UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI

Cu titlu de manuscris C.Z.U.: 621.315.592

POSTOLACHE VITALIE

PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE STRUCTURILOR CVASI UNI- ȘI BI-DIMENSIONALE SEMICONDUCTOARE ȘI COMPOZITE

134.01 – FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Rezumatul tezei de doctor in științe fizice

Chişinău, 2019

Teza a fost elaborată in cadrul Centrului Național de Studiu și Testare a Materialelor al Universității Tehnice a Moldovei, Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală.

Conducător științific:	
TIGHINEANU Ion	academician, dr. hab. în șt. fizmat., prof. univ., AȘM
Consultant științific:	
URSACHI Veaceslav	dr. hab. în șt. fiz-mat., conf. cerc., AȘM.
Referenți oficiali:	
ȚIULEANU Dumitru CARAMAN Mihail	m. cor., dr. hab. în șt. fiz-mat., prof. univ., UTM. dr. hab. în șt. fiz-mat., prof. univ., USM.

Componența Consiliului Științific Specializat:

NEDEOGLO Dumitru	președinte, dr. hab. în șt. fiz-mat., prof. univ., USM.
SIRKELI Vadim	secretar științific, dr. în șt. fiz-mat., conf. univ., USM.
ŞERBAN Dormidont	dr. hab. în șt. fiz-mat., prof. univ., IFA.
SÎRBU Nicolae	dr. hab. în șt. fiz-mat., prof. univ., UTM.
NIKOLAEVA Albina	dr. hab. în șt. fiz-mat., prof. cerc., IIEN "D. Ghițu".
ŞAPOVAL Oleg	dr. în șt. fiz-mat, IIEN "D. Ghițu".

Susținerea va avea loc pe 12 iunie 2019, ora 15:00 în ședința Consiliului Științific Specializat D 134.01-03 din cadrul Universității de Stat din Moldova, str. A. Mateevici 60, Chișinău, MD-2009.

Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Universității de Stat din Moldova (str. A. Mateevici 60, Chişinău, MD- 2009) și pe pagina web ANACEC (www.anacip.md).

Rezumatul a fost expediat pe 10 mai 2019.

Secretar științific al Consiliului **Ştiințific Specializat D 134.01-03**, dr.

Baguell Cuprend SIRKELI Vadim

Conducător științific: acad., dr. hab, prof. univ.

Consultant ştiințific: dr. hab., conf. cerc.

Whith URSACHI Veaceslav V Postoloche POSTOLACHE Vitalie

Autor:

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETÀRII

Actualitatea și importanța problemei abordate în lucrare:

Eficiența, fiabilitatea și parametrii dispozitivelor electronice și optoelectronice sunt determinate într-o măsură decisivă de proprietățile și efectele, care au loc în materialele, din care sunt construite aceste dispozitive. În particular efectele fotoelectrice constituie baza de funcționare a multor dispozitive optoelectronice, cum ar fi detectoarele de radiație, variate comutatoare și elemente de memorie.

Dintre efectele fotoelectrice, ce influențează esențial proprietățile materialelor și parametrii dispozitivelor, o importanță mare o au relaxarea fotoconductibilității de lungă durată (RFCLD) și fotoconductibilitatea remanentă (FCR). Aceste efecte pot juca un rol pozitiv, conducând la existența diferitor stări staționare de conductibilitate a materialului, care constituie baza funcționării comutatoarelor și elementelor de memorie, dar ele pot afecta grav caracteristicile multor dispozitive, cum ar fi detectoarele de radiație sau tranzistoarele cu efect de câmp, din punct de vedere al sensibilității, parametrii de zgomot, nivelul curentului de întuneric, viteza de răspuns, etc. Au fost identificate mai multe mecanisme ale RFCLD și FCR. Investigațiile efectuate în cristale masive cu un grad moderat de dopare au demonstrat că aceste fenomene sunt determinate de către bariere de potential microscopice induse de defecte metastabile, printre care predomină defectele de tip DX în cristale cu conductibilitate electronică [1-5], sau AX în cristale cu conductibilitatea golurilor [6,7]. În cristale puternic dopate si partial compensate, precum si în soluții solide nominal nedopate mecanismele fotoconductibilității remanente au fost asociate cu barierele de potențial macroscopice induse de neomogenități spatiale, care conduc la fluctuații aleatorii locale de potențial [8-10]. Desi problema RFCLD și FCR este de o importanță deosebită, dintre materialele nanostructurate această problemă a fost studiată sistematic doar în nanofire [11-13].

