



UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI

Facultatea de Fizică

Școala Doctorală de Fizică



Cosmin ROMANIȚAN

Investigarea nedistructivă a stresului în nanomateriale utilizând
metode de raze X

Teză de doctorat

Conducător științific
Prof. Univ. Dr. Daniela Dragoman

București, 2019

CUPRINS

Introducere.....	1
1. Propagarea radiației X în materie.....	3
1.1 Interacția radiației X cu materia	3
1.1.1 Mecanisme de interacție.....	3
1.1.2 Propagarea undelor electromagnetice în materiale	4
1.2 Teoria cinematică a difracției de raze X.....	5
1.2.1 Legea Bragg și Laue de difracție	5
1.2.2 Intensitatea difractată de un cristal.....	6
1.3 Teoria dinamică a difracției de raze X.....	7
1.3.1 Teoria generalizată a difracției Takagi-Taupin.....	7
1.3.2 Soluțiile ecuațiilor Tagaki-Taupin.....	7
Bibliografie – Capitolul 1.....	8
2. Relaxarea stresului în filme planare.....	9
2.1 Evaluarea grosimii critice de relaxare a stresului în filme heteroepitaxiale	9
2.1.1 Energia elastică.....	9
2.1.2 Modelul Frank-van der Merwe	9
2.1.3 Modelul Matthews-Blakeslee.....	10
2.2 Filme total relaxate de nitrură de galiu	10
2.2.1 Modelul blocurilor cristaline și al împrăștierii difuze.....	10
2.2.2 Grosimea critică de relaxare a nitrurii de galiu.....	11
2.2.3 Structura de defecte în GaN/Al ₂ O ₃	12
2.3 Compuși ternari GaAs _{1-x} Bi _x parțial relaxați pe GaAs.....	16
2.3.1 Simularea spectrelor experimentale	17
2.3.2 Determinarea constantelor de rețea	19
Bibliografie – Capitolul 2.....	21
3. Stresul în sisteme cu dimensiune fractală.....	23
3.1 Caracterizarea microstructurii straturilor de siliciu poros.....	23
3.1.1 Fabricarea siliciului poros.....	23

3.1.2 Stresul celulei elementare.....	23
3.1.3 Diametrul mediu al porilor	25
3.1.4 Interacția radiației X cu siliciul poros	27
3.2 Investigarea structurii hibride siliciu poros – carbon (pSi-C) și utilizarea ca electrod pentru supercapacitori	29
3.2.1 Fabricarea electrozilor	29
3.2.2 Caracterizări morfo-structurale.....	29
3.2.3 Evaluarea performanțelor supercapacitorilor	32
Bibliografie – Capitolul 3.....	32
4. Stresul și relaxarea stresului în sisteme unidimensionale	23
4.1 Coalescență și dislocații în nanofire.....	34
4.1.1 Înălțimea critică de coalescență a nanofirelor	34
4.2. Studiul experimental al stresului	35
4.2.1 Fabricarea sistemelor de nanofire	35
4.2.2 Relația morfologie-stres în nanofire	36
4.2.3 Profile de înclinare, torsiune și de energie	38
4.2.4 Densitatea de dislocații.....	39
Bibliografie – Capitolul 4.....	41
5. Concluzii.....	43
6. Lista contribuțiilor proprii.....	46
6.1 Fac obiectul tezei de doctorat	46
6.1.1 Reviste cotate ISI	46
6.1.2 Conferințe internaționale	46
6.2 Alte contribuții.....	46
6.2.1 Reviste cotate ISI	47
6.2.2 Reviste indexate ISI (alte contribuții).....	48
6.2.3 Capitole de carte	48

Introducere

Apariția stresului în nanomateriale este inerentă și joacă un rol central în contextul proprietăților fizice. În funcție de mecanismul de relaxare, stresul din rețea poate avea un impact nefavorabil asupra proprietăților electrice/optice (ca sursă a defectelor structurale), dar, trebuie menționat, că acesta poate fi folosit pentru a modifica proprietățile fizice ale materialelor (Lewis *et al.*, 2018) într-un sens favorabil.

Prezenta lucrare se adresează investigații nedistructive a stresului în nanomateriale, cum ar fi filme heteroepitaxiale cu diferite grosimi, structuri poroase cu diferite morfologii ale porilor, nanofire cu diferite lungimi și diametre prin tehnici de raze X. Lucrarea este structurată pe patru capitole:

În **Capitolul 1** sunt prezentate mecanismele de interacție ale razelor X cu materia și ecuațiile ce stau la baza acestora. Ulterior, s-a tratat teoria cinematică și dinamică a difracției în vederea cuantificării interacției undelor electromagnetice cu materia. Teoria cinematică a difracției este potrivită pentru filme subțiri și imperfecte din punct de vedere structural, pentru care împrăștierea sunt slabe și conduce la două concluzii importante: (i) intensitatea difractată a razelor X pe plan atomic este proporțională cu pătratul factorului de structură, dat de densitatea de electroni pe acel plan atomic și (ii) factorul de structură se definește ca transformata Fourier a densității electronice. Teoria dinamică a difracției este utilizată cu precădere pentru caracterizarea filmelor groase și perfecte din punct de vedere structural, pentru care amplitudinea de împrăștiere este mare. Pentru descrierea undei electromagnetice în cristale în cadrul teoriei dinamice a fost utilizată teoria generalizată a difracției Takagi-Taupin. În finalul capitolului, sunt descrise metode de raze X și se precizează informațiile despre materiale ce pot fi obținute prin utilizarea acestora.

În **Capitolul 2** sunt descrise tehnici de raze X utilizate în vederea elucidării stresului și a determinării densității de dislocații în filme planare de nitrură de galiu și arsenură de galiu dopată cu bismut. Aprecierea calitativă a grosimii critice de relaxare a filmelor investigate s-a axat pe două modele diferite de estimare a grosimii critice la creșterea epitaxială a unui film pe substrat, și anume modelul Frank-van der Merwe și respectiv modelul Matthews-Blakeslee. S-a arătat că filmele de nitrură de galiu sunt complet relaxate pe substrat, în timp ce filmele de arsenură de galiu dopate cu bismut prezintă grade de relaxare diferite. Prin urmare, prin studiul împrăștierei difuze s-a evidențiat o densitate considerabilă de dislocații elicoidale și marginale în nitrura de galiu și o cantitate mai mică de dislocații dependentă de concentrație în filmele de arsenură de galiu dopate cu bismut. În acest context, s-a evidențiat legătura strânsă dintre grosimea critică și formarea de defecte structurale, fiind astfel confirmat modelul Matthews-Blakeslee. S-a observat că densitatea de dislocații scade cu grosimea în nitrura de galiu. Pentru a obține informații suplimentare despre formarea și cinetica dislocațiilor în nitrura de galiu, s-a propus un model ce are la bază penetrarea finită a razelor în material. S-au obținut profilele de adâncime ale dislocațiilor de la interfața filmului cu substratul spre suprafață și s-a evidențiat uniformitatea densității de dislocații pentru filmele subțiri, respectiv o descreștere semnificativă a densității de dislocații spre suprafață. Acest lucru a fost pus

pe seama anihilării dislocațiilor. În final, a fost propus un model experimental ce are la bază funcția BoxLucas în vederea descrierii evoluției densității de dislocații cu grosimea. Mai mult, pe lângă descreșterea densității de dislocații cu creșterea filmului epitaxial, s-a pus în evidență și decorelarea pozițională a acestora, iar pentru a studia relațiile funcționale dintre dislocații s-a propus un parametru empiric pentru descrierea corelației poziționale a dislocațiilor.

În **Capitolul 3** au fost utilizate diferite tehnici de difracție de raze X pentru determinarea stresului, porozității și a diametrului mediu al porilor pentru probe de siliciu poros obținute prin corodare electrochimică, variind următorii parametri de proces: timpul de corodare și densitatea de curent aplicată. S-a arătat că numai prin variația timpului de corodare sunt produse modificări semnificative în structura siliciului poros. În plus, s-a arătat că variația timpului de corodare conduce la variația simultană a diametrului mediu al porilor și a stresului la interfața siliciu poros – siliciu, punându-se în evidență o rată similară de creștere, care demonstrează relația puternică între morfologia porilor și stresul rețelei. Pentru elucidarea morfologiei porilor a fost propusă o metodă experimentală prin care se obține profilul de absorbție al radiației X de către siliciul poros, care se bazează pe studiul intensității difractate la diferite adâncimi de penetrare. În timp ce profilul teoretic obținut în cadrul teoriei generalizate a difracției poate fi descris cu o lege de putere -2 , profilul experimental are deviații mari. În acest context, este clar că structura investigată este o structură dendritică și neomogenă, ce nu poate fi tratată într-un cadru standard. S-a apelat la împrăștierea razelor X la unghiuri mici prin care s-a pus în evidență fractalitatea suprafeței și care a permis determinarea suprafeței specifice. De asemenea, s-a pus în evidență simetria cvasi-cilindrică a porilor. Aceste studii au stat la baza dezvoltării de dispozitive de stocare a energiei pentru care electrozii trebuie să asigure o suprafață specifică mare și o durabilitate ridicată. Pentru evaluarea performanțelor dispozitivelor au fost făcute măsurători electrice.

În **Capitolul 4** a fost propusă o nouă metodă de investigare a stresului/proceselor de relaxare în sisteme dense de nanofire de siliciu cu diferite morfologii. Măsurătorile standard de difracție, figurile de poli și spectroscopia Raman au pus în evidență legătura strânsă dintre morfologia nanofirelor și stres, acesta fiind de fapt un rezultat al proceselor de înclinare și torsiune a nanofirelor. Dacă metodele standard nu permit un studiu individual al efectelor date de înclinare, torsiune și eventuale defecte structurale, metoda propusă ne-a permis obținerea profilelor de înclinare și torsiune ale nanofirelor. Analiza acestor profile a evidențiat apariția proceselor de coalescență odată cu modificarea morfologiei, iar poziția determinată experimental are o deviație mică față de poziția prezisă teoretic, în cadrul teoriei elastice. Mai mult, s-au evidențiat mecanismele de relaxare prezente în sistemele studiate, iar în final s-a făcută estimare a defectelor structurale (ex. dislocații) rezultate în urma proceselor de relaxare a stresului. În contextul celor demonstrate, s-a arătat relația puternică dintre morfologia nanofirelor și stres.

CAPITOLUL 1

Propagarea radiației X în materie

Obiectivul acestui capitol constă în prezentarea fenomenelor asociate interacției razelor X cu materia (absorbție, reflexie/refracție și difracție), dar și a ecuațiilor ce descriu această interacție. Pentru cuantificarea interacției electromagnetice cu materia a fost utilizată teoria cinematică a difracției, potrivită pentru filme subțiri cu densitate mare de defecte structurale și teoria dinamică a difracției ce se pretează pentru cristale perfecte (fără defecte structurale). Astfel, în cadrul teoriei cinematice s-au determinat factorii de structură, susceptibilitățile și intensitatea difractată de cristal, în timp ce în cadrul teoriei dinamice a fost descris parcursul undelor electromagnetice în cristal utilizând formalismul Takagi-Taupin.

1.1 Interacția radiației X cu materia

1.1.1 Mecanisme de interacție

Ca răspuns al interacției razelor X cu materia au loc diferite fenomene, cum ar fi: (i) absorbția, (ii) reflexia/refracția și (iii) difracția razelor X. La absorbția radiației X de către un material, intensitatea câmpului incident, I_0 este redusă după o lege exponențială, astfel:

$$I(z) = I_0 e^{-\mu z} \quad (1.1.1)$$

unde $I(z)$ este intensitatea razelor X la adâncimea z și μ este coeficientul de absorbție al materialului. Absorbția radiației X determină apariția mai multor efecte în materiale (Beckhoff *et al.*, 2006):

- (i) absorbția fotoelectrică
- (ii) fluorescență de raze X (XRF)
- (iii) emisia electronilor Auger

Al doilea fenomen constă în refracția sau reflexia radiației X. În domeniul radiației X, indicele de refracție al unui material se poate exprima ca: $n = 1 - \delta + i\beta$, unde δ (aprox. 10^{-5}) este determinat de densitatea electronică, iar β are valori mult mai mici și este determinat de absorbția materialului.

În cel de al treilea caz, radiația X poate fi difractată. În cadrul teoriei cinematice tratată în subcapitolul (1.2) se va arăta că interferența constructivă are loc doar pentru numere întregi n ale lungimii de undă, λ . Pe un cristal, difracția radiației X pe plane atomice se face după relația Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1.1.2)$$

unde n este un număr întreg, λ este lungimea de undă a radiației X incidente, d distanța interplanară, iar θ este unghiul dintre vectorul de undă al radiației X incidente și planele de difracție.

1.1.2 Propagarea undelor electromagnetice în materiale

Pentru a descrie propagarea radiației electromagnetice într-un material (Holy *et al.*, 1999), trebuie să rezolvăm ecuațiile Maxwell (1.1.3 - 1.1.6) împreună cu ecuațiile de material (1.1.7-1.1.9):

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.1.3)$$

$$\text{rot } \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{j} \quad (1.1.4)$$

$$\text{div } \mathbf{D} = \rho \quad (1.1.5)$$

$$\text{div } \mathbf{B} = 0 \quad (1.1.6)$$

unde \mathbf{E} este câmpul electric, \mathbf{H} vectorul de deplasare magnetic, \mathbf{D} vectorul de deplasare electric, \mathbf{B} câmpul magnetic.

Ecuațiile de material descriu, prin permitivitatea electrică relativă ϵ_r și permeabilitatea magnetică relativă μ_r , răspunsul unui material, dat de vectorii \mathbf{H} și \mathbf{D} , la aplicarea unui câmp electromagnetic incident, caracterizat de vectorii câmp magnetic \mathbf{B} și câmp electric \mathbf{E} :

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H} \quad (1.1.7)$$

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} \quad (1.1.8)$$

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (1.1.9)$$

unde $\mu = \mu_0 \mu_r$ este permeabilitatea magnetică, cu μ_0 permeabilitatea vidului, $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ este permitivitatea electrică/constanta dielectrică a mediului, cu ϵ_0 permitivitatea vidului, iar σ este conductivitatea electrică.

Combinând primele două ecuații Maxwell (1.1.4 - 1.1.5) cu prima ecuație de material (1.1.8), rezultă:

$$\text{rot rot } \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\mu_0 \mu_r \frac{\partial^2 \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} \quad (1.1.10)$$

După calcule simple, poate fi găsită ecuația undei electromagnetice în material, și anume ecuația Helmholtz:

$$(\Delta + \mathbf{K}^2) \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{V}(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (1.1.11)$$

unde r_0 este lungimea de împrăștiere a electronilor.

Ecuțiile prezentate sunt în general valabile și nu depind de materialele studiate. În vederea descrierii cantitative a proceselor de interacție a razelor X cu materia se disting două teorii ale difracției: teoria cinematică a difracției, respectiv teoria dinamică (Birkholz, 2006; Ewald, P.P., 1969).

1.2 Teoria cinematică a difracției de raze X

1.2.1 Legea Bragg și Laue de difracție

Raportul dintre intensitatea difractată a razelor X de către un electron și intensitatea totală a radiației X incidente, I_0 constituie factorul de împrăștiere și se definește astfel:

$$f = \frac{I}{I_0} = \frac{Cr_e^2}{R^2} \quad (1.2.1)$$

unde C este factorul de polarizare, R este distanța de observație și r_e este raza electronică sau lungimea Thomson. Raza electronică are forma:

$$r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \quad (1.2.2)$$

unde e este sarcina elementară a electronului, m este masa de repaus a electronilor, c este viteza luminii în vid și ϵ_0 permitivitatea electrică a vidului.

Dacă vectorul electric \mathbf{E} al radiației X este perpendicular pe planul de împrăștiere atunci $C = 1$ și polarizarea este de tip σ . Atunci când \mathbf{E} este paralel cu planul de împrăștiere, $C = \cos^2 2\theta$ (θ este unghiul de incidență al radiației X) și polarizarea este de tip π . Întrucât sursele de raze X nu produc radiație X polarizată, în experimentele de difracție de raze X se consideră $C = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$.

Pentru obținerea factorului atomic de împrăștiere (în aproximația că toți electronii într-un atom sunt concentrați într-un singur punct), factorul de împrăștiere al unui electron, f este înmulțit cu numărul de electroni, Z . Această aproximație ($f_i = fZ$) este validă în limita unghiurilor de împrăștiere θ mici. În cazul general factorul de împrăștiere atomic, f_i pentru atomul i ce conține Z electroni este:

$$f_i = \sum_{j=0}^{j=Z} f \exp(2i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (1.2.3)$$

unde $|\mathbf{Q}| = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \sin \theta$ este vectorul de împrăștiere, a cărui amplitudine este legată de unghiul Bragg θ și de lungimea de undă a radiației incidente. Întrucât distribuția electronilor într-un material este continuă, vom exprima f_i ca integrală, astfel:

$$f_i = \int_{space} \rho(r) \exp(2\pi i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) dV \quad (1.2.4)$$

Se poate observă că pentru valori foarte mici $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} \approx 0$ ecuația (1.2.4) devine:

$$f_i(Q \rightarrow 0) = \int_{dV} \rho(r) dV = Z_i \quad (1.2.5)$$

Factorul atomic de împrăștiere (sau factorul de formă) pentru unghiuri mici de împrăștiere (neglijând corecțiile privind dispersia) este egal cu numărul atomic Z . În ecuația (1.2.5), produsul $\rho(r)dV$ reprezintă probabilitatea ca un electron să fie localizat într-un volum dV la o distanță r de nucleu, astfel că $\rho(r)$ este densitatea electronică de probabilitate. În acest fel, amplitudinea de împrăștiere reprezintă transformata Fourier a densității de electroni.

Pentru a obține amplitudinea de împrăștiere, $A(Q)$ a unui cristal, pornim de la factorul de forma atomic (1.2.4) și de la împrăștierea coerentă dată de atomii celulei elementare. Se poate scrie:

$$A(Q) = \sum_j \sum_i f_i(Q) \exp(2\pi i |\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{T}_j + \mathbf{r}_i)|) \quad (1.2.6)$$

unde \mathbf{r}_i reprezintă poziția atomului i și vectorul \mathbf{T}_j definește poziția celulei elementare j . Ecuația (1.2.6) poate fi separată în doi termeni:

$$A(Q) = \left[\sum_i f_i(Q) \exp(2\pi i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i) \right] \sum_j \exp(2\pi i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{T}_j) = F(Q)J(Q) \quad (1.2.7)$$

unde $F(Q)$ este factorul de structură al celulei elementare, iar $J(Q)$ este funcția de interferență.

1.2.2 Intensitatea difractată de un cristal

Relația (1.2.9), cunoscută ca legea lui Bragg, stă la baza descrierii împrăștierii pe plane atomice a razelor X. În termeni de vectori de împrăștiere, legea lui Bragg este echivalentă cu $|\mathbf{Q}| = 1/d_{hkl}$. În condiția Bragg de difracție, pe planul definit de indicii Miller (hkl) factorul de structură $F(Q) = F_{hkl}$ poate fi exprimat în ecuația (1.2.3) astfel:

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \exp[-2\pi i(hu + kv + l\omega)] \quad (1.2.8)$$

unde $(uv\omega)$ sunt coordonatele vectorului \mathbf{r} .

Din teoria cinematică a difracției, pot fi deduse două concluzii importante:

- (1) Intensitatea difractată a razelor X pe planele atomice este proporțională cu modulul pătrat al factorului de structură, dat de densitatea de electroni pe acele plane atomice.
- (2) Factorul de structură se definește ca transformata Fourier a densității electronice.

Pentru monocristale, unde difractogramele sunt foarte înguste, este necesară introducerea teoriei dinamice a difracției.

1.3 Teoria dinamică a difracției de raze X

1.3.1 Teoria generalizată a difracției Takagi-Taupin

Takagi (Takagi, 1962; Takagi, 1969) și Taupin (Taupin, 1964) au obținut un set de ecuații diferențiale parțiale de ordinul doi, exprimate de-a lungul direcțiilor fascicului incident și difractat, \mathbf{s}_0 și respectiv \mathbf{s}_h (aceștia sunt vectori unitate în direcția vectorului de undă incident și difractat, \mathbf{K}_0 și \mathbf{K}_h):

$$\frac{\lambda}{i\pi} \frac{\partial D_0}{\partial \mathbf{s}_0} = \chi_0 D_0 + C_{\chi_{-h}} D_h \quad (1.3.1)$$

$$\frac{\lambda}{i\pi} \frac{\partial D_h}{\partial \mathbf{s}_0} = (\chi_0 - \alpha_h) D_h + C_{\chi_h} D_0 \quad (1.3.2)$$

unde C este factorul de polarizare definit în secțiunea 1.2.1 și α_h reprezintă deviația unei incidente de la condiția Bragg.

1.3.2 Soluțiile ecuațiilor Takagi-Taupin

Pentru rezolvarea ecuațiilor (1.3.1 - 1.3.2), s-au remarcat soluțiile date de Halliwell și colaboratorii săi (Halliwell *et al.*, 1984), exprimate prin următorii parametri:

$$A = C \chi_{-h} \quad (1.3.3)$$

$$B = \frac{(1-b)\chi_0}{2} + \frac{\alpha_h \pi}{2} \quad (1.3.4)$$

$$D = \frac{\pi}{\lambda \gamma_0} \quad (1.3.5)$$

$$E = -Cb \chi_{-h} \quad (1.3.6)$$

unde C este factorul de polarizare, $b = \frac{\gamma_0}{\gamma_h} = \frac{\cos \omega}{\cos \theta_B}$ și α_h este parametrul de deviație al fascicului incident de la condiția Bragg, iar γ_0 și γ_h sunt cosinusurile unghiurilor dintre fasciculul incident, respectiv difractat cu suprafața probei, egali cu $\cos \omega$ și $\cos \theta_B$.

Intensitatea radiației la ieșirea din cristal, $X(z)$, poate fi exprimată în funcție de parametri definiți cu ecuațiile (1.3.5 – 1.3.9) astfel:

$$X(z) = \frac{X'F + i(BX' + E)\tan(DF(z-w))}{F - i(AX' + B)\tan(DF(z-w))} \quad (1.3.7)$$

unde X' este intensitatea radiației incidente, iar variabila z este adâncimea raportată la suprafață.

Bibliografie – Capitolul 1

Beckhoff, B., Kanngießler, B., Langhoff, N., Wedell, R., Wolff, H. (2006) *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Springer.

Birkholz, M. (2005) *Thin film analysis by X-ray scattering*, Wiley-VCH: Weinheim.

Ewald, P. P. (1969) *Introduction to the dynamical theory of X-ray diffraction*, Acta Cryst. **A25**, 103-108.

Halliwell, M. A. G., Lyons, M. H., Hill, M. J. (1984) *The interpretation of X-ray rocking curves from III–V semiconductor device structures*, J. Cryst. Growth **68** (2), 523-531.

Holy, V., Pietsch, U., Baumbach T. (1999) *High-Resolution X-ray Scattering from Thin Films and Multilayers*, Springer-Verlag, Berlin.

Takagi, S. (1962) *Dynamical theory of diffraction applicable to crystals with any kind of small distortion*, Acta Cryst. **15**, 1311.

Takagi, S. (1969) *A dynamical theory for a distorted crystal*, J. Phys. Soc. Jpn. **26**, 1239.

Taupin, D. (1964) *Theorie dynamique de la diffraction des rayons X par les cristaux deformes*, Bull. Fr. Miner. Cristallogr. **87**, 469.

CAPITOLUL 2

Relaxarea stresului în filme planare

Obiectivul acestui capitol constă în studiul relaxării stresului în filme planare heteroepitaxiale cu diferite grade de relaxare în raport cu substratul. În acest sens, au fost studiate pe de o parte filme total relaxate de nitrură de galiu (GaN) crescute pe substrat de safir (Al_2O_3), iar pe de altă parte filme de arsenură de galiu (GaAs) dopate cu concentrații mici de bismut ($GaAs_{1-x}Bi_x$), parțial relaxate pe substrat de GaAs. Pentru descrierea cantitativă a dislocațiilor, a fost folosit modelul împrăștierii difuze pe filmele de GaN și modelul blocurilor cristaline pentru compușii ternari $GaAs_{1-x}Bi_x$. Spre deosebire de $GaAs_{1-x}Bi_x$, densitatea mare de dislocații în GaN dezvoltă corelații poziționale între dislocațiile vecine, fiind propus și un model alternativ de studiere a corelației între dislocațiile elicoidale și marginale. Rezultatele prezentate în acest capitol se regăsesc în lucrările 3, 4 și 5 din Capitolul 6.

2.1 Evaluarea grosimii critice de relaxare a stresului în filme heteroepitaxiale

2.1.1 Energia elastică

La creșterea unui film cu constantă de rețea diferită față de substrat, parametrul m evaluează direct diferența relativă dintre constanta de rețea a filmului a și cea a substratului a_s prin relația:

$$m = \frac{a - a_s}{a_s} \quad (2.1.1)$$

2.1.2 Modelul Frank-van der Merwe

Charles Frank și Jan van der Merwe au obținut următoarea expresie pentru grosimea critică de relaxare, h_c :

$$h_c \simeq \left(\frac{1}{8\pi^2}\right) \left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right) \frac{a_0}{m} \simeq 0.1 [a_s/m] \quad (2.1.2)$$

unde ν este coeficientul Poisson.

Relația obținută demonstrează că valoarea grosimii critice de relaxare depinde de valoarea constantei de rețea corespunzătoare substratului și de diferența relativă a constantelor de rețea corespunzătoare filmului și substratului.

2.1.3 Modelul Matthews-Blakeslee

Alternativ, Matthews și Blakeslee au introdus dislocațiile la interfața film-substrat pentru evaluarea grosimii critice. Spre deosebire de modelul energetic Frank-der Merwe, modelul Matthews-Blakeslee are la bază teoria echilibrului mecanic și s-a obținut următoarea valoare pentru grosimea critică de relaxare:

$$h_c \cong \left(\frac{b}{m}\right) \left[\frac{1}{4\pi(1+\nu)}\right] \left[\ln\left(\frac{h_c}{b}\right) + 1\right] \quad (2.1.3)$$

2.2 Filme total relaxate de nitrură de galiu

Diferența relativă mare a constantelor de rețea, care poate fi evaluată utilizând relația (2.2.1), dar și a coeficienților termici dintre filmul de GaN și substraturile compatibile (oxid de aluminiu, carbură de siliciu sau siliciu) favorizează apariția stresului în film. Mai mult, dacă grosimea filmelor crescute depășește grosimea critică de relaxare, stresul se relaxează prin formare de defecte structurale.

2.2.1 Modelul blocurilor cristaline și al împrăștierii difuze

În acest model, densitatea de dislocații elicoidale, respectiv marginale pot fi estimate astfel (Kaganer *et al.*, 1997):

$$\rho_s = \frac{\beta_s^2}{2\pi \ln 2 |b_s|^2} \quad (2.2.1)$$

$$\rho_e = \frac{\beta_e^2}{2\pi \ln 2 |b_e|^2} \quad (2.2.2)$$

unde β_e și β_s sunt lărgimile maximelor de difracție atribuite câmpului de dislocații marginale, respectiv elicoidale, iar $|b_e|$ și $|b_s|$ sunt valorile vectorului Burgers asociat acestora.

În cazul general, vectorii Burgers se consideră egali cu constantele de rețea, astfel că $|b_e| = a$ (GaN) = 0.3186 nm pentru dislocații marginale și $|b_s| = c$ (GaN) = 0.5185 nm pentru dislocații elicoidale, unde a (GaN) și c (GaN) sunt parametri de rețea ai nitrurii de galiu.

Pentru evitarea contribuțiilor suplimentare în lărgimea la semiînălțime au fost propuse alte modele pentru investigarea dislocațiilor, ce nu consideră lărgimea maximelor de difracție, ci împrăștierea difuză (Kaganer *et al.*, 2005; Holy *et al.*, 2008; Barchuk *et al.*, 2010). În modelul propus de Kaganer, intensitatea difractată de un cristal cu dislocații poate fi reprezentată ca:

$$I(q) = \int G(x) \exp(iq x / \cos\phi) dx \quad (2.2.3)$$

unde unghiul ϕ depinde de geometria aparatului de măsură și se determină din ecuația:

$$\phi = \arcsin(\sin\psi \cos\theta_B) \quad (2.2.4)$$

unde ψ este unghiul dintre planul (x,y) și vectorul de împrăștiere \mathbf{Q} , iar θ_B este unghiul Bragg. O acuratețe bună a rezultatelor obținute cu modelul împrăștierii difuze se face în limita relaxării totale a filmului pe substrat. Pentru a evalua starea de relaxare a filmelor investigate pe substrat este necesară în prealabil o estimare a grosimii critice de relaxare.

2.2.2 Grosimea critică de relaxare a nitrurii de galiu

Pentru estimarea grosimii critice de relaxare este necesară o determinare corectă a constantelor de rețea pentru GaN și Al_2O_3 . În acest sens, s-au ales plane atomice cu factor de structură mare, și anume: reflexia simetrică (00.2) și reflexia asimetrică (20.1). În Figura 2.1 sunt prezentate difractogramele de înaltă rezoluție achiziționate de-a lungul axelor $2\theta/\omega$ pe filmul subțire de GaN cu grosimea de 300 nm (S1).

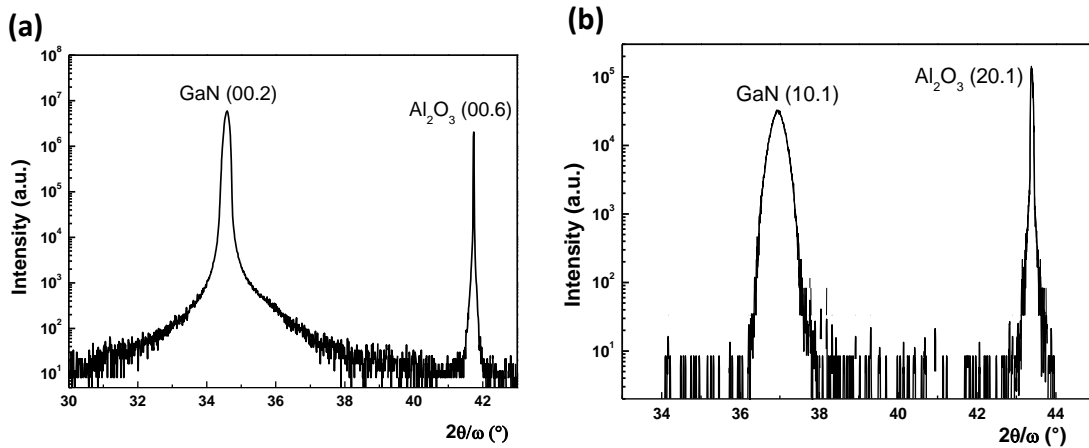


Figura 2.1: Difractograme de înaltă rezoluție achiziționate după axele $2\theta/\omega$ pentru epitaxia (a) $\text{GaN}(00.2)/\text{Al}_2\text{O}_3(00.6)$ și (b) $\text{GaN}(10.1)/\text{Al}_2\text{O}_3(20.1)$.

A fost estimată diferența relativă a constantelor de rețea (*lattice mismatch*) dintre substrat și filmul epitaxial din poziția maximelor de difracție, utilizând formula:

$$m = \frac{\Delta a}{a} = \frac{\theta_{\text{GaN}} - \theta_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\theta_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \sim 16.1\% \quad (2.2.5)$$

Întrucât diferența relativă a constantelor de rețea este mare, creșterea unui film epitaxial fără defecte implică grosimi foarte mici. Grosimea critică de relaxare corespunzătoare a fost estimată cu modelul Frank-der Merwe, cu ecuația (2.1.2). Folosind valoarea obținută pentru m și $a_S = a = 3.2 \text{ \AA}$, grosimea critică de relaxare obținută este 1.98 \AA . Se poate observa că valoarea grosimii critice de relaxare este sub o constantă de rețea a nitrurii de galiu, ceea ce duce la imposibilitatea creșterii nitrurii de galiu fără defecte structurale pe substrat de oxid de aluminiu.

2.2.3 Structura de defecte în GaN/Al₂O₃

În esență, modelul împrăștierii difuze consideră o lege de putere -3 pentru cozile difractogramelor. Cu toate acestea, s-a observat o deviație mică de la legea de putere teoretică -3, cu precădere pentru filme groase. În lucrarea de față s-au evaluat difractogramele considerând panta exactă a împrăștierii difuze (-s) pentru filmele subțiri investigate

S-au înregistrat difractograme de-a lungul axei ω în scară log-log pe planul simetric (20.1) - Figura 2.2 (a), și (00.2) - Figura 2.2 (b), pe cele trei probe. Cu negru sunt evidențiate difractogramele experimentale pentru probele investigate. Împrăștieria difuză (cozile difractogramelor) a fost separată de împrăștieria Bragg utilizând funcția Gauss (linia roșie) și prin fitarea liniară (linia verde) a acestei porțiuni a fost determinată panta corespunzătoare („slope”).

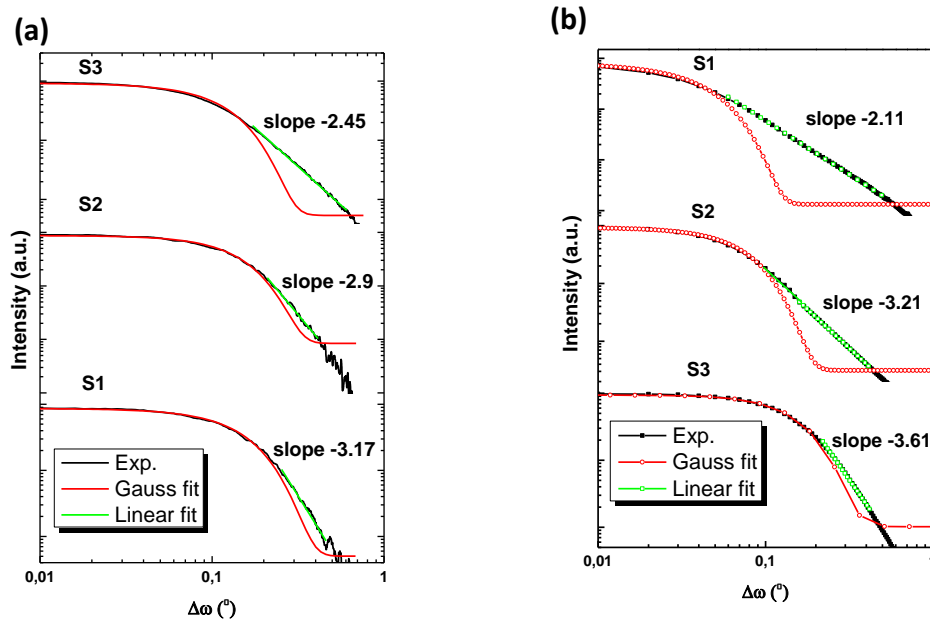


Figura 2.2: Difractograme obținute pe planul asimetric (20.1) – (a) și pe planul simetric (00.2) – (b) în reprezentare log-log. Funcția Gauss (linia roșie) permite separarea împrăștierii Bragg de cea difuză. Panta împrăștierii difuze a fost determinată prin reprezentare liniară (linia verde). Figura este reproducă după referința (Romanitan, 2017)

În Figura 2.2 se observă că panta împrăștierii difuze crește cu grosimea filmelor de GaN. Ecuația $I(\omega) = A \frac{I_i}{|\omega^{-s}|}$ ne indică faptul că o pantă mai mică conduce la valori mai mari pentru parametrul A . Legătura dintre parametrul A și densitatea de dislocații elicoidale „screw” (ρ_s) și marginale „edge” (ρ_e) se face prin intermediul ecuației:

$$A = Fb\rho^2 \quad (2.2.6)$$

S-a arătat că împrăștieria difuză poate fi folosită pentru estimarea densității dislocațiilor folosind modelul împrăștierii difuze. Împrăștieria Bragg ne oferă informații cu privire la corelația pozițională a dislocațiilor (Kaganer *et al.*, 2005). Deși împrăștieria

radiației X pe plane atomice este tratată separat de împrăștierea radiației X pe imperfecțiuni, Wilkens a arătat că există o dependență între densitatea de dislocații, ρ și parametrul de corelare, M al acestora (Wilkens, 1970), prin relațiile:

$$\rho_e \approx \frac{18\Delta\omega_e^2 \cos^2\theta_B}{(2.8 + \ln M)^2 b_e^2} \quad (2.2.7)$$

$$\rho_s \approx \frac{36\Delta\omega_s^2}{(2.4 + \ln M)^2 b_s^2} \quad (2.2.8)$$

unde β_e și β_s sunt lărgimile maximelor de difracție datorată câmpului de dislocații marginale, respectiv elicoidale și $|\mathbf{b}_{e,s}|$ este modulul vectorului Burgers asociat acestora.

Alternativ, în această teză este propusă o metodă nouă de estimare a corelației poziționale a dislocațiilor în cristale (Romanitan, 2017). Este propus un nou parametru empiric adimensional, S , egal cu $1/I_G$, unde I_G este aria integrală a difractogramelor corespunzătoare împrăștierii Bragg (i.e. regiunea difractogramei ce poate fi descrisă cu o funcție Gauss).

În Figura 2.3 este evidențiată aria integrală a împrăștierii Bragg cu culoarea roșie, corespunzătoare difractogramelor pe probele investigate pe planul simetric (a) și respectiv asimetric (b). Urmând această procedură simplificată, au fost obținute următoarele valori ale parametrului S : $S = 4.6$ (S1), 8 (S2) și 11.11 (S3) pentru dislocațiile elicoidale și $S = 4.01$ (S1), 4.62 (S2) și 8 (S3) pentru dislocațiile marginale. O valoare mai mică a parametrului de corelare indică o corelare pozițională mai puternică a dislocațiilor, corelația pozițională fiind maximă pentru $S \rightarrow 0$. Analizând valorile obținute pentru cele două tipuri de dislocații pentru fiecare probă analizată, se poate concluziona că, în cazul dislocațiilor marginale, corelarea pozițională este mai puternică, în acord cu datele raportate anterior de Kaganer și colaboratorii săi utilizând parametrul Wilkens (Kaganer *et al.*, 2005).

Tabelul 2.1 prezintă valorile obținute pentru densitatea de dislocații elicoidale (ρ_s) și marginale (ρ_e), parametrii standard de corelare Wilkens, M , parametrii de corelare propuși, S și distanțele medii dintre dislocații elicoidale (r_s) și marginale (r_e).

Tabelul 2.1: Datele obținute pentru densitățile, parametrii de corelare pozițională M și S , și respectiv distanțele medii dintre dislocații, de tip elicoidal sau marginal.

	Thickness [nm]	ρ_{screw} [10^8 cm^{-2}]	ρ_{edge} [10^8 cm^{-2}]	M_{screw}	M_{edge}	S_{screw}	S_{edge}	r_{screw} [nm]	r_{edge} [nm]
S1	300	4.75	13.1	2.96	2.35	4.6	4.01	458	276
S2	1000	1.02	2.69	3.2	3.22	8	4.62	990	609
S3	5000	0.3	0.92	3.62	3.42	11.11	5.18	1825	1042

Din tabelul 2.1 se observă că densitatea de dislocații marginale este mai mare decât densitatea de dislocații elicoidale în toate cele trei filme investigate. Atât pentru

dislocațiile marginale, cât și pentru cele elicoidale se observă o descreștere a densității cu grosimea filmului de GaN - Figura 2.4, ceea ce este în acord cu studiile precedente pe filme de GaN (Kaganer *et al.*, 2005).

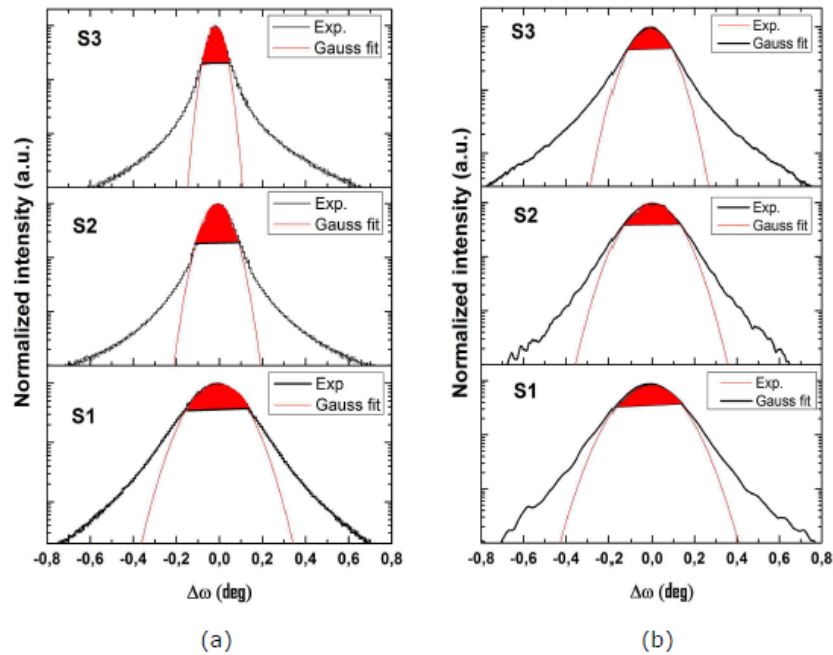


Figura 2.3: (a) Difractogramele probelor GaN/Al₂O₃ investigate pe planul simetric (00.2) și (b) asimetric (20.1) cu negru. Aria regiunii descrise de funcția Gauss (linia roșie) a fost colorată cu roșu. Figura este reprodusă după referința (Romanitan, 2017).

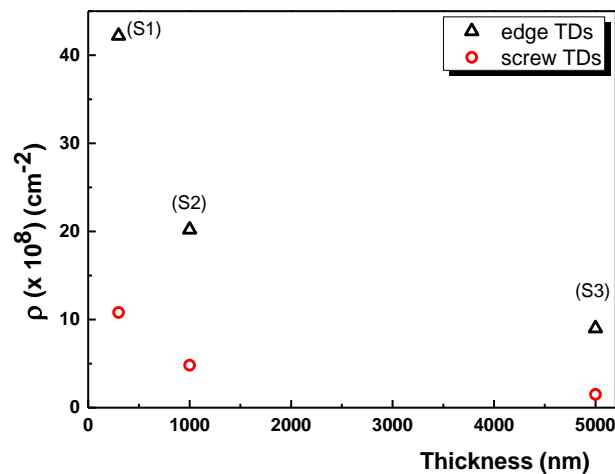


Figura 2.4: Evoluția densității de dislocații elicoidale și marginale cu grosimea filmului epitaxial de GaN. Cu triunghiuri negre sunt evidențiate dislocațiile marginale, iar cu cercuri roșii dislocațiile elicoidale.

Este important de remarcat că raportul dintre densitatea de dislocații marginale și elicoidale se păstrează cu grosimea filmului. Pentru toate cele trei probe s-a observat un raport de aproximativ 4. Această observație ne indică faptul că dislocațiile nu sunt

produse aleatoriu, componentele dislocațiilor de volum (i.e. componenta marginală și elicoidală) fiind corelate (Romanitan et al., 2017). Din punct de vedere al corelării poziționale, se observă o creștere a parametrilor de corelare, indicând o decorelare a dislocațiilor cu creșterea grosimii filmelor. Descreșterea densității de dislocații cu grosimea este pusă pe seama prezenței centrilor de anihilare ai dislocațiilor în volumul filmului.

De obicei, studiile de identificare a proceselor de anihilare a dislocațiilor sunt făcute utilizând microscopia electronică de transmisie (TEM) (Shen *et al.*, 2005). Recent, am arătat că difracția de raze X poate reprezenta o alternativă nedistructivă pentru a pune în evidență cinetica și anihilarea dislocațiilor (Romanitan, 2017). Acest lucru poate fi realizat prin modificarea unghiului de incidență al sursei și înregistrarea de difractograme succesive de-a lungul axei z , corespunzătoare grosimii probelor. Întrucât razele X au o lungime finită de penetrare, dată de coeficientul de atenuare al filmului, o modificare a unghiului de incidență corespunde cu diferite adâncimi de penetrare. Unghiul de incidență al sursei de raze X a fost variat de la 1.27° („*grazing incidence*”) la 35.2° („*grazing exit*”) pentru a scana filmele de GaN de-a lungul axei z . Se poate observa în Figura 2.5 că în timp ce densitatea de dislocații variază cu 3% de la interfață la suprafață pentru filmul subțire, **S1** (300 nm), densitatea de dislocații pentru filmul cu grosime mare, **S3** (5000 nm) variază cu 400% (Romanitan, 2017).

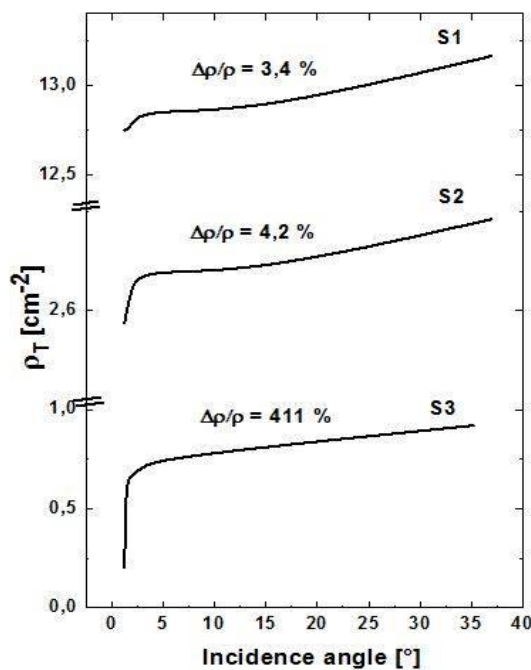


Figura 2.5: Profilul de adâncime al dislocațiilor în proba de 300 nm, respectiv proba **S3** cu grosimea de 5000 nm.

Am făcut un pas mai departe și am studiat profilul de adâncime al probei groase **S3** în funcție de adâncimea de penetrare, τ a razelor X. Relația dintre unghiul de incidență al sursei și adâncimea de penetrare este:

$$\tau = \frac{1}{2\mu} \sin\alpha_i \cos\psi \quad (2.2.9)$$

unde α_i este unghiul de incidență al razelor X, ψ unghiul reflexiei asimetrice (20.1) cu (00.4) și μ este coeficientul de atenuare al GaN, egal cu 290 cm^{-1} .

Evoluția densității de dislocații cu adâncimea de penetrare a razelor X pentru **S3** este evidențiată în Figura 2.6.

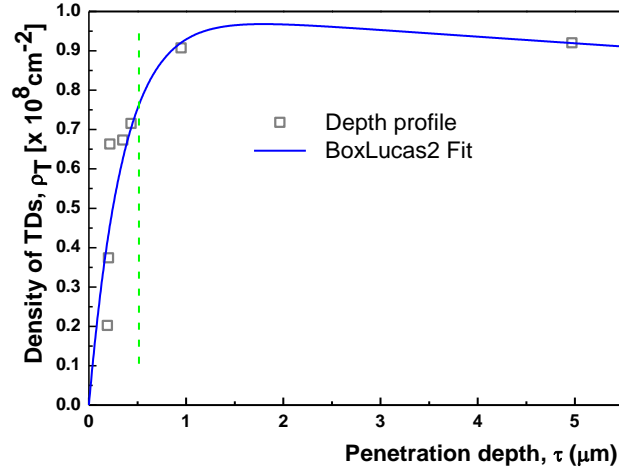


Figura 2.6: Profilul de adâncime pentru **S3** cu grosimea de 5000 nm. Linia verde punctată a fost folosită pentru a evidenția adâncimea de penetrare corespunzătoare anihilării dislocațiilor. Funcția Lucas este evidențiată cu linia albastră.

În Figura 2.6 se observă o descreștere drastică a densității de dislocații la aproximativ 500 nm de suprafață (linia verde punctată), indicând apariția centrilor de anihilare spre suprafață. Apariția centrilor de anihilare își are originea în coalescența dislocațiilor adiacente. În zonele de coalescență a două dislocații caracterizate de vectorii Burgers \mathbf{b}_1 și \mathbf{b}_2 anihilarea are loc prin două mecanisme independente (Shen *et al.*, 2005): (i) formarea unei noi dislocații cu vectorul Burgers $\mathbf{b} = \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2$ sau (ii) anihilarea a două dislocații în cazul în care $\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 = 0$.

În ceea ce urmează vor fi investigate filme parțial relaxate de arsenură de galiu dopată cu bismut pe substrat de arsenură de galiu.

2.3 Compuși ternari $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ parțial relaxați pe GaAs

Datorită caracterului direct al structurii de benzi, semiconductorii pe bază de bismut (e.g. arsenura de galiu dopată cu bismut, $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$) au atras atenția în ultimii ani, în contextul aplicațiilor optoelectronice (Puustinen *et al.*, 2013; Ludewik *et al.*, 2013; Yoshida *et al.*, 2003). Dar, încorporarea unei cantități de Bi în rețeaua GaAs conduce la diferite constante de rețea între film și substrat, și implicit la apariția unui stres considerabil în film.

În cadrul acestei teze au fost investigate filme de arsenură de galiu dopate cu bismut ($\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$) crescute prin epitaxie cu fascicul molecular (MBE) pe substrat de arsenură de galiu (GaAs).

2.3.1 Simularea spectrelor experimentale

Pentru determinarea constantelor de rețea ale filmelor investigate s-a realizat difracție de raze X de rezoluție ultraînaltă (*triple-axis configuration*) prin utilizarea a două monocromatoare cu germaniu: un monocromator de germanium cu patru reflexii Ge (220) x 4 la incidență și un monocromator de germanium cu două reflexii Ge (220) x 2 la detector. În Figura 2.7 sunt prezentate difractogramele de raze X pentru cele cinci probe conținând un film epitaxial $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ cu concentrații diferite de Bi pe substrat de GaAs înregistrate pe planul simetric (004), respectiv pe planul asimetric (224).

Se poate observă pe de o parte prezența franjelor de grosime (*Kiessing fringes*) pentru **P1-P3**, iar pe de altă parte absența acestora pentru **P4-P5** pentru ambele reflexii. Astfel, pentru probele **P1-P3**, difractogramele experimentale au fost simulate în vederea obținerii grosimii filmului și a concentrației de Bi. Având în vedere că franjele de grosime își au originea în interferența razelor X ce sunt reflectate la interfața film-substrat, perioada franjelor de interferență s-a utilizat pentru evaluarea grosimii.

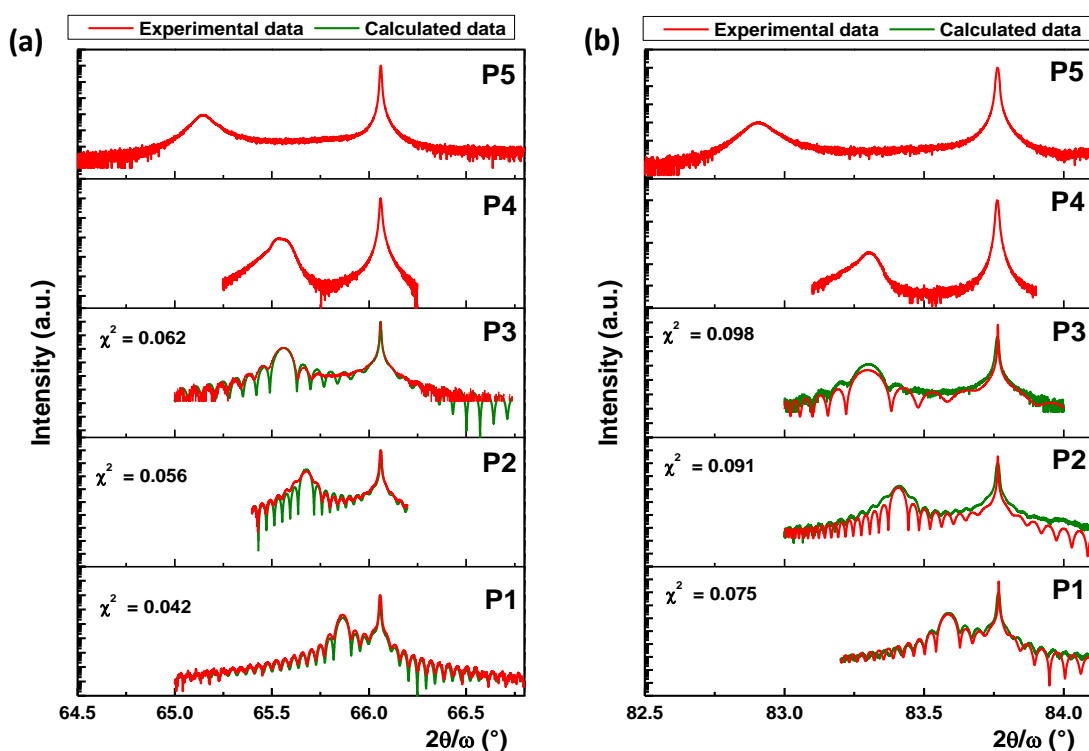


Figura 2.7: Profilele experimentale de difracție de înaltă rezoluție (linia roșie) de-a lungul axei $2\theta/\omega$ pe structuri $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ înregistrate (a) pe planul simetric (004),

respectiv (b) pe planul asimetric (224) și spectrele simulate (linia verde). Parametrul χ^2 reprezintă parametrul de fitare a spectrelor experimentale.

În Figura 2.8 se prezintă detaliat modelul implementat pentru simularea difractogramelor experimentale în vederea determinării grosimii și a concentrației.

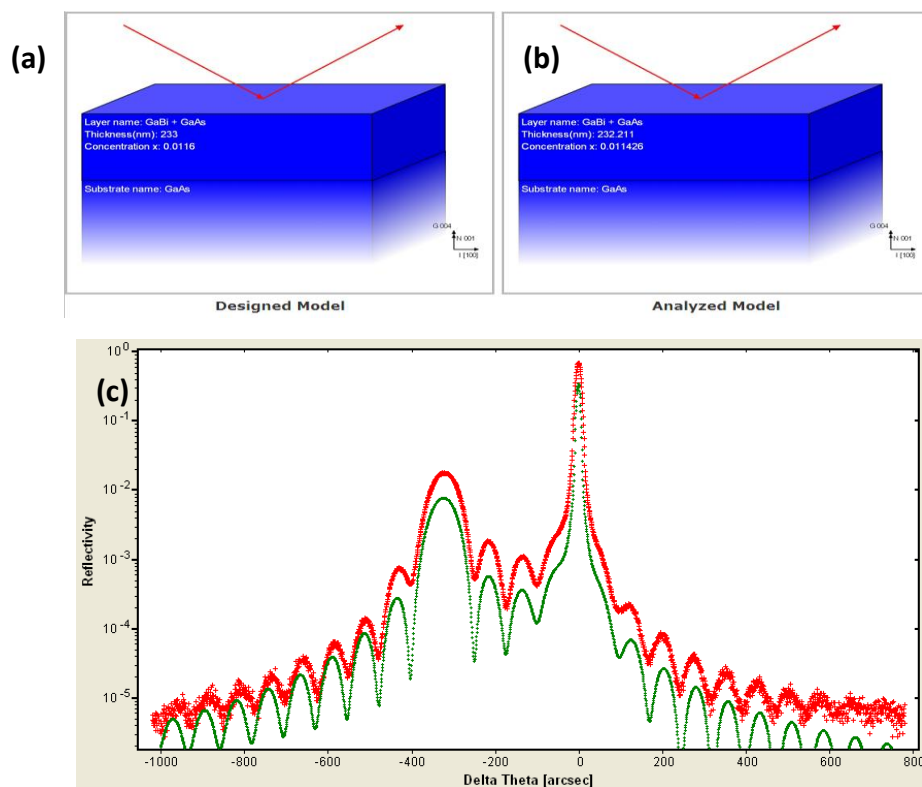


Figura 2.8: Modelul inițial (a) și modelul final (b) pentru **P1** după simularea difractogramei experimentale. (c) Difractograma experimentală și spectrul simulat.

Valorile parametrilor de intrare au fost estimate cu relațiile anterioare și a fost construit un model inițial (*designed model*) - Figura 2.8 (a). În simulare a fost utilizat algoritmul dinamic ce are la baza formalismul Tagaki-Taupin discutat în subcapitolul 1.2. Algoritmul dinamic este potrivit pentru monocristale fără defecte structurale, unde în general, sunt implicate intensități difractate mari. Valorile obținute după simulare se regăsesc în Figura 2.8 (b) (*analyzed model*).

Pentru a avea o imagine mai clară a simulării, a fost aleasă difractograma corespunzătoare reflexiei (004) pentru **P1**. Se poate observa vizual că difractograma experimentală este bine descrisă de curba simulată. Acest lucru este confirmat și de valoarea mică a parametrului de fitare $R = 0.042$. Dacă analizăm parametrii de fitare obținuți pentru diferite probe, se poate concluziona că difractogramele experimentale sunt descrise mai bine la concentrații mici. Această observație poate fi pusă pe seama apariției unui grad de relaxare considerabil pentru probele cu concentrație mare, ceea ce face ca teoria dinamică să devină inaplicabilă. Informațiile obținute în cadrul teoriei dinamice din analizele de difracție de raze X pentru probele **P1-P5** se regăsesc în Tabelul 2.2. Așa cum

s-a menționat anterior, din cauza absenței franjelor de grosime, în cazul probelor **P4** și **P5** a fost determinată doar concentrația de Bi din structura filmului epitaxial cu ecuația (2.3.4), fără a fi estimată și grosimea filmelor.

Tabelul 2.2: Informații obținute din analizele XRD pentru probele **P1-P5**: perioada franjelor de interferență - $\Delta\theta_{004/224}$, grosimea filmelor epitaxiale - t , separarea maximelor de difracție dintre substrat și film - $\Delta(\theta_s - \theta_l)$, concentrația de Bi din film determinată din legea Vegard - x și respectiv concentrația de Bi conform parametrilor procesului de creștere - x_{MBE} .

Proba	$\Delta\theta_{004}$ (°)	$\Delta\theta_{224}$ (°)	t (nm)	$\Delta_{004/224}(\theta_s - \theta_l)$ (°)	x (%)	x_{MBE} (%)
P1	0.05	0.06	231	0.21/0.18	1.14	1.16
P2	0.04	0.05	257	0.39/0.36	2.15	2.2
P3	0.07	0.09	151	0.5/0.41	2.76	2.97
P4	-	-	-	0.51/0.42	2.8	3.74
P5	-	-	-	0.93/0.86	5.13	5.4

Se poate observa că valorile determinate pentru concentrație sunt foarte apropiate de cele urmărite în procesul de creștere MBE a filmelor. Pe de altă parte, în ceea ce privește lipsa franjelor de grosime, ea poate fi considerată un semn clar de dezordine structurală în materiale, care poate proveni din defecte structurale, mozaicitate sau rugozitate. Mozaicitatea și rugozitatea pot fi neglijate pentru filmele investigate, astfel încât absența franjelor de grosime este pusă doar pe seama prezenței defectelor structurale. Absența defectelor structurale pe de o parte pentru **P1-P3** și prezența acestora pe de altă parte în **P4** și **P5** sunt explicate pe seama unui grad de relaxare diferit al filmului pe substrat. Determinarea gradului de relaxare implică o determinare precisă a constantelor de rețea.

2.3.2 Determinarea constantelor de rețea

Valoarea distanțelor interplanare obținute pe planele atomice (004) și (224), dar și valoarea componentelor perpendiculare și paralele ale constantei de rețea se regăsesc în Tabelul 2.3.

Se poate observa că atât valoarea constantei de rețea perpendiculare cât și a celei paralele crește cu valoarea concentrației. În general, o modificare a constantelor de rețea implică un grad de relaxare diferit al filmului pe substrat.

Tabelul 2.3: Componenta perpendiculară și paralelă a constantei de rețea pentru filmele investigate.

Probă	d_{004} (Å)	a_{\perp} (Å)	d_{224} (Å)	a_{\parallel} (Å)
P1	1.4169	5.6672	1.1562	5.6541
P2	1.4206	5.6818	1.1583	5.6615
P3	1.4227	5.6908	1.1595	5.6765
P4	1.4231	5.6929	1.1597	5.6771
P5	1.4308	5.7246	1.1641	5.6897

2.3.3 Determinarea gradului de relaxare al filmului pe substrat

Gradul de relaxare al filmului pe substrat, R , este definit prin relația:

$$R = \frac{a_{\parallel} - a_s}{a_L - a_s} \quad (2.3.1)$$

În funcție de valoarea lui a_{\parallel} , parametrul R ia valori între 0 și 100%.

Utilizând datele prezentate în Tabelul 2.3, în studiul nostru s-au obținut valori ale gradului de relaxare cuprinse între 1.44% pentru **P1** și 10.2% pentru **P5**. Este evident faptul că valori diferite ale componentei paralele a constantei de rețea și implicit a diferenței relative ale constantelor de rețea conduc la diferite grade de relaxare a filmului pe substrat. În Figura 2.9 se observă o dependență aproape liniară între gradul de relaxare și diferența relativă a constantelor de rețea corespunzătoare filmului și substratului.

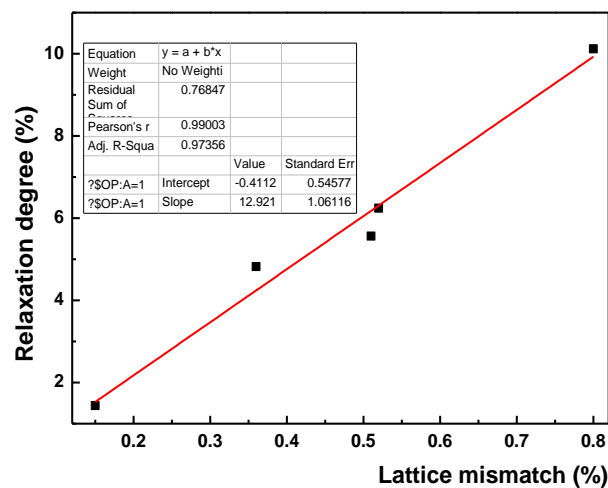


Figura 2.9: Dependența gradului de relaxare al filmului pe substrat cu diferența relativă a constantelor de rețea corespunzătoare filmului și substratului.

Pe baza acestei observații, s-a propus următoarea formulă empirică între gradul de relaxare, R și diferența relativă a constantelor de rețea corespunzătoare filmului și substratului, m :

$$R = m^{12.92} - 0.412 \quad (2.3.2)$$

Concluzionând, în acest capitol s-au studiat pe de o parte filme total relaxate de GaN pe Al₂O₃, iar pe de altă parte filme parțial relaxate de GaAs_{1-x}Bi_x pe GaAs. S-a evidențiat relația dintre grosimea filmelor de GaN și densitatea de dislocații, dar și relația cu gradul de relaxare al filmului de GaAs_{1-x}Bi_x pe substratul de GaAs. Rezultatele obținute confirmă în esență faptul că dislocațiile apar strict ca urmare a relaxării filmului pe substrat, relaxare indusă de diferența constantelor de rețea la interfața filmului cu substratul și de grosimea filmelor în raport cu grosimea critică.

Bibliografie – Capitolul 2

Barchuk, M., Holy, V., Miljevi, B., Krause, B., Baumbach, T., Hertkorn, J., Scholz, F. (2010) *Effect of screw threading dislocations and inverse domain boundaries in GaN on the shape of reciprocal-space maps*, Appl. Phys. Lett. **108**, 043521.

Holy, V., Baumbach, T., Lubbert, D., Helfen L., Ellyan, M., Mikulik, P., Keller, S., DeBaars, S. P., Speck, J. (2008) *Diffuse x-ray scattering from statistically inhomogeneous distributions of threading dislocations beyond the ergodic hypothesis*, Phys. Rev. B **77**, 094102.

Kaganer, V. M., Brandt, O., Trampert, A., Ploog, K. H. (2005) *X-ray diffraction peak profiles from threading dislocations in GaN epitaxial films*, Phys. Rev. B **72**, 045423.

Ludewig, P., Knaub, N., Hossain, N., Reinhard, S., Nattermann, L., Marko, I. P., Jin, S. R., Hild, K., Chatterjee, S., Stolz, W., Sweeney, S. J., Volz, K. (2013) *Electrical injection Ga(AsBi)/(AlGa)As single quantum well laser*, Appl. Phys. Lett. **102**, 242115.

Matthews, J. W. & Blakeslee, J. W. (1974) *Defects in epitaxial multilayers. I. Misfit dislocations*, J. Cryst. Growth **27**, 118.

Matthews, J. W., Mader, S., Light, T. B. (1970) *Accommodation of Misfit Across the Interface Between Crystals of Semiconducting Elements or Compounds*, J. Appl. Phys. **41**, 3800.

Müller, A., Konstantinidis, G., Dragoman, M., Neculoiu, D., Kostopoulos, A., Androulidaki, M., Kayambaki, M., Vasilache, D. (2008) *GaN membrane metal–semiconductor–metal ultraviolet photodetector*, Appl. Opt. **47**, 1453-1456.

People, R. & Bean, J.C. (1985) *Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for Ge_xSi_{1-x}/Si strained-layer heterostructures*, Appl. Phys. Lett. **47**, 322.

- Puustinen, J., Wu, M., Luna, E., Schramm, A., Laukkanen, P., Laitinen, M., Sajavaara T., Guina, M. (2013) *Variation of lattice constant and cluster formation in GaAsBi*, J. Appl. Phys. **114**, 243504.
- Romanitan, C., Gavrilă, R., Danila, M. (2017) *Comparative study of threading dislocations in GaN epitaxial layers by nondestructive methods*, Mat. Sci. Semicon. Proc. **57**, 32-38.
- Romanitan, C. (2017) *Correlation between threading dislocations in highly mismatched GaN heteroepitaxial layers*, Solid State Comm. **268**, 51-55.
- Romanitan, C. (2019) *Depth profiling of GaN by High Resolution X-ray diffraction*, Proceedings of International Semiconductor Conference, CAS-2019, 42nd edition, Sinaia, Romania, 9-11 October 2019, Just Accepted.
- Shen, X. Q., Okumura, H., Matsuhata, H. (2005) *Studies of the annihilation mechanism of threading dislocation in AlN films grown on vicinal sapphire (0001) substrates using transmission electron microscopy*, Appl. Phys. Lett. **87**, 101910.
- van der Merwe, J.H. (1963) *Crystal interfaces. Part II. Finite overgrowths*, J. Appl. Phys. **34**, 123.
- Waseda Y., Matsubara E., Shinoda, K. (2011) *X-Ray Diffraction Crystallography*, Springer-Verlag: Berlin.
- Wilkins, M. (1970) *The determination of density and distribution of dislocations in deformed single crystals from broadened X-ray diffraction profiles*, Phys. Stat. Sol. (a) **2**, 359–370.
- Yoshida, J., Kita, T., Wada, O., Oe, K. (2003) *Temperature dependence of GaAs_{1-x}Bi_x band gap studied by photoreflectance spectroscopy*, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 371–374.

Capitolul 3.

Stresul în sisteme cu dimensiune fractală

Acest capitol prezintă studiul microstructurii siliciului poros (diametru mediu al porilor, formă, stresul la interfața siliciu poros-siliciu, constanta de rețea și porozitatea) utilizând metode de difracție de raze X. Întrucât structurile investigate vor servi ca electrozi pentru construcția de dispozitive de stocare a energiei (supercapacitori) o cunoaștere a morfologiei porilor este esențială. Profilul de absorbție obținut experimental diferă mult față de profilul teoretic Takagi-Taupin pentru structuri omogene. Astfel, profilul experimental sugerează o structură dendritică și neomogenă, cu un profil de absorbție cu lege -0.5 la adâncimi de penetrare mici. Pentru a estima cantitativ aria specifică a fost aplicat formalismul Porod pe spectrele de împrăștiere a razelor X la unghiuri mici. În final, sunt evaluate performanțele supercapacitorilor prin măsurători electrice. Rezultatele prezentate în acest capitol se regăsesc în lucrarea 2 din Capitolul 6.

3.1 Caracterizarea microstructurii straturilor de siliciu poros

3.1.1 Fabricarea siliciului poros

- S-au realizat două seturi de probe pornind de la substrat de siliciu de tip p și de tip n :
- pentru setul 1 de probe s-a plecat de la un substrat de siliciu de tip p , Si- p (100), cu rezistivitate 1-5 $m\Omega \cdot cm$. S-a utilizat un proces de corodare electrochimică în soluție de 25% HF, în care s-a menținut constant timpul de corodare (10 min) și s-a variat densitatea de curent, J , astfel: 10 mA/cm^2 (**P1**), 20 mA/cm^2 (**P2**), 30 mA/cm^2 (**P3**).
 - pentru setul 2 de probe s-a plecat de la un substrat de Si- n (100), 1-5 $m\Omega \cdot cm$. S-a utilizat un proces de corodare electrochimică în soluție de 25% HF, în care s-a menținut constantă densitatea de curent (10 mA/cm^2) și a fost variat timpul de corodare, t : 10 min (**N1**), 20 min (**N2**), 30 min (**N3**).

3.1.2 Stresul celulei elementare

Pentru studiul stresului celulei elementare corespunzătoare siliciului poros au fost achiziționate difractograme pe planul simetric (004), respectiv pe planul asimetric (111) la înaltă rezoluție, cu monocromator Ge (400) x 2 la incidență. Acestea ne permit evaluarea directă a componentei perpendiculare (a_{\perp}) și paralelă (a_{\parallel}) a constantei de rețea.

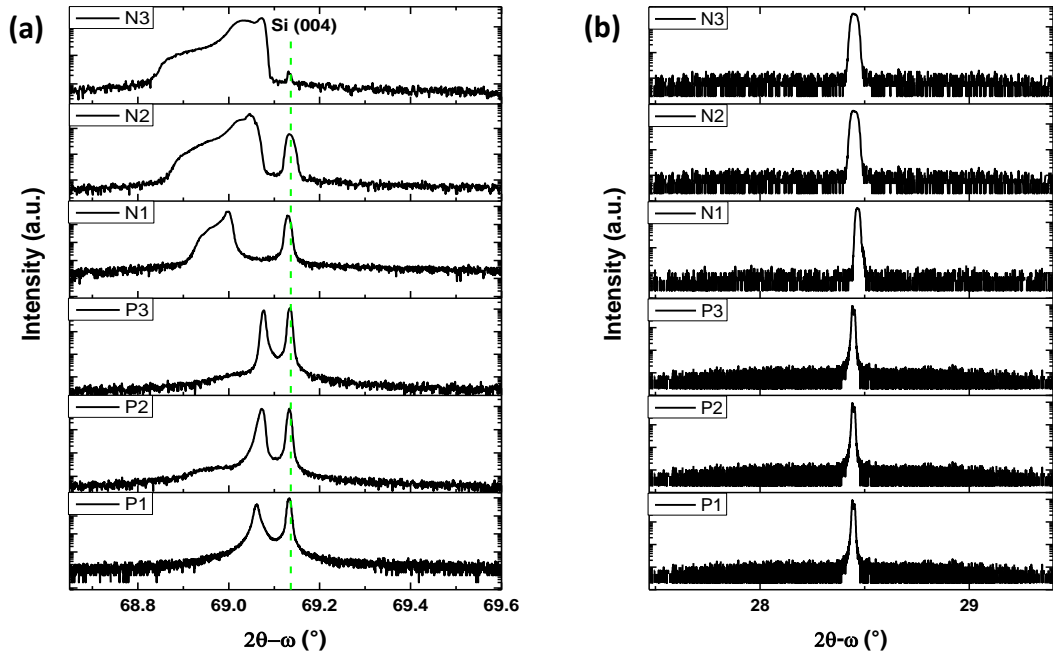


Figura 3.1: (a) Măsurători XRD $2\theta-\omega$ pe planul simetric (004) și (b) pe planul asimetric (111). Linia verde punctată are rolul de a marca poziția maximului de difracție corespunzător siliciului cristalin (cSi).

În Figura 3.1 (a) se disting cel puțin două maxime de difracție pentru toate probele investigate. Se remarcă poziția fixă evidențiată cu linie verde punctată a unuia dintre maxime (cel din dreapta), în timp ce maximum din stânga își modifică poziția și se asimetrizează. Acest comportament a fost de asemenea raportat de Barla și colaboratorii (Barla *et al.*, 1984) pentru siliciu poros. Stresul care apare la interfața substrat-siliciu poros (ε_{\perp}) este determinat de diferența constantelor de rețea și poate fi calculat direct cu relația:

$$\varepsilon_{\perp} = -\frac{\Delta a_{\perp}}{\tan\theta_{Si}} \quad (3.1.1)$$

unde Δa_{\perp} este diferența constantelor de rețea dintre substrat și siliciu poros, iar θ_{Si} este poziția unghiulară a substratului de siliciu.

Mai mult decât atât, prin difracție transversală pe planul simetric (004) s-a determinat gradul de porozitate cu relația:

$$p = 1 - \frac{I_{sub}}{I_{total}} \quad (3.1.2)$$

unde I_{sub} este intensitatea integrală a substratului, iar I_{total} este intensitatea integrală totală.

Valorile obținute pentru acești parametri sunt prezentate în Tabelul 3.1.

Tabelul 3.1: Componenta perpendiculară a constantei de rețea, a_{\perp} pentru siliciul poros, stresul celulei elementare la interfața cSi-pSi, ε_{\perp} și porozitatea probelor investigate, p .

Probă	a_{\perp} (Å)	ε_{\perp} ($\times 10^{-4}$) [%]	p [%]
P1	5.437	4	44
P2	5.437	4	66
P3	5.437	4	87
N1	5.442 – 5.445	20.2 – 25.7	93.5
N2	5.439 – 5.448	12.2 – 31.3	94
N3	5.439 – 5.451	14.7 – 36.8	95.8

3.1.3 Diametrul mediu al porilor

Pentru estimarea diametrului mediu al porilor s-au achiziționat difractograme în jurul axei ω pe planul atomic simetric (004) - Figura 3.2.

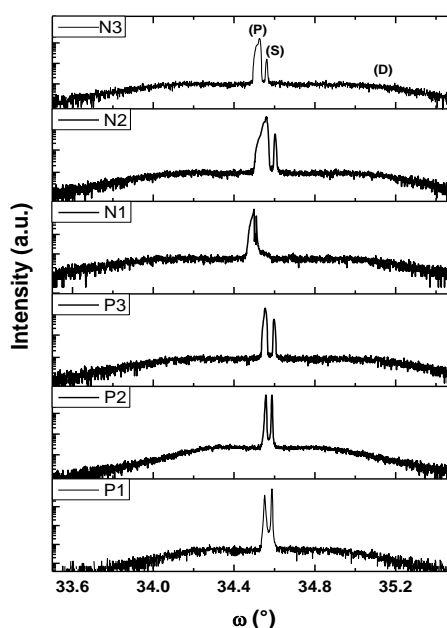


Figura 3.2: Difractograme înregistrate în jurul axei ω pe planul atomic simetric (004) pentru probele de siliciu poros **P1-P3**, respectiv **N1-N3**.

Tipic, o difractogramă după axa ω este caracterizată de trei regiuni separate:

- (S): maximul de difracție provenit de la siliciul cristalin.
- (P): maximul de difracție provenit de la siliciul poros.
- (D): împrăștierea difuză a radiației X pe imperfecțiunile rețelei.

Spre deosebire de difractogramele achiziționate de-a lungul $2\theta/\omega$ (Figura 3.1), difractogramele scanate după axa ω prezintă în plus împrăștierea difuză determinată în principal de imperfecțiunile rețelei (D). Imperfecțiunile rețelei pot fi porii ce străbat structurile de-a lungul axei z , sau defecte structurale, în principal granițele intercristaline

la interfața grăunților cristalini adiacenți. Utilizând relația Debye-Scherrer am estimat diametrul mediu al porilor (Lomov *et al.*, 2012):

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1.3)$$

unde β este lărgimea împrăștierii difuze, k este un factor de formă cu valoarea 0.9 și θ poziția unghiulară a maximumului de difracție de la siliciul cristalin.

În Tabelul 3.2 sunt prezentate valorile diametrului mediu al porilor pentru fiecare probă investigată.

Tabelul 3.2: Lărgimea împrăștierii difuze și diametrul mediu al porilor.

Proba	β (°)	d [nm]
P1	1.31	7.35
P2	1.26	7.64
P3	1.25	7.71
N1	1.29	7.46
N2	1.12	8.54
N3	0.95	10.1

Se poate observa că, în cazul probelor **P1-P3**, diametrul porilor variază de la 7.35 la 7.71 nm la variația densității de curent de corodare electrochimică, J , de la 10 la 30 mA/cm², iar în cazul probelor **N1-N3**, apare o creștere a diametrului porilor de la 7.46 la 10.1 nm atunci când timpul de corodare, t , crește de la 10 la 30 min. În Figura 3.4 este reprezentată evoluția stresului la interfața pSi/Si și a diametrului mediu cu densitatea de curent (a), respectiv cu timpul de corodare (b).

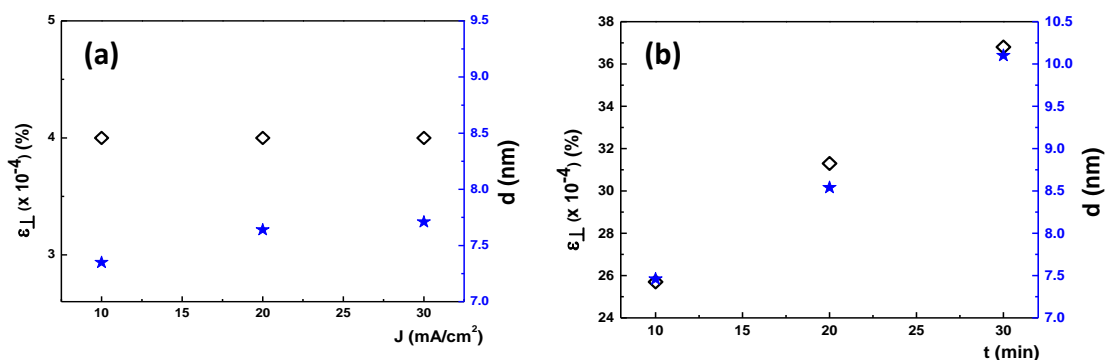


Figura 3.3: Evoluția stresului la interfața siliciu-siliciu poros (negru) și a diametrului mediu al porilor (albastru) pentru **N1-N3**.

Se poate aprecia că variația densității de curent are o influență slabă asupra morfologiei porilor (~ 4 %), comparativ cu variația timpului de corodare ce conduce la o variație a diametrului porilor de până la 35%. Această observație susține în plus rezultatele din secțiunea precedentă care au arătat că variația densității de curent nu modifică stresul la interfața pSi/Si, în timp ce variația timpului de corodare produce modificări substanțiale.

Pentru probele **N1-N3** este de remarcă modificarea simultană și cu aproape aceeași rată de creștere a stresului (e.g. 30%) și a diametrului porilor (e.g. 35%) cu variația timpului de corodare, ceea ce confirmă relația strânsă între morfologia porilor și stresul indus.

3.1.4 Interacția radiației X cu siliciul poros

În secțiunea 1.3.1 a fost descrisă teoria generalizată a difracției Tagaki-Taupin. S-a arătat că ecuația ce stă la baza acestui formalism este:

$$X(z) = \frac{X'F + i(BX' + E)\tan(DF(z - w))}{F - i(AX' + B)\tan(DF(z - w))} \quad (3.1.4)$$

unde $X(z)$ este valoarea intensității difractate la adâncimea z .

În acest formalism reprezentarea $X(z)$ în raport cu z poate fi văzută ca un profil de absorbție al razelor X în materiale. În cele ce urmează vom calcula parametrii A , B , D și E (vezi secțiunea 1.3.2). În vederea descrierii variației intensității difractate cu adâncimea z a fost propusă următoarea formulă empirică:

$$X(\tau) = 5.51 \times 10^{-5} e^{\frac{\tau}{14.41}} + 2.67 \quad (3.1.5)$$

unde adâncimea z a fost egalată cu adâncimea de penetrare, τ a razelor X în cristal.

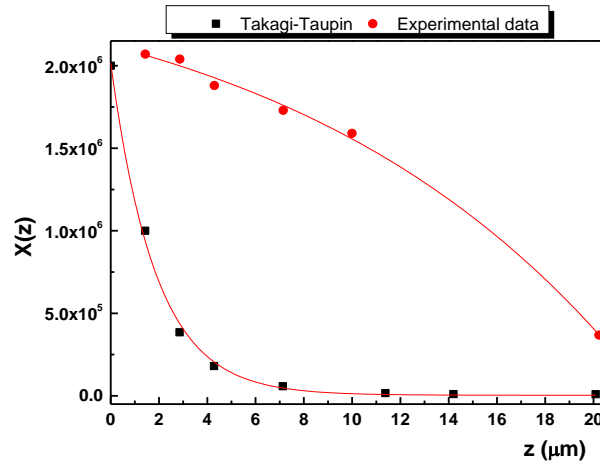


Figura 3.4: Evoluția intensității difractate cu adâncimea z : profilul teoretic pe baza formalismului Takagi-Taupin (puncte negre) și profilul experimental (puncte roșii) – **PI**.

Se poate observa că profilele obținute sunt total diferite. În cadrul formalismului Takagi-Taupin cristalul investigat a fost tratat ca fiind omogen, fără defecte structurale și cu porozitatea de 44%, calculată din difracție de raze X cu relația (3.1.5). Profilul obținut experimental indică o absorbție mai slabă a radiației X în cristal (chiar și de 20 de ori mai mică). Dacă fasciculul de raze X traversează un cristal de-a lungul axei z și întâlnește un electron de masă m și de sarcină electrică e , la distanța z intensitatea radiației X împrăștiată poate fi exprimată cu ecuația Thomson:

$$I = I_0 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{e^4}{m^2 z^2} \right) \sin^2 \alpha = I_0 \frac{K}{z^2} \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right) \quad (3.1.6)$$

unde I_0 este intensitatea radiației X incidente, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ mkgC}^{-2}$ și α este unghiul dintre direcția de împrăștiere a radiației X și cea a electronului accelerat.

Ecuția (3.1.8) indică dependența clară a intensității difractate de inversul pătratului distanței parcurse în cristal. În Figura 3.6 este reprezentată dependența raportului dintre intensitatea difractată și cea totală cu adâncimea de penetrare. Se poate observa dependența lui I/I_0 cu $z^{-2.04}$ pentru modelul teoretic.

Modelul experimental prezintă o deviație mare a pantei de la valoarea teoretică (e.g. -0.13) indicând o absorbție mai mică a radiației X. O micșorare a absorbției radiației X (implicit creșterea transmisiei) poate fi explicată în cadrul teoriei dinamice pentru cristale perfecte sau aproape perfecte. În vecinătatea planelor atomice, amplitudinea câmpului electric al radiației incidente tinde către zero, astfel fiind evitată interacția cu atomii (Campbell, 1951). Se poate remarca că zona corespunzătoare adâncimilor de penetrare de peste $9.9 \mu\text{m}$ este descrisă de o lege putere (e.g. $z^{-2.07}$). Trebuie menționat că adâncimea de penetrare de unde începe absorbția după legea Thomson este comparabilă cu adâncimea porilor estimată din microscopie electronică de scanare în secțiune.

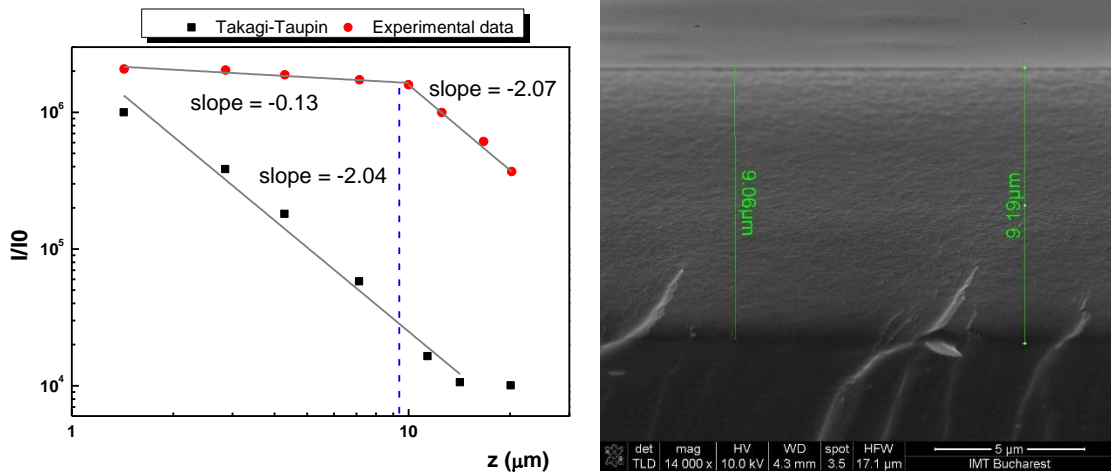


Figura 3.5: Evoluția raportului dintre intensitatea difractată și intensitatea totală funcție de adâncimea de penetrare a radiației X în scară log-log. Linia albastră punctată marchează adâncimea porilor estimată din microscopia electronică de scanare.

Imagina SEM („Scanning Electron Microscopy”) pentru proba **P1** este prezentată în Figura 3.6 (b), unde este evidențiată adâncimea porilor de aproximativ $9 \mu\text{m}$, astfel că profilele de absorbție oferă o măsură a adâncimii porilor. Acest profil anomal poate fi atribuit unei structuri dendritice și puternic neomogene. În continuare, am folosit aceste structuri în vederea construcției de electrozi pentru dispozitive de stocare de sarcină.

3.2 Investigarea structurii hibride siliciu poros – carbon (pSi-C) și utilizarea ca electrod pentru supercapacitori

Cristalinitatea mai bună a siliciului poros pe substrat Si-p, uniformitatea constantei de rețea și valorile mai mici ale stresului au fost premisele care au stat la baza alegerii acestuia ca material de referință pentru construcția unor electrozi pentru dispozitive de stocare a energiei.

3.2.1 Fabricarea electrozilor

În continuare, s-a ales doar proba **P1** obținută la o densitate de curent de 10mA/cm², timp de 10 minute și s-a urmărit punerea la punct a unui proces de modificare a structurii nanoporoase a substratului prin adăugarea pe pereții fibrelor de siliciu a unui material carbonic, care se știe că aduce un aport important la creșterea capacității de stocare de sarcină a materialului hibrid.

3.2.2 Caracterizări morfo-structurale

Pentru a confirma existența nano-carbonului în interiorul siliciului poros a fost utilizată difracția de raze X la unghiuri mari (WAXRD).

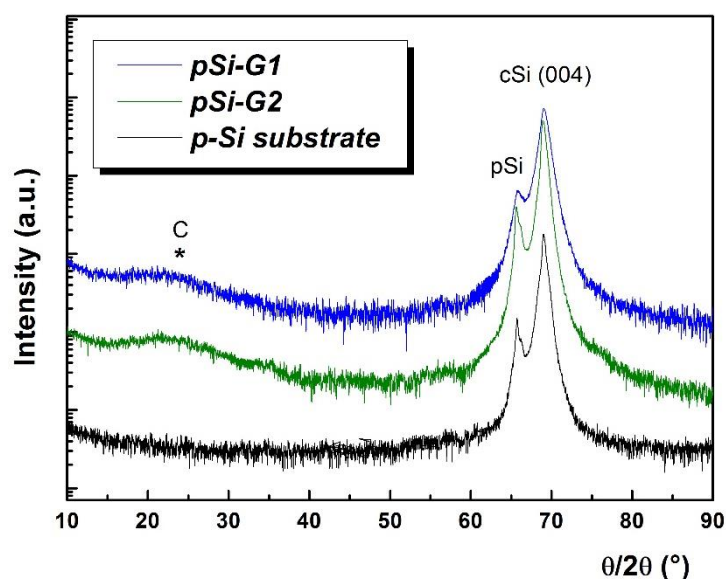


Figura 3.6: Măsurători WAXRD $\theta/2\theta$ pe siliciul poros nemodificat (**pSi-ref**) și pe siliciu poros modificat prin electropolimerizare prin voltametrie ciclică, respectiv potențiomtrică urmate de grafitizare termică (**pSi-G1**, respectiv **pSi-G2**).

Spre deosebire de **pSi-ref**, electrozii grafitizați prezintă un maxim de difracție suplimentar, cu intensitate scăzută și foarte larg, la $2\theta \sim 22.1^\circ$. Acesta corespunde carbonului provenit din grafitizarea siliciului poros, iar valoarea 2θ a maximului este foarte apropiată de cea întâlnită în cazul doturilor de grafenă (Presser et al., 2011).

Distanța interplanară pentru carbon a fost calculată cu relația Bragg de difracție și pentru ambele configurații grafitizate s-a obținut $d_{002} = 4.02 \text{ \AA}$. Din analiza lărgimii împrăștierii difuze s-a arătat că diametrul mediu al porilor nu suferă modificări substanțiale în urma grafitizării siliciului poros (de la 5.8 pentru **pSi-G1** la 6.1 nm pentru **pSi-G2**). Astfel, proba obținută prin voltametrie ciclică (e.g. **pSi-G2**) prezintă valori mai mari ale diametrului porilor.

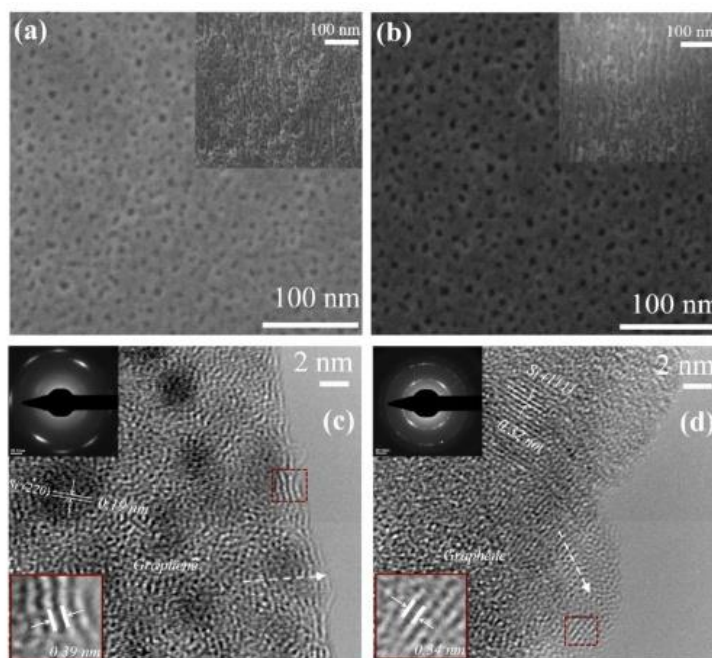


Figura 3.7: Microscopie electronică de scanare pentru **pSi-G1** (a) și **pSi-G2** (b). În inset sunt prezentate imaginile SEM în secțiune. Microscopie electronică de transmisie de înaltă rezoluție pentru **pSi-G1** (c) și **pSi-G2** (d). Inset: analize de difracție de electroni pe arie selectată (SAED).

Imaginile SEM ale suprafeței (top-view) arată că porii au rămas deschiși în urma grafitizării, ceea ce sugerează că polimerizarea electrochimică a avut loc în primul rând în interiorul structurii poroase, acoperindu-se pereții porilor cu un film foarte subțire carbonic. Astfel, se observă o distribuție uniformă de porii, cu diametre între 5 și 12 nm și o medie de aprox. 6 nm. Imaginile SEM în secțiune (prezentate în inset) arată structura dendritică a porilor și o mică lărgire a porilor pentru **pSi-G2**, comparativ cu **pSi-G1**. O valoare mai mare a diametrului porilor pentru **pSi-G2** a fost de asemenea pusă în evidență de difractogramele înregistrate de-a lungul axei ω .

Pentru o analiză în detaliu a structurii interne a electrozilor compoziți au fost realizate investigații de microscopie electronică de transmisie de înaltă rezoluție (HR-TEM) – Figura 3.8 (c, d). În imaginile de HR-TEM ale fibrilelor de siliciu din structura poroasă se poate observa prezența unor rețele interconectate de grafenă distribuite cu o orientare aleatorie pe pereții fibrilelor de siliciu, confirmând structura hibridă a electrozilor. Astfel, au fost identificate pe de o parte franje cu distanța interplanară de 0.19 și 0.32 nm, ce corespund planurilor atomice (220) și (111) ale siliciului, iar pe de altă parte franje corespunzătoare straturilor grafitice, cu distanța interplanară egală cu 0.34 nm sau mai mare, respectiv 0.39 nm, așa cum se observă în imaginile detaliu stânga jos (Wen, Y. *et*

al., 2014). Prezența unei ordini locale pe distanțe scurte este confirmată în ambele cazuri de inelele de difracție din difractogramele SAED.

Metodele standard de difracție de raze X nu permit determinarea ariei specifice, dar studiul împrăștierii razelor X la unghiuri mici (SAXS) poate ajuta în acest sens. Spre deosebire de difracția de raze X, tehnica SAXS este sensibilă și la morfologia porilor, astfel permițând o estimare a suprafeței specifice. În cadrul teoriei Takagi-Taupin s-a pus în evidență o structură poroasă și puternic neuniformă de-a lungul axei z, cu o absorbție mică a radiației X, comparativ cu modelul teoretic. Pentru a obține informații cantitative cu privire la pori s-a folosit împrăștierea razelor X la unghiuri mici.

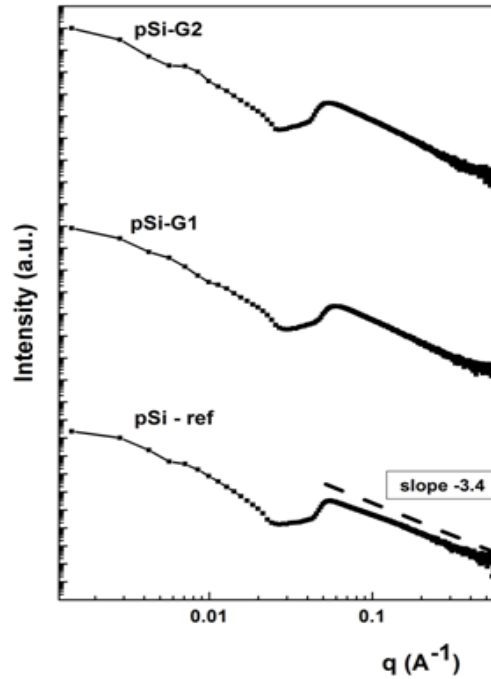


Figura 3.8: Spectre SAXS corespunzătoare probelor *pSi-ref*, *pSi-G1* și *pSi-G2*.

Din curbele de împrăștiere, intensitatea integrală de împrăștiere (invariantul Porod) a fost calculată cu următoarea relație:

$$Q_0 = \int_0^{\infty} qI(q) dq \quad (3.2.1)$$

Pornind de la invariantul Porod, aria specifică a structurii poroase s-a estimat cu relația:

$$S_n = \frac{\pi p(1-p) k_p}{\rho} \frac{1}{Q} \quad (3.2.2)$$

unde ρ este densitatea masică a materialului neporozificat, iar k_p este constanta Porod determinată prin extrapolarea dependenței liniare în următoarea relație:

$$\ln\{q^3 I(q)\} = \ln k_p + \sigma^2 q \quad (3.2.3)$$

Se poate observa că panta regiunii la vectori de împrăștiere mari nu variază pentru cele trei configurații de electrozi; valoarea ei rămâne -3.4, indicând faptul că suprafața electrozilor nu se modifică în urma proceselor de grafitizare. Așa cum a mai fost menționat, între valoarea pantei și dimensiunea suprafeței există relația $D = 6 - s$. În consecință, se poate aprecia că dimensiunea suprafeței este 2.6 (dimensiune fractală) pentru toate probele investigate.

În timp ce suprafața nu a suferit schimbări semnificative în urma grafitizării, spectrele SAXS indică o modificare a morfologiei porilor. Pentru a cuantifica efectele grafitizării s-au calculat suprafețele specifice utilizând ecuațiile (3.2.1 -3.2.4), înainte (**pSi-ref**) și după grafitizare (**pSi-G1** și **pSi-G2**). În urma calculelor s-a obținut o suprafață specifică mai mare pentru **pSi-G2** (e.g. $141.46 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) comparativ cu **pSi-G1** (e.g. $125.01 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), ambele fiind mai mici decât aria specifică a electrodului de referință (e.g. $199.79 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

3.2.3 Evaluarea performanțelor supercapacitorilor

Au fost asamblați supercapacitori simetrici (SSCs) pornind de la electrozii grafitizați și un electrolit gel pe bază de PVA/H₂SO₄, notați **pSi-G1-SSC** și respectiv **pSi-G2-SSC**. Performanțele electrochimice au fost investigate folosind teste standard electrochimice, precum voltametria ciclică (CV) și prin efectuarea de cicluri încărcare-descărcare la curent constant.

Bibliografie – Capitolul 3

Barla, K., Herino, R., Bomchil, G., Pfister, J.C., Freund, A. (1984) *Determination of lattice parameter and elastic properties of porous silicon by X-ray diffraction*, J. Cryst. Growth **68**, 727-732.

Bellet, D. & Dolino, G. (1996) *X-ray diffraction studies of porous silicon*. Thin Solid Films **276**, 1-6.

Campbell, H. N. (1951) *X-Ray Absorption in a Crystal Set at the Bragg Angle*, J. Appl. Phys. **22**, 1139.

Dolino, G. & Bellet, D. (1995) *Variations in the lattice parameter of porous silicon produced by wetting and vapour adsorption*, Thin Solid Films **255**, 132-134.

Li, M., Westover, A. S., Carter, R., Oakes, L., Muralidharan, N., Boire, T. C., Sung, H. J., Pint, C. L. (2016) *Noncovalent pi-pi stacking at the carbon-electrolyte interface: controlling the voltage window of electrochemical supercapacitors*. ACS Appl. Mater. Interfaces **8**, 19558–19566.

Lomov, A. A., Punegov, V. I., Karavanskii, V. A., Vasilev, A. L. (2012) *X-ray scattering by porous silicon modulated structures*, Crystallogr. Rep. **57**, 185-192.

Presser, V., Zhang, L., Niu, J. J., McDonough, J., Perez, C., Fong, H., Gogotsi, Y. (2011) *Flexible nano-felts of carbide-derived carbon with ultra-high power handling capability*. Adv. Energy Mater. **1**, 423–430.

Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Siemieniowska, T. (1985) *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (IUPAC Recommendations 1984)*. Pure Appl. Chem. **57**, 603 – 619.

Szekeres, M., Toth, J., Dekany, I. (2002) *Specific surface area of stoeber silica determined by various experimental methods*. Langmuir **18**, 2678-2685.

Zhang, K., Hu, Y., Wang, L., Monteiro, M. J., Jia, Z. (2017) *Pyrene-functionalized PTMA by NRC for greater π - π stacking with rGO and enhanced electrochemical properties*. ACS Appl. Mater. Interfaces **9**, 34900–34908.

Zhou, J., Lian, J., Hou, L., Zhang, J., Gou, H., Xia, M., Zhao, Y., Strobel, T. A., Tao, L., Gao, F. (2015) *Ultrahigh volumetric capacitance and cyclic stability of fluorine and nitrogen co-doped carbon microspheres*. Nature Commun. **6**, 8503.

Wang, D. W., Li, F., Liu, M., Lu, G. Q., Cheng, H. M. (2008) *3D aperiodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage*. Angew. Chem. Int. Ed. **47**, 373–376.

CAPITOLUL 4.

Stresul și relaxarea stresului în sisteme unidimensionale

Obiectivul acestui capitol constă în investigarea nedistructivă a stresului în sisteme dense de nanofire, a cărui origine este atribuită proceselor de înclinare și torsiune ale nanofirelor adiacente. Trebuie menționat că, până în prezent, au fost raportate în special studii teoretice în acest domeniu. Spre deosebire de studiile prec edente, în acest capitol este prezentată o metodă de laborator, ce are la bază caracterul finit al adâncimii de penetrare a razelor X , dar și abilitatea acestora de a cuantifica morfologia nanofirelor în termeni de înclinare și torsiune. Metoda propusă ne permite să construim profilele de înclinare și torsiune ale nanofirelor pornind de la suprafață și continuând către interfața cu substratul. Profilele construite evidențiază apariția proceselor de coalescență odată cu modificarea morfologiei sistemelor de nanofire, iar poziția determinată experimental pentru coalescența nanofirelor are o deviație mică față de poziția prezisă teoretic. Mai mult, s-au evidențiat mecanismele de relaxare prezente în sistemele studiate, iar în final s-a estimat densitatea de dislocații care au rezultat în urma proceselor de relaxare a stresului. Rezultatele prezentate în acest capitol se regăsesc în lucrarea 6.1.

4.1 Coalescență și dislocații în nanofire

4.1.1 Înălțimea critică de coalescență a nanofirelor

Până în prezent, coalescența nanofirelor adiacente în sisteme dense a fost studiată din punct de vedere teoretic de Kaganer și colaboratorii (Kaganer *et al.*, 2016) și are la bază echilibrul energetic dintre energia de înclinare și energia de suprafață, $\varepsilon_{surf}(h)$. În acest formalism teoretic, nanofirele sunt tratate ca cilindri subțiri de rază R , înălțime H , situați la distanța, l , iar în Figura 4.1 este reprezentat schematic fenomenul de coalescență.

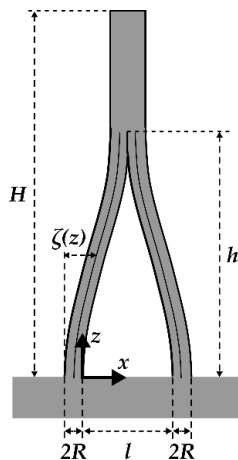


Figura 4.1: Evidențierea procesului de coalescență pentru doi cilindri subțiri de rază R și înălțime H , situați la distanța, l . Imaginea a fost reprodusă după referinta (Kaganer *et al.*, 2016).

Energia elastică a unui cilindru înclinat este egală cu (Kaganer *et al.*, 2016):

$$\varepsilon_{bend} = \frac{EI}{2} \int_0^h (\zeta'')^2 dz = \frac{3l^2 EI}{2h^3} \quad (4.1.1)$$

unde E este modulul Young și I este momentul de inerție.

Energia de suprafață în punctul z ($h < z < H$) este egală cu

$$\varepsilon_{surf}(h) = -\gamma w(H - h) \quad (4.1.2)$$

unde γ este energia de suprafață, w aria de contact.

Energia totală, ε este de forma $\varepsilon = \varepsilon_{bend} + \varepsilon_{surf}$. Minimumul energiei totale se poate găsi aplicând condiția $d\varepsilon/dh = 0$, iar apoi înălțimea critică de coalescență h_c se determină aplicând simultan condițiile:

$$\varepsilon(h) = 0 \quad (4.1.3)$$

$$d\varepsilon(h)/dh = 0 \quad (4.1.3')$$

Folosind formele (4.1.1) și (4.1.2) pentru energia de înclinare și cea de suprafață se arată că procesele de coalescență au loc în poziții bine determinate în raport cu lungimea, și anume la $h_c = 3H/4$, unde H este lungimea cilindrilor. Mai mult, s-a arătat că lungimea critică de coalescență poate fi exprimată și astfel:

$$h_c = \left(\frac{9Il^2}{2\Lambda w} \right)^{1/4}, \quad (4.1.5)$$

unde $\Lambda = \gamma/E$.

4.2. Studiul experimental al stresului

4.2.1 Fabricarea sistemelor de nanofire

Experimental, s-au utilizat pentru corodare plachete de Si de tip p cu orientare (100) și rezistivitate 1-5 $\Omega \cdot \text{cm}$, supuse inițial unui proces de curățare chimică prin sonicare în isopropanol și acetonă timp de 5 minute. Sistemele de nanofire au fost fabricate în felul următor: substraturile curățate au fost introduse în soluție HF (acid fluorhidric) și AgNO_3 și s-a variat timpul de corodare, t , astfel: 3 (**S1**), 5 (**S2**), 15 (**S3**), 20 (**S4**) și 30 minute (**S5**). Valorile medii ale diametrului, d și a lungimii nanofirelor, L au fost estimate din imaginile SEM în secțiune. Pe de altă parte, din imaginile SEM de sus (top-view) s-a estimat densitatea sistemelor de nanofire și numărul de nanofire pe unitatea de arie.

4.2.2 Relația morfologie-stres în nanofire

Pentru a studia relații de tip morfologie-stres au fost alese sistemele de nanofire cu lungimi extreme, **S1** și **S5**. Figura 4.2 (a, d) prezintă imaginile SEM văzute de sus, în timp ce Figura 4.2 (b, e) prezintă imaginile SEM în secțiune a sistemelor de nanofire. Se observă că nanofirele scurte au o înălțime de $1.45\ \mu\text{m}$ (**S1**), în timp ce nanofirele lungi au înălțimi de peste $10\ \mu\text{m}$ (**S5**). În plus, este evident faptul că nanofirele scurte sunt aproximativ paralele și orientate pe verticală, în timp ce proba **S5** prezintă nanofire dezorientate față de direcția verticală, fiind identificate ușor și regiuni de coalescență (regiunea marcate cu dreptunghi roșu).

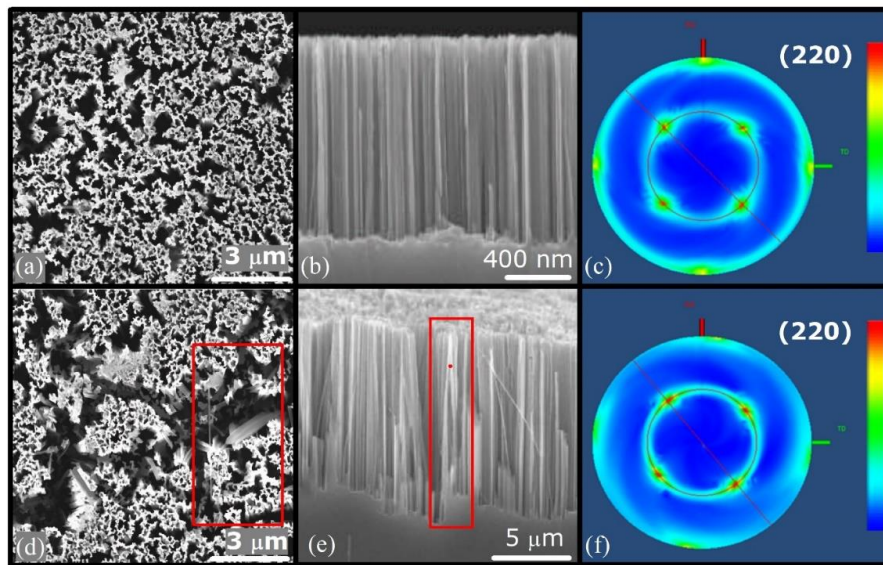


Figura 4.2: Imaginile SEM văzute de sus (a,d), în secțiune (b,e) a sistemelor de nanofire **S1** și **S5**; zona marcată indică prezența fenomenelor de coalescență asociate cu lungimea mare a nanofirelor. Figurile de poli pe Si (220) corespunzătoare nanofirelor scurte, **S1** (c) și nanofirelor lungi, **S5** (f). Pentru reprezentarea grafică a fost folosit softul 3D Explore software.

Gradul mare de aliniere al nanofirelor pe direcția verticală este confirmată de asemenea de figurile de poli (Beaudy *et al.*, 2014) corespunzătoare Si (220), realizate pe planul atomic (220) perpendicular pe suprafață - Figura 4.2 (c, f). În timpul măsurătorii, unghiul sursei și al detectorului au fost menținute la valoarea 0.5° . Se observă prezența a opt spoturi, dispuse pe două cercuri concentrice, separate de un unghi de rotație φ egal cu 90° . O diferență semnificativă între cele două probe apare în ceea ce privește forma spoturilor din cercul interior. În timp ce spoturile figurilor de poli corespunzătoare nanofirelor scurte sunt cercuri, spoturile corespunzătoare nanofirelor lungi prezintă formă eliptică. Weber și colaboratorii (Weber *et al.*, 2008) au observat o evoluție similară a figurilor de poli pentru nanofire de cupru. Aceștia au atribuit această modificare a spoturilor stresului prezent în rețea, consecință în principal a fenomenului de coalescență indus de dezorientarea nanofirelor adiacente (Jangir *et al.*, 2017). Rezultatele obținute

sugerează că există o relație strânsă între morfologia nanofirelor și stresul din rețeaua cristalină. Din păcate, aceste rezultate oferă doar informații calitative cu privire la stres.

Pentru un studiu aprofundat al relației dintre morfologia nanofirelor și stresul rețelei cristaline din punct de vedere cantitativ au fost achiziționate difractograme în jurul axei ω de înaltă rezoluție (HR-XRD) și spectre Raman.

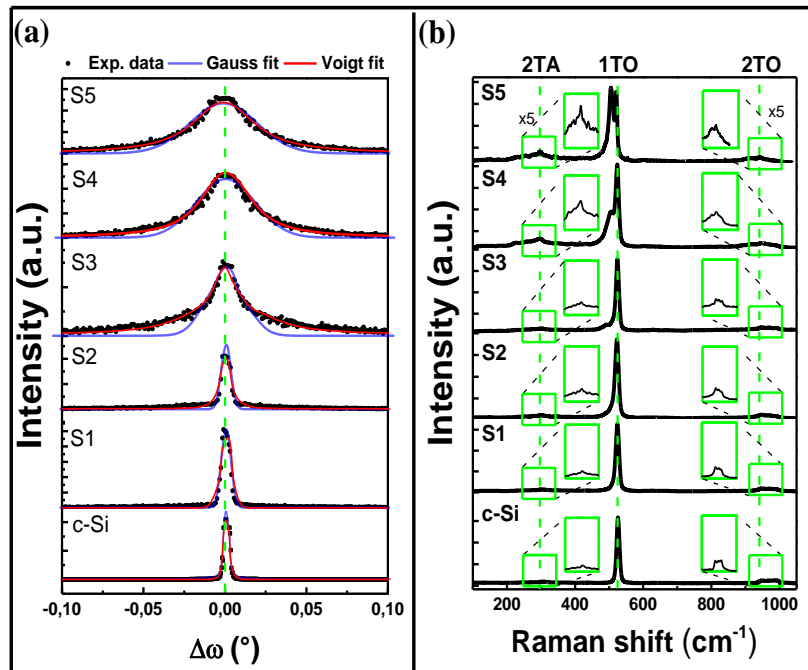


Figura 4.3: Evoluția spectrelor de difracție de înaltă rezoluție (a) și a spectrelor Raman (b) de la substratul de Si (c-Si) cu creșterea lungimilor nanofirelor (S1-S5). Linia verticală punctată din stânga evidențiază că poziția maximului de difracție rămâne neschimbată. Difractogramele experimentale au fost descrise cu funcția Gauss (linia albastră) și cu funcția Voigt (linia roșie). În chenarele verzi sunt evidențiate modurile Raman, 2TA, respective 2TO la o mărire de 5. Figura este reprodusă după referința (Romanitan et al., 2019).

Evoluția difractogramelor pe planul atomic simetric (004) de la substratul de Si (c-Si) către sistemul de nanofire lungi S5 este arătată în Figura 4.3(a). Linia verde punctată indică faptul că poziția maximului de difracție nu se modifică pentru probele investigate. Conform legii Bragg de difracție, constanta de rețea nu se modifică cu lungimea nanofirelor. Cu toate acestea, se poate observa o modificare clară a formei difractogramelor. Pentru a cuantifica această modificare, a fost folosită o procedură de fitare având la bază o funcție Voigt (Safriuk et al., 2013; Balzar et al., 2004) - linia roșie, în vederea extragerii lărgimii la semi-înălțime (FWHM) a maximului (Γ), dar și a contribuțiilor date de componenta gaussiană, respectiv lorentziană, notate cu Γ_G și Γ_L .

Pentru a obține informații suplimentare cu privire la sursa împrăștierei în nanofirele investigate, spectrele experimentale au fost fitate cu o funcție Gauss (linia albastră), separând astfel împrăștierea speculară de cea difuză. Rezultatele obținute indică faptul că pentru proba de referință, c-Si, cât și pentru nanofirele scurte ($< 3 \mu\text{m}$), împrăștierea razelor X pe cristal este determinată în principal de planele atomice ($\sim 97\%$ din radiație).

Nanofirele scurte, **S1** și **S2** conservă proprietățile siliciului cristalin, astfel că pot fi considerate lipsite de stres/defecte structurale. Pe de altă parte, nanofirele lungi ($> 7 \mu\text{m}$) prezintă caracteristici de structuri imperfecte din punct de vedere cristalin, unde o parte importantă din radiație este împrăștiată pe imperfecțiuni cristaline (e.g. $\sim 32\%$). Aceste procente au fost estimate pe baza raportului de arii integrale dintre împrăștierea difuză și totală a difractogramei.

Spectroscopia Raman a fost utilizată pentru a investiga evoluția modurilor fononice de la **c-Si** la **S5**, indicând o influență majoră a morfologiei sistemelor de nanofire - Figura 4.3 (b).

În această direcție, a fost propus un model experimental ce ne permite să investigăm separat aceste două zone. Modelul dezvoltat are la bază tehnica de difracție de raze X la unghi razant (GI-XRD), care constă în modificarea unghiului de incidență al sursei α_i . În acest sens, sunt obținute diferite adâncimi de penetrare (τ), conform formulei:

$$\tau = \frac{1}{2\mu} \sin\alpha_i \cos\psi \quad (4.2.1)$$

unde α_i este unghiul de incidență, μ este coeficientul de atenuare și ψ este unghiul dintre planului investigat și suprafața).

4.2.3 Profile de înclinare, torsiune și de energie

În această secțiune sunt prezentate datele experimentale obținute implementând modelul propus, prezentat în 4.2.2. Astfel, s-au realizat măsurători de difracție de raze X la unghi razant (GI-XRD), modificându-se unghiul de incidență al sursei α_i , pentru a obține diferite adâncimi de penetrare (τ) și implicit investigarea nanofirelor de la interfața cu substratul spre suprafață. Metoda propusă este evidențiată schematic în Figura 4.4, unde modificarea unghiului de incidență conduce la adâncimi de penetrare mai mari.

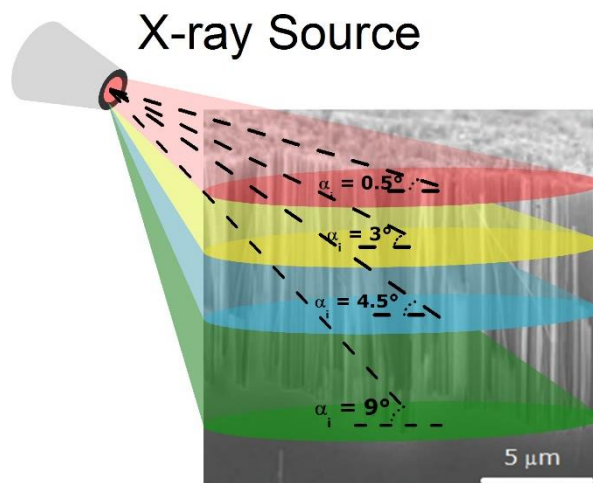


Figura 4.4: Unghiul de incidență al sursei a fost variat de la 0.5 la 9° pentru a obține informații despre nanofire, de la suprafață spre interfața cu substratul. Figura este reprodusă după referința (Romanitan et al., 2019).

Pentru a obține o imagine completă a distribuției stresului au fost achiziționate difractograme după axa ω și φ pe planul (111), ce ne permit să studiem înclinarea (ϕ_{tilt}) și torsiunea (ϕ_{twist}) nanofirelor investigate (Wierzbicka *et al.*, 2013; Fernandez-Garrido *et al.*, 2014).

4.2.4 Densitatea de dislocații

Pentru a avea o interpretare cantitativă a proceselor de relaxare, am făcut un pas mai departe construind profilele de energie pentru nanofirele care prezintă coalescență, **S3** – **S5**. Energia de înclinare și torsiune a nanofirelor investigate au fost exprimate ca:

$$\varepsilon_{bend} = N_i 6EI \frac{\phi_{tilt}^2}{h} \quad (4.2.2)$$

$$\varepsilon_{tors} = N_i \frac{EI}{2(1+\nu)} \frac{\phi_{twist}^2}{h} \quad (4.2.3)$$

unde E este modulul lui Young, I este momentul geometric de inerție egal cu $\frac{\pi}{4}R^4$, R raza nanofirelor, ν este coeficientul Poisson, h reprezintă înălțimea critică de coalescență, estimată din profilele de înclinare și torsiune, iar ϕ_{tilt}/ϕ_{twist} sunt unghiurile corespondente. N_i reprezintă numărul de nanofire din sistemul investigat, estimat din imaginile SEM văzute de sus.

Pierderile de energie au fost evaluate în zona descreșterilor de energie din punctul unde începe descreșterea. Acestea pot fi puse pe seama formării dislocațiilor (Fan & Zhao, 2014), astfel că ΔE_{tilt} și ΔE_{twist} reprezintă de fapt o măsură a densității de dislocații.

În acest sens, a fost propusă o formulă simplă care să permită estimarea densității de dislocații elicoidale (ρ_{screw}) și marginale (ρ_{edge}) rezultate în procesele de coalescență:

$$\rho_{screw} = \frac{\Delta E_{tilt}}{W_{screw}} \quad (4.2.4)$$

$$\rho_{edge} = \frac{\Delta E_{twist}}{W_{edge}} \quad (4.2.5)$$

unde W_{screw} și W_{edge} reprezintă energia necesară de formare a unei singure dislocații elicoidale, respectiv marginale la regiunea de coalescență. Energia necesară formării unei dislocații elicoidale/ marginale și densitatea de dislocații elicoidale/marginale în probele **S3** – **S5** sunt prezentate în Tabelul 4.1.

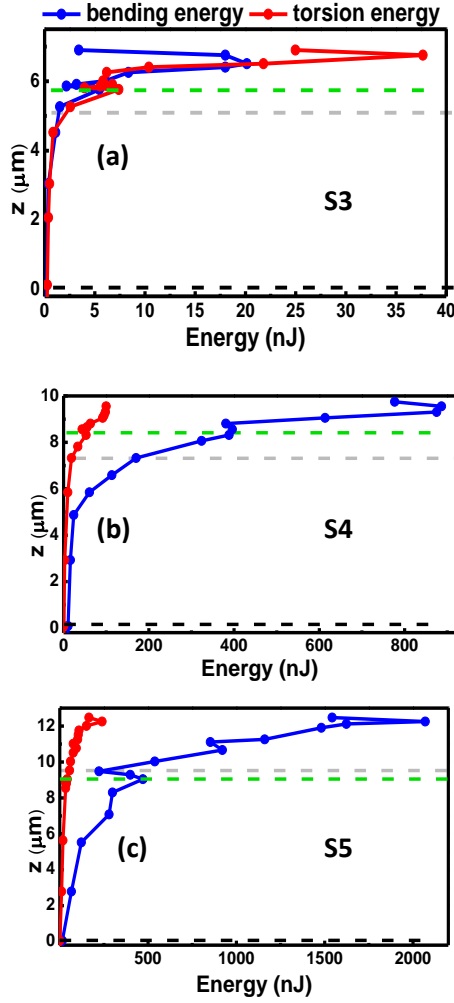


Figura 4.5: Profilele de energie de-a lungul axei z (lungimea nanofirelor) ale nanofirelor investigate **S3** (a) **S4** (b) și respectiv **S5** (c). Figura este reprodusă după referința (Romanitan et al., 2019).

Tabelul 4.1: Energia necesară formării unei dislocații elicoidale/marginale și densitatea de dislocații elicoidale/marginale în probele **S3** – **S5**.

Proba	W_{screw} (J)	W_{edge} (J)	ρ_{screw} (cm ⁻²)	ρ_{edge} (cm ⁻²)
S3	1.28×10^{-16}	1.28×10^{-16}	2.81×10^7	1.64×10^7
S4	4.55×10^{-16}	5.28×10^{-16}	3.64×10^7	8.48×10^6
S5	5.80×10^{-16}	7.43×10^{-16}	5.38×10^8	1.67×10^7

O densitate de dislocații mai mare pentru **S5** obținută din formalismul dezvoltat din spectrele obținute de-a lungul axei ω și φ pe reflexia (111) la diferite unghiuri de incidență este confirmată de asemenea de: (i) studiile pe difractogramele înregistrate pe planul simetric (004), care au demonstrat că o parte semnificativă din radiația X incidentă este

împrăștiată de imperfecțiuni ale cristalului (Figura 4.5 (a)) și în paralel, (ii) spectroscopia Raman, care indică apariția unui nou mod Raman (Figura 4.5 (b)).

În concluzie, a fost propusă o metodă de raze X, ce ne permite să abordăm problema stresului într-un mod nedistructiv în nanofire, prin studiul individual al înclinării, torsiunii și a efectelor dislocațiilor în difractograme. Rezultatele obținute confirmă că nanofirele drepte sunt lipsite de stres/dislocații, în timp ce în nanofirele înclinate și torsionate este favorizată formarea dislocațiilor, în regiunile de coalescență. Mai mult, prin studiul transferurilor energetice dintre nanofire și dislocații a putut fi estimată densitatea dislocațiilor marginale și elicoidale în nanofirele investigate.

Bibliografie – Capitolul 4

Balzar, D., Audebrand, N., Daymond, M. R., Fitch, A., Hewat, A., Langford, J. I., Le Bail, A., Louer, D., Masson, O., McCowan, C. N., Popa, N. C., Stephens, P. W. & Tobyk, B. H. (2004) *Size-strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample*, J. Appl. Cryst. **37**, 911–924.

Dasgupta, N. P., Sun, J., Liu, C., Brittan, S., Andrews, S. C., Lim, J., Gao, H., Yan R., Yang P. (2014) *25th anniversary article: semiconductor nanowires--synthesis, characterization, and applications*, Adv. Mater. **26**, 2137–2184.

Fan, S. & Zhao, S. (2014) *Study on the coalescence of dislocation-free GaN nanowires on Si and SiO_x*, J. Vac. Sci. Technol. B **32**, 02C114.

Fernández-Garrido, S., Kaganer, V. M., Hauswald, C., Jenichen, B., Ramsteiner, M., Consonni, V., Geelhaar, L., Brandt, O. (2014) *Correlation between the structural and optical properties of spontaneously formed GaN nanowires: a quantitative evaluation of the impact of nanowire coalescence*, Nanotechnol. **25**, 455702.

Im, H. S., Park, K., Kim, J., Kim, D., Lee, J., Lee, J. A., Park, J., Ahn, J.-P. (2018) *Strain mapping and Raman spectroscopy of bent GaP and GaAs nanowires*, ACS Omega **3**, 3129-3135.

Jangir, S. K., Malik, H. K., Dalal, S., Pandey, A., Srinivasan, T., Muraleedharan, K., Muralidharan, R., Mishra, P. (2017) *X-ray pole figure analysis of catalyst free InAs nanowires on Si substrate*, Mater. Sci. Eng. B **225**, 108-114.

Lewis, R. B., Corfdir, P., Küpers, H., Flissikowski, T., Brandt, O., Geelhaar, L. (2018) *Nanowires bending over backward from strain partitioning in asymmetric core-shell heterostructures*, Nano Lett. **18**, 2343–2350.

Offermans, P., Crego-Calama, M., Brongersma, H. S. (2010) *Gas detection with vertical InAs nanowire arrays*, Nano Lett. **10**, 2412-2415.

- Romanitan, C., Kusko, M., Popescu, M., Varasteanu, P., Radoi, A., Pachiu, C. (2019) *Unravelling the strain relaxation processes in silicon nanowires by X-ray diffraction*, J. Appl. Crystallogr., **52**.
- Safriuk, N. V., Stanchu, G. V., Kuchuk, A. V., Kladko, V. P., Belyaev, A. E. & Machulin, V. F. (2013) *X-ray diffraction investigation of GaN layers on Si(111) and Al₂O₃ (0001) substrates*. Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron. **16**, 265-272.
- Sanchez, A. M., Zhang, Y., Tait, E. W., Hine, N. D., Liu, H. & Beanland, R. (2017) *Nonradiative step facets in semiconductor nanowires*. Nano Lett. **17**, 2454-2459.
- Tomioaka, K., Motohisa, J., Hara, S., Hiruma, K. & Fukui, T. (2010) *GaAs/AlGaAs core multishell nanowire-based light-emitting diodes on Si*. Nano Lett. **10**, 1639-1644.
- Weber, F., Schestakow, I., Roters, F. & Raabe, D. (2008) *Texture evolution during bending of a single crystal copper nanowire studied by EBSD and crystal plasticity finite element simulations*, Adv. Eng. Mater. **10**, 737-741.
- Wierzbicka, A., Zytkeiwicz, Z. R., Kret, S., Borysiuk, J., Dluzewski, P., Sobanska, M., Klosek, K., Reszka, A., Tchutchulashvili, G. & Cabaj, A. (2013) *Influence of substrate nitridation temperature on epitaxial alignment of GaN nanowires to Si(111) substrate*, Nanotechnol. **24**, 035703.
- Yan, R., Gargas, D. & Yang, P. (2009) *Nanowire photonics*, Nature Photonics **3**, 569–576.
- Zhou, W., Dai, X. & Lieber C. M. (2017) *Advances in nanowire bioelectronics*, Rep. Prog. Phys. **80**, 016701

CAPITOLUL 5.

Concluzii

Obiectivul principal al acestei teze de doctorat a fost dezvoltarea unor noi metode de studiu atât din punct de vedere teoretic, cât și din punct de vedere experimental, în vederea investigării stresului în nanomateriale. Metodele de studiu dezvoltate au vizat mai multe tipuri de structuri din punct de vedere al dimensionalității, rezultatele originale obținute fiind:

Pentru filme planare:

(i) A fost propus un model pentru cuantificarea corelației pozitionale a dislocațiilor elicoidale și marginale în filme planare de nitru de galiu prin descrierea difractogramelor experimentale cu o funcție Gauss. S-a pus în evidență corelarea strânsă dintre dislocații în filme subțiri și decorelarea pozitională a dislocațiilor cu creșterea grosimii filmului.

(ii) S-a pus în evidență distribuția densității de dislocații de-a lungul axei z în filme planare de nitru de galiu prin construirea profilelor de adâncime. Acestea au pus în evidență uniformitatea densității de dislocații pentru probele subțiri și o anihilare semnificativă a acestora în proba grosă. Mai mult, a fost propusă funcția BoxLucas în vederea descrierii densității de dislocații de-a lungul axei z .

(iii) A fost determinat gradul de relaxare al filmelor epitaxiale de arsenură de galiu dopate cu bismut pe substrat de arsenură de galiu ($\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$). De asemenea, a fost pusă în evidență evoluția gradului de relaxare cu diferența relativă a constantelor de rețea la interfața film-substrat.

Aceste rezultate au fost prezentate în **Capitolul 2** în care au fost studiate filme de nitru de galiu cu grosimi mult peste grosimea critică pe substrat de oxid de aluminiu în vederea determinării densității de dislocații, respectiv filme parțial relaxate de arsenură de galiu dopată cu bismut pe substrat de arsenură de galiu în vederea estimării gradului de relaxare. S-a arătat în ambele cazuri că relaxarea filmului pe substrat este sursa primară a formării dislocațiilor în filme heteroepitaxiale, confirmând astfel teoria generală a straturilor heteroepitaxiale.

În vederea estimării densității de dislocații, pentru filmele de GaN s-a folosit modelul împrăstierii difuze, în timp ce pentru filmele de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ a fost folosit modelul blocurilor cristaline. Descreșterea densității de dislocații în partea superioară a filmului de 5000 nm a fost explicată cantitativ prin profilarea de adâncime. Această descreștere a fost atribuită apariției centrilor de anihilare în partea superioară a filmului (la aproximativ 400 nm față de suprafață). Mai mult, s-a propus un model empiric în vederea cuantificării corelației pozitionale dintre dislocații și s-a arătat echivalența acestuia cu parametrul standard de corelare Wilkens. Pentru filmele de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ a fost arătată relația dintre gradul de relaxare al filmului pe substrat și diferența relativă a constantelor de rețea corespunzătoare filmului și substratului. În final, s-a evidențiat pe de o parte absența dislocațiilor pentru probele cu concentrații mici de Bi, iar pe de altă parte o densitate

considerabilă de dislocații elicoidale și marginale în filmele cu concentrații mari de Bi, fiind indicată relația strânsă dintre relaxarea filmului și dislocațiile emergente.

Capitolul 2 este dedicat filmelor heteroepitaxiale total relaxate, respectiv parțial relaxate pe substrat și acordă o atenție specială înțelegerii modului în care apar defectele structurale în acestea. Acest capitol are la bază rezultatele care au fost raportate în trei articole ISI:

- (I) Romanitan, C., Gavrilă, R., Danila, M. (2017) *Comparative study of threading dislocations in GaN epitaxial layers by nondestructive methods*, Mat. Sci. Semicon. Proc. **57**, 32-38.
- (II) Romanitan, C. (2017) *Correlation between threading dislocations in highly mismatched GaN heteroepitaxial layers*, Solid State Comm. **268**, 51-55.
- (III) Dybala, F., Kopaczek, J., Gladysiewicz, M., Pavelescu, E.M., Romanitan, C., Ligor, O., Fontaine, C., Kudrawiec, R. (2017) *Electromodulation spectroscopy of heavy-hole, light-hole, and spin-orbit transitions in GaAsBi layers at hydrostatic pressure*, Appl. Phys. Lett. **111**, 192104.

Pentru sisteme cu dimensiune fractală/siliciu poros:

(iv) A fost pusă în evidență legătura strânsă dintre diametrul mediu al porilor și stresul la interfața siliciu poros-siliciu prin măsurători de raze X de înaltă rezoluție. Mai precis, s-a remarcat modificarea simultană și cu aproape aceeași rată de creștere a stresului (e.g. 30%) și a diametrului porilor (e.g. 35%) cu variația timpului de corodare.

(v) A fost propusă o metodă pentru a studia absorbția radiației X în siliciul poros. Metoda propusă are la bază variația unghiului de incidență al sursei și reprezentarea intensității radiației la detector, în funcție de adâncimea de penetrare a radiației X. A fost pusă în evidență o absorbție anomală (deviație mare de la împrăștierea Thomson) a radiației X în structuri poroase,

(vi) S-a construit profilul teoretic de absorbție pe baza formalismul Takagi-Taupin care indică o absorbție mult mai mare decât profilul experimental. O absorbție mai mică a radiației în curba experimentală a fost pusă pe seama efectului Bormann, pentru care amplitudinea câmpului electric în vecinătatea atomilor tinde către zero.

(vii) S-a arătat influența polimerizării asupra structurii siliciului poros, dar și a suprafeței specifice prin studii de împrăștiere la unghiuri mici. Acestea au indicat o micșorare a suprafeței specifice odată cu polimerizarea siliciului poros.

Aceste rezultate au fost prezentate în **Capitolul 3**, în care a fost evaluată microstructura siliciului poros (e.g. stres, diametrul porilor, porozitate, stresul la interfața siliciu poros-siliciu) prin tehnici de difracție de raze X și a fost pusă în evidență legătura strânsă dintre diametrul mediu al porilor și stresul la interfața siliciu poros – siliciu. Ulterior, a fost studiată absorbția radiației X din punct de vedere teoretic, în cadrul teoriei generalizate a difracției (formalismul Takagi-Taupin), și experimental a fost propusă o metodă ce are la bază studiul variației intensității radiației X difractate cu adâncimea de penetrare. Mai mult, au fost realizate studii de împrăștiere la unghiuri mici în vederea determinării ariei specifice, parametru esențial în construcția dispozitivelor de stocare a

energiei. Performanțele dispozitivelor obținute au fost evaluate prin măsurători electrice, indicând valori bune pentru densitatea de putere și energie, comparativ cu alte dispozitive.

Capitolul 3 este focalizat asupra determinării structurii siliciului poros utilizat în dispozitive de stocare a energiei. Acest capitol are la bază rezultatele care au fost raportate într-un articol ISI:

- (IV) Romanitan, C., Varasteanu, P., Mihalache I., Culita, D., Somacescu, S., Pascu, R., Tanase, E., Eremia S., Boldeiu A., Simion, M., Radoi, A., Kusko, M. (2018) *High-performance solid state supercapacitors assembling graphene interconnected networks in porous silicon electrode by electrochemical methods using 2,6-dihydroxynaphthalen*, Sci. Rep. **8**, 9654.

Pentru sisteme unidimensionale/nanofire:

(viii) A fost propusă o metodă pentru construirea profilelor de înclinare și torsiune în sisteme unidimensionale. Au fost puse în evidență procesele de relaxare și faptul că acestea au loc numai în regiunile de coalescență.

(ix) A fost propus un model energetic pentru estimarea densității de dislocații marginale și elicoidale în sisteme unidimensionale. În acest fel s-a obținut o cuantificare individuală a dislocațiilor marginale și elicoidale.

Aceste rezultate au fost prezentate în **Capitolul 4**, în care a fost evaluată evoluția stresului în structuri unidimensionale de siliciu utilizând difracția de raze X. Difracția de raze X și spectroscopia Raman au arătat relația strânsă dintre morfologia nanofirelor și stres. Originea stresului în aceste sisteme a fost pusă pe seama apariției înclinării și torsiunii. Dacă metodele standard nu permit un studiu individual al efectelor date de înclinare, torsiune și eventuale defecte structurale, metoda propusă ne-a permis obținerea profilelor de înclinare și torsiune ale nanofirelor de-a lungul axei z. Metoda propusă are la baza caracterul finit al adâncimii de penetrare ale razelor X în materiale, dar și abilitatea acestora de a cuantifica morfologia nanofirelor, în termeni de înclinare și torsiune. S-au construit profilele de înclinare și torsiune și s-a arătat că relaxarea stresului are loc numai în regiunile de coalescență. În vederea cuantificării proceselor de relaxare, s-au construit profilele de energie ale înclinării și torsiunii. În final, a fost propusă o formulă ce leagă relaxarea energiei de energia necesară pentru formarea unei singure dislocații. S-a estimat individual densitatea de dislocații marginale și elicoidale, fiind evidențiată o evoluție clară cu morfologia nanofirelor.

Capitolul 4 este dedicat prezentării unei noi metode de raze X care ne permite un studiu individual al înclinării, torsiunii și defectelor structurale în sisteme dense de nanofire. Acest capitol are la bază rezultatele care au fost raportate într-un articol ISI:

- (V) Romanitan, C., Kusko, M., Popescu, M., Varasteanu, P., Radoi, A., Pachiu, C. (2019) *Unravelling the strain relaxation processes in silicon nanowires by X-ray diffraction*, J. Appl. Crystallogr., **52**.

6. Lista contribuțiilor proprii

6.1 Fac obiectul tezei de doctorat

6.1.1 Reviste cotate ISI

1. Romanitan, C., Kusko, M., Popescu, M., Varasteanu, P., Radoi, A., Pachiu, C. (2019) *Unravelling the strain relaxation processes in silicon nanowires by X-ray diffraction*, J. Appl. Crystallogr., **52** – AIS = 1.15.
2. Romanitan, C., Varasteanu, P., Mihalache I., Culita, D., Somacescu, S., Pascu, R., Tanase, E., Eremia S., Boldeiu A., Simion, M., Radoi, A., Kusko, M. (2018) *High-performance solid state supercapacitors assembling graphene interconnected networks in porous silicon electrode by electrochemical methods using 2,6-dihydroxynaphthalen*, Sci. Rep. **8**, 9654 -AIS = 1.28.
3. Romanitan, C., Gavrilă, R., Danila, M. (2017) *Comparative study of threading dislocations in GaN epitaxial layers by nondestructive methods*, Mat. Sci. Semicon. Proc. **57**, 32-38 - AIS = 0.38.
4. Romanitan, C. (2017) *Correlation between threading dislocations in highly mismatched GaN heteroepitaxial layers*, Solid State Comm.**268**, 51-55 – AIS = 0.31.
5. Dybala, F., Kopaczek, J., Gladysiewicz, M., Pavelescu, E.M., Romanitan, C., Ligor, O., Fontaine, C., Kudrawiec, R. (2017) *Electromodulation spectroscopy of heavy-hole, light-hole, and spin-orbit transitions in GaAsBi layers at hydrostatic pressure*, Appl. Phys. Lett. **111**, 192104– AIS = 0.86.

6.1.2 Conferințe internaționale

1. Romanitan, C., Gavrilă, R., Danila, M. (2016) *Investigation of the heterointerfacial threading dislocations in GaN epilayers on sapphire*, EMRS Spring Meeting 2016, Lille, Franta, 1-6 mai 2016.
2. Romanitan, C. (2017) *In depth investigations of the threading dislocations in GaN epitaxial films using X-ray diffraction methods*, ICNS-12, Strasbourg, Franta, 23-27 iulie 2017.
3. Romanitan, C. (2018) *Advanced X-ray methods developed to explore the structural defects in GaN heteroepitaxial*, EMRS Spring Meeting 2018, Strasbourg, Franta, 18 – 23 iunie 2018.
4. Romanitan, C., Radoi, A., Kusko, M. (2018) *Microstructural aspects of graphitized porous silicon for energy storage electrodes*, XTOP 2018, Bari, Italia, 2 – 7 septembrie 2018.

5. Romanitan, C., Kusko, M., Popescu, M., Varasteanu, P., Radoi, A., Pachiu, C. (2019) *Quantification of the strain relaxation processes in silicon nanowires arrays using combined X-ray diffraction analyses*, ECM 32, Viena, Austria, 17-23 august 2019.

6.2 Alte contribuții

6.2.1 Reviste cotate ISI

1. Mihalache, I., Radoi, A., Pascu, R., Romanitan, C., Vasile, E., Kusko, M. (2017) *Engineering graphene quantum dots for enhanced ultraviolet and visible light p-Si nanowire-based photodetector*, ACS Appl. Mater. Interf. **9**, 29234-29247– AIS = 1.37.
2. Pascu, R., Romanitan, C., Varasteanu, P., Kusko, M. (2019) *A reliable technology for advanced SiC-MOS devices based on fabrication of high quality silicon oxide layers by converting a-Si*, IEEE J. Electron Dev. Soc. **7**, 158-167 – AIS = 0.76.
3. Veca, L.M., Nastase, F., Banciu, C., Popescu M., Romanitan, C., Lungulescu, M., Popa, R. (2018) *Synthesis of macroporous ZnO-graphene hybrid monoliths with potential for functional electrodes*, Diam. and Relat. Mat. **87**, 70-77 - AIS = 0.46.
4. Dragoman, M., Modreanu, M., Povey, I.M., Iordanescu, S., Aldrigo, M., Dinescu, A., Vasilache, D., Romanitan, C., Dragoman, D. (2017) *Very large phase shift of microwave signals in a 6 nm $Hf_x Zr_{1-x}O_2$ ferroelectric at ± 3 V*, Nanotechnology 28 (38), LT04- AIS = 1.00.
5. Dragoman, M., Modreanu, M., Povey, I.M., Iordanescu, S., Aldrigo, M., Dinescu, A., Vasilache, D., Romanitan, C. (2018) *2.55 GHz miniaturised phased antenna array based on 7 nm-thick $Hf_x Zr_{1-x}O_2$ ferroelectrics*, Electronics Letters **54**, 469- 470 AIS = 0.42 .
6. Dragoman, M., Modreanu, M., Povey, I.M., Iordanescu, S., Aldrigo, M., Dinescu, A., Vasilache, D., Romanitan, C., Dragoman, D. (2018) *Current rectification effects in 6 nm thick $Hf_x Zr_{1-x}O_y$ ferroelectrics/Si planar heterostructures*, Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures **104** 241-246– AIS = 0.44.
7. Albu, C., Eremia, S.A.V., Veca, M., Avram, A., Popa, R., Pachiu, C., Romanitan, C., Kusko, M., Gavrilă, R. & Radoi, A. (2019) *Nano-crystalline graphite film on SiO₂: Electrochemistry and electro-analytical application*, Electrochim. Acta **303** 284-292– AIS = 0.80.
8. Obreja, P., Cristea, D., Dinescu, A. & Romanitan, C. (2019) *Influence of surface substrates on the properties of ZnO nanowires synthesized by hydrothermal method*, Appl. Surf. Sci. **463**, 1117-1123 -AIS = 0.67.
9. Matei, A., Tucureanu, V., Popescu, M., Romanitan, C. & Mihalache I. (2019) *Influence of Cu dopant on the morpho-structural and optical properties ZnO nanoparticles*, Ceram.Int. 45, 10826-10833-AIS = 0.45.

10. Vulpe, S., Nastase, F., Dragoman, M., Dinescu, A., Romanitan, C., Iftimie, S., Moldovan, A. & Apostol, N. (2019) *Physical properties of the ferroelectric capacitors based on Al-doped HfO₂ grown via Atomic Layer Deposition on Si*, Appl. Surf. Sci. **483**, 324-333-AIS = 0.67.

11. Simionescu, O., Romanitan, C., Tutunaru O., Ion, V., Buiu O., Avram A. (2019) *RF magnetron sputtering deposition of TiO₂ thin films in a small continuous oxygen flow rate*, Coatings **9**(7), 442.

6.2.2 Reviste indexate ISI (alte contribuții)

1. Matei, A, Tucureanu-Schiopu, Vlazan, P., Cernica I., Popescu, M.C., Romanitan, C. (2017) *Study of piezoelectric filler on the properties of PZT-PVDF composites*, AIP Conf. Proc. **1916**(1), 030006.

2. Ryan, L., Walsh, A., McCarthy, M.M., Monaghan, S., Modreanu, M., Romanitan, C., Chaix-Pluchery, O., Pemble M.E., Povey I.M. (2018) *Atomic Layer Deposition of ZnO and Doped ZnO As Alternative Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics*, ECS Trans. **17**, 1191.

3. Vasileva-Hristova, T, Bineva, I, Todorov, R, Dinescu, A, Romanitan, C. (2019) *In-depth evolution of tellurium films deposited by Frequency Assisted Thermal Evaporation in Vacuum (FATEV)*, J. Phys. Conf. Series **1186**, 012026.

6.2.3 Capitole de carte

1. Nastase, F., Veca, M., Adam, G., Gavrilă, R., Istrate A., Baracu, A., Popescu M.C., Romanitan, C., Comanescu, F. (2018) *Oxide Thin Films Developed by Atomic Layer Deposition*, Nanotechnologies and Nanomaterials for Various Applications, Zaharescu, M., Enachescu M., Dascalu, D., Editura Academiei Romane.

2. Matei, A., Tucureanu-Schiopu, V., Popescu, M.C., Romanitan, C., Bită, B., Cernica, I. (2017) *Synthesis and characterization of various surfactants stabilized CuO powder*, Powder, Metallurgy and Advanced Materials, Marinca, T.F., Neamtu, V.P., Popa F., Materials Research Forum LLC.