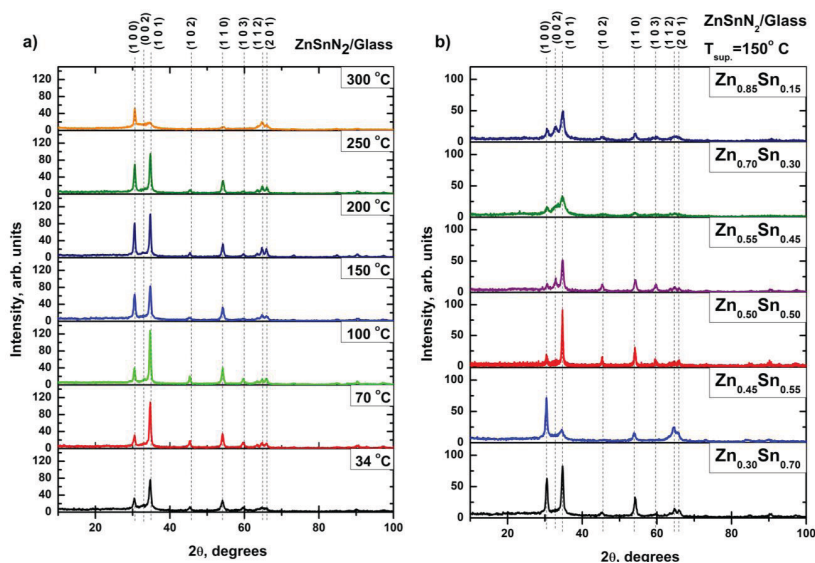


Fig. 1. Tabloul de difracție ZnSnN<sub>2</sub>/sticlă a) ținta Zn<sub>0,30</sub>Sn<sub>0,70</sub>; b) în funcție de concentrația atomară de Zn și Sn în țintă

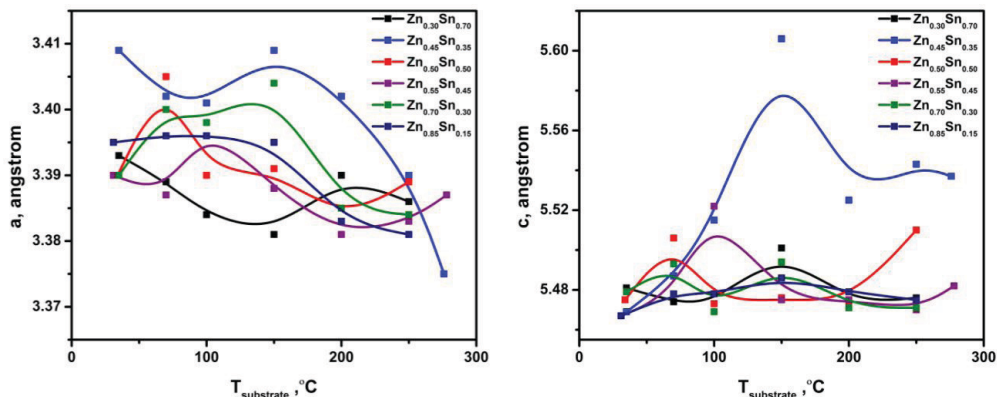


Fig. 2. Parametrii rețelei cristaline în funcție de compoziția țintelor și de temperatura suportului

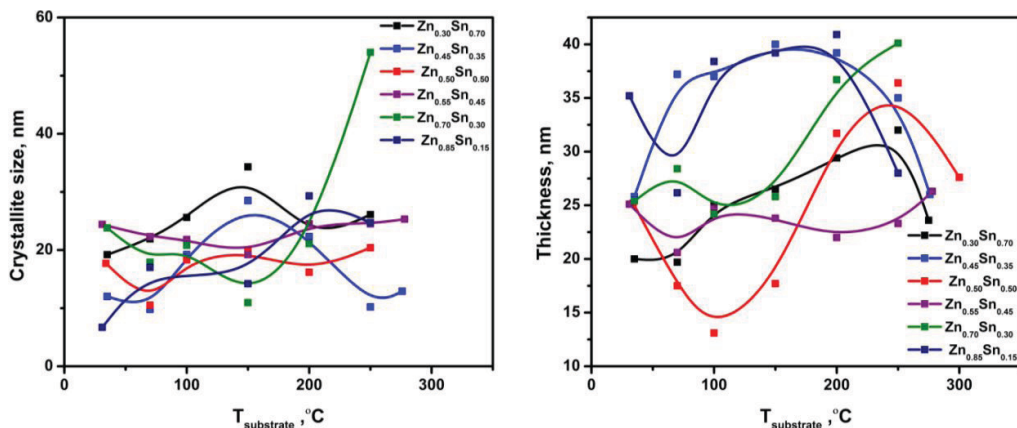


Fig. 3. Dimensiunea cristalitelor și grosimea filmelor ZnSnN<sub>2</sub>/sticlă în funcție de temperatura suportului

### CONCLUZII

În baza măsurătorilor GI-XRD, XRR și aplicării metodelor de analiză Rietveld și Williamson-Hall s-a determinat că prin metoda reactive DC magnetron sputtering pe suportul de sticlă la temperaturile cuprinse între 36° C și 250° C și utilizarea țintelor Zn<sub>0,30</sub>Sn<sub>0,70</sub>; Zn<sub>0,45</sub>Sn<sub>0,55</sub>; Zn<sub>0,50</sub>Sn<sub>0,50</sub>; Zn<sub>0,55</sub>Sn<sub>0,45</sub>; Zn<sub>0,70</sub>Sn<sub>0,30</sub>; Zn<sub>0,85</sub>Sn<sub>0,15</sub> se obțin straturi subțiri semiconductoare policristaline ZnSnN<sub>2</sub> cu structura cristalină de tip wurtzite a căror parametri fizici depind de temperatura suportului și de compoziția țintei. Nu a fost observat formarea altor faze cristaline. Rezultatele obținute pot fi utilizate la ajustarea procesului de creștere pentru obținerea filmelor cu parametrii necesari.

### Referințe:

1. PUNYA, A., LAMBRECHT, W.R.L. Band offsets between ZnGeN<sub>2</sub>, GaN,

- ZnO, and ZnSnN<sub>2</sub> and their potential impact for solar cells. In: *Phys. Rev. B.*, 2013. vol.88, 075302 6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.075302>
2. QUAYLE, P.C., HE, K., SHAN, J., KASH, K. Synthesis, lattice structure, and bandgap of ZnSnN<sub>2</sub>. In: *MRS Communications*, 2013. vol.3, pp.135-138. <https://doi.org/10.1557/mrc.2013.19>
  3. FELDBERG, N., ALDOUS, J.D., STAMPE, P.A., KENNEDY, R.J., VEAL, T.D., DURBIN, S.M. Growth of ZnSnN<sub>2</sub> by Molecular Beam Epitaxy. In: *J. Electronic Mat.*, 2014. vol.43, pp. 884-888. <https://doi.org/10.1007/s11664-013-2962-8>
  4. LAHOUCADE, L., CORONEL, N., DELANEY, K., SHUKLA, S., SPALDIN, N., ATWATER, H. Structural and Optoelectronic Characterization of RF Sputtered ZnSnN<sub>2</sub>. In: *Advanced Materials*, 2013. vol.25, pp.2562-2566. <https://doi.org/10.1002/adma.201204718>
  5. NAROLSCHI, Ig., CLIUCANOV, A., ROTARU, C., RUSU, M., VATAVU, S. Straturi subțiri semiconductoare preparate în sisteme de pulverizare cu magnetron (DC): Teorie vs Experiment (I). In: *Studia Universitatis Moldaviae. Seria Științe Exacte și Economice*, 2020. nr.7(137), pp.14-18. ISSN 1857-2073.
  6. RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. In: *J. Appl. Cryst.*, 1986. vol.2, nr.2, pp. 65-71. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889869006558>
  7. LANGFORD J.L. Accuracy in Powder Diffraction II. In: *NIST Spec. Publ.*, 1992: vol.846, pp.110-126.
  8. HILL, R.J., HOWARD, C.J., Quantitative Phase Analysis from Powder Diffraction Data using the Rietveld Method. In: *J. Appl. Cryst.* 1987. vol.20, p.467-474. <https://doi.org/10.1107/S0021889887086199>

*Articol elaborat în cadrul Proiectului: „Materiale și structuri multifuncționale pentru detectarea radiațiilor electromagnetice”. Cifrul: 20.80009.5007.12*