Fenomenul RFCLD și FCR este în strânsă legătură cu alte proprietăți ale materialelor, cum ar fi proprietățile electrice care sunt afectate de stabilitatea relativă a stărilor defectelor responsabile de RFCLD și FCR, luminescență, sau fenomenul fotoconductibilității negative [14,15]. În filme nanostructurate cu nanoparticule metalice fotoconductibilitatea negativă de obicei este explicată în termenii unui nou canal de împrăștiere datorită interacțiunii dintre electroni și rezonanțele plasmonilor de suprafață excitați în structuri nanometrice [15], iar plasmonii de suprafață sunt excitați nu numai în nanostructuri metalice, dar și în straturi nanoporoase de Si [16], sau în nanofire de InP [17]. Plasmonii de suprafață au o implicare și mai largă în alte fenomene optice și, în deosebi, în procesele legate de luminescență [18-20].

În pofida importanței problemei legate de RFCLD și FCR, la momentul începutului acestei lucrări puțină atenție a fost acordată elucidării mecanismelor RFCLD și FCR în materiale nanostructurate, aceste fenomene rămânând practic neinvestigate în materiale semiconductoare poroase. Cât privește efectele plasmonice, o atenție deosebită în literatura de specialitate a fost acordată studiului interacțiunii nanostructurilor metalice cu suprafețele semiconductorilor [18-20], dar lipsea un studiu comparativ al efectelor plasmonice la depunerea filmelor metalice subțiri pe materiale nanostructurate III-V și ZnO asupra intensificării luminescenței. Studiul acestor fenomene este îndeosebi important pentru semiconductorii III-V și ZnO. Compușii semiconductori III-V joacă un rol crucial în dezvoltarea dispozitivelor optoelectronice pentru un spectru larg de aplicații [21,22].

Compuşii semiconductori în baza InP și GaAs au aplicații majore în comunicații prin fibre optice, dispozitive emițătoare de lumină în diapazonul infraroșu și vizibil, celule solare de mare eficiență, etc [21]. GaN și compușii înrudiți sunt implementați pe larg în electronica de putere, dispozitive emițătoare de lumină pentru diapazonul ultraviolet (UV) al spectrului, detectoare de radiație UV și tranzistoare cu efect de câmp [22]. ZnO și nanostructurile în baza oxidului de zinc sunt de asemenea utilizate pe larg în dispozitive emițătoare de lumină, fotodetectoare, senzori de gaze și celule solare [23].

Din categoria materialelor nanostructurate, un interes deosebit îl prezintă nanostructurile filiforme (NSF) cu proprietăți și parametri geometrici relevanți pentru diverse aplicații. La momentul începutului acestei lucrări, NSF din diferite materiale au fost preparate printr-o multitudine de metode tehnologice, dar metodele utilizate aveau limitații la lungimea NSF. Pe de altă parte, era bine elaborată tehnologia producerii microfirelor din diferite materiale, dar nu existau lucrări de producere a NSF prin tehnologia de asamblare a nanofirelor în pachete și întindere repetată, care ar soluționa problema limitelor de lungime.

Scopul și obiectivele cercetării:

Prezenta lucrare are drept scop explorarea efectelor fotoelectrice și plasmomice în nanostructuri cvasi unidimensionale (1D) și bidimensionale (2D) precum și în materiale nanoporoase și compozite preparate în baza materialellor III-V și ZnO și a proprietăților magnetice, galvano-magnetice și fotonice ale structurilor filiforme din Ge și aliaje magentice în izolație de sticlă. Prin nanostructuri cvasi 1D și 2D se au in vedere structuri sub formă de nanofire și nanomembrane, în care diametrul sau grosimea nu depășește 100 nm, iar raportul altor dimensiuni către diametru sau grosime depășește un ordin de mărime.

Pentru atingerea scopului lucrării au fot formulate următoarele obiective:

- 1. Prepararea nanofirelor de ZnO, a nanomembranelor de GaN și InP și structurilor poroase de GaP și InP cu dimensiuni dirijate ale porilor și scheletului poros. Elaborarea tehnologiilor de producere a structurilor granulare de ZnO și a nanomaterialelor hibride 3D flexibile aerografit-ZnO.
- 2. Elaborarea tehnologiilor de producere a structurilor filiforme împachetate în microcabluri din materiale semiconductoare și aliaje magnetice. Elaborarea tehnicilor de măsurare a proprietăților magnetice a structurilor filiforme, inclusiv cu incluziuni alungite.
- 3. Studiul comparativ al proprietăților fotoelectrice cu accent special pe relaxarea fotoconductibilității în nanomembrane, nanofire, structuri semiconductoare poroase, microgranulare şi materiale compozite pentru identificarea mecanismelor fotoconductibilității de lungă durată şi fotoconductibilității remanente în funcție de dimensionalitatea, compoziția şi morfologia nanostructurilor.
- 4. Studiul impactului depunerii filmelor metalice subțiri pe straturi nanostructurate de GaP, InP și ZnO asupra proceselor radiative pentru estimarea posibilităților de intensificare a fotoluminescenței prin intermediul efectelor plasmonice.
- 5. Studiul proprietăților morfologice, magnetice și magneto-rezistive în nanostructuri filiforme produse prin metoda de întindere, simularea proprietăților fotonice și estimarea perspectivelor pentru diverse aplicații.

Metodologia cercetării științifice:

Pentru atingerea obiectivelor lucrării au fost utilizate următoarele metode tehnologice și de cercetare:

- 1. Pentru obținerea structurilor poroase de inp și gap a fost aplicată decaparea anodică a plachetelor semiconductoare monocristaline.
- 2. Nanomembranele de gan au fost produse prin aplicarea litografiei cu sarcină de suprafață cu tratamentul suprafeței probei cu diferite doze ale fascicolului de ioni urmat de decaparea fotoelectrochimică.
- 3. Structuri granulare și nanofire de zno au fost produse prin tratament termic al cristalelor de znte sau a nanofirelor preparate în prealabil prin decapare electrochimică a cristalelor.
- 4. Pentru prepararea materialelor compozite aerografit-zno au fost folosite rețele de aerografit sintetizate printr-un proces de depunere chimică din vapori (CVD) cu utilizarea şabloanelor de sacrificiu formate din rețele ceramice poroase cu arhitecturi 3D, care sunt constituite integral din tije interconectate de dimensiuni micrometrice, iar cristalitele de zno au fost depuse pe scheletul de aerografit prin pulverizarea magnetron de frecvență radio.
- 5. Structurile filiforme împachetate în microcabluri au fost preparate printr-o rută tehnologică, care constă în repetarea multiplă a procedurii de tăiere-asamblare-întindere a unui pachet inițial de microfire cu scopul de reducere în continuare a dimensiunilor transversale ale microfirelor până la dimensiuni de zeci de nanometri.
- 6. Morfologia, forma și dimensiunile structurilor au fost investigate cu microscopia electronică de scanare;
- 7. Calitatea structurilor obținute, prezența defectelor și efectele plasmonice la acoperirea nanostructurilor semiconductoare cu filme metalice subțiri au fost investigate prin spectroscopia luminescenței.
- 8. Fotoconductibilitatea remanentă și stingerea optică a luminescenței au fost investigate prin analiza relaxării fotoconductibilității, inclusiv la excitare concomitentă sau consecutivă cu două fascicole de radiație cu lungimi de undă diferite.
- 9. Pentru studiul proprietăților magnetice ale structurilor filiforme a fost dezvoltată o instalație experimentală complexă.

Noutatea științifică a rezultatelor prezentate în lucrare constă în următoarele:

- 1. Au fost identificați parametrii tehnologici (tensiunea de anodizare), care conduc la schimbarea dirijată a morfologiei straturilor nanostructurate de InP, fiind demonstrată producerea structurilor poroase cu diametrul porilor egal cu grosimea pereților (în jur de 50 nm) și a structurilor mozaice formate din pereți ultrasubțiri (în jur de 10-15 nm).
- 2. În premieră a fost elaborată o tehnologie de obținere a nanomaterialelor hibride 3D flexibile aerografit-ZnO, care reprezintă și o metodă cost-efectivă de fabricare a tetrapodelor de ZnO cu dimensiuni nano- și micro-metrice, cu grosimea picioarelor sub 100 nm.
- 3. În premieră a fost demonstrată fotoabsorbția și fotoconductibilitatea de bandă largă în structuri hibride în bază de ZnO și s-a evidențiat că aceste proprietăți șunt determinate de formarea defectelor legate de impuritatea de carbon la interfața ZnO/aerografit în rezultatul difuziunii carbonului din aerografit în oxidul de zinc.
- 4. Au fost determinate particularitățile relaxării fotoconductibilității de lungă durată și

mecanismele fotoconductibilității remanente în structuri semiconductoare nanoporoase, nanomembrane de GaN și InP, structuri microgranulare și masive de nanofire de ZnO, în raport cu materialele masive.

- 5. A fost demonstrată intensificarea fotoluminescenței straturilor poroase de GaP și InP, precum și a structurilor micro-granulate de ZnO prin acoperire cu filme subțiri conductive și s-a elucidat că intensificarea are loc datorită transferului de energie de la perechile excitate electron-gol către excitațiile plasmonice la corespunderea energiei de rezonanță a plasmonilor cu energia benzilor de luminescență.
- 6. A fost elaborată o rută tehnologică pentru integrarea unui număr record de nanofire semiconductoare de Ge (până la 1 milion) într-o fibră de sticlă cu diametrul de 100 μm. Tehnologia este valabilă și pentru nanofirele semimetalice de Bi și poate fi adaptată și pentru alte materiale.
- 7. A fost determinată relația dintre parametrii principali ai componentelor nanostructurilor filiforme și parametrii tehnologici, inclusiv tensiunea superficială a materialului miezului, viscozitatea sticlei și forța de întindere a preformei, pentru asigurarea continuității miezului în nanostructurile filiforme.
- 8. Au fost identificate mecanismele şi condițiile tehnologice (crearea unui gradient lateral de temperatură în regiunea de cristalizare a miezului nanofirului în timpul întinderii preformei) pentru realizarea efectului recombinării galvano-magnetice (RGM) în nanofire de Ge co-dopate cu In şi Sb. În premieră a fost determinată dependența sensibilității elementelor RGM de raportul diametrului miezului către lungimea de difuzie a purtătorilor de sarcină.
- 9. În premieră s-a demonstrat dependența forței coercitive medii a microfirelor preparate în baza aliajelor de Fe de diametrul microfirelor.
- 10. S-a demonstrat interacțiunea magnetică a câtorva microfire cu valori diferite ale forței coercitive, asamblate în pachete şi, în premieră, a fost realizat efectul de tip Wiegand într-un pachet asamblat din microfire cu valori apropiate ale forței coercitive plasate într-un câmp magnetic extern cu valori mai mari decât 5 kA/m.

Problema științifică soluționată în domeniul fizicii materialelor semiconductoare este identificarea prin studiul relaxării fotoconductibilității a mecanismelor fotoconductibilității remanente și a efectelor plasmonice de intensificare a luminescenței în funcție de dimensionalitatea, compoziția și morfologia nanostructurilor semiconductoare, precum și explorarea proprietăților fotonice, magnetice și galvano-magnetice în nanostructuri filiforme pentru diverse aplicații.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării:

Elaborarea condițiilor tehnologice pentru prepararea structurilor semiconductoare cu morfologie dirijată (materiale nanoporoase, pereți ultrasubțiri, nanomembrane și nanofire), precum și a nomaterialelor hibride 3D flexibile aerografit-ZnO, constituie o bază fundamentală pentru studiul diferitor fenomene fizice la scară nanometrică. În urma acestui studiu au fost determinate mecanismele relaxării fotoconductibilității de lingă durată, fotoconductibilității negative și fotoconductibilității remanente, precum și a efectelor plasmonice în funcție de dimensionalitatea și morfologia nanostructurilor semiconductoare.

Tehnologia elaborată pentru producerea structurilor filiforme din materiale semiconductoare și

aliaje magnetice a servit ca bază experimentală pentru elucidarea efectelor de interacțiune magnetică în ansambluri de structuri în înveliș de sticlă, efectelor galvano-magnetice și fotonice.

Tehnologiile elaborate și rezultatele obținute pot găsi următoarele aplicații practice:

- 1. Elaborarea dispozitivelor în baza nanomaterialelor: de exemplu fotodetectoare în baza membranelor ultrasubțiri, detectoare de radiație cu bandă largă (cum ar fi dispozitivul elaborat în baza structurii de tip TCO/aerografit-ZnO/SnO₂/Ag).
- 2. Materialul hibrid flexibil și extensibil elaborat este unul promițător pentru tehnologii optoelectronice și senzorice. Structurile microgranulare de ZnO preparate prin tratament termic al monocristalelor de ZnTe pot fi utilizate pentru producerea fotodetectoarelor de radiație UV cu timp de reacție de 50 ms.
- 3. Pachetele de microfire și nanostructuri filiforme cu valori diferite ale forței coercitive reprezintă etichete magnetice cu securitate sporită și imunitate împotriva contrafacerii.
- 4. În baza nanofirelor de Ge cu efect de recombinare galvanomagnetică pot fi dezvoltate elemente de senzori de câmp magnetic.
- 5. Realizarea efectului de tip Wiegand în pachete de microfire și nanostructuri filiforme cu valori apropiate ale forței coercitive se recomandă pentru aplicare în elemente de prag pentru dispozitive de automatizare și măsurare.
- 6. Demonstrarea posibilității realizării unei distribuții 2D quasi-hexagonală a nanofirelor într-un pachet, în condiții tehnologice specifice, deschide posibilități pentru aplicații fotonice, în particular în lentile bazate pe cristale fotonice.
- 7. Spectrul larg al proprietăților electrofizice și mecanice ale NSF asigură de asemenea implementarea lor în diverse sfere, cum ar fi dispozitive termoelectrice, emițători cu efect de câmp, elemente multi-electrod pentru tratamentul țesuturilor biologice prin descărcări electrice și analiză biologică, dispozitive de memorie de densitate înaltă, etc.

Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere:

- Fotosensibilitatea şi relaxarea fotoconductibilității în nanomembrane de InP, nanofire de ZnO şi în materialele hibride AG-ZnO este guvernată de stările de suprafață şi efectele de curbură a benzilor energetice, relaxarea fotoconductibilității în structuri microgranulare de ZnO este determinată de recombinarea purtătorilor de sarcină prin centre de captură, iar mecanismul fotoconductibilității remanente în structurile semiconductoare nanoporoase este determinat de formarea barierelor de potențial spațiale induse de porozitate.
- 2. Efectul stingerii optice a fotoconductibilității remanente și creșterea intensității luminescenței galbene în nanomembrane de GaN în comparație cu straturi masive de GaN sunt cauzate de creșterea concentrației defectelor punctiforme metastabile, legate de vacanțele de galiu.
- 3. La acoperirea cu filme subțiri conductive a straturilor poroase de GaP și InP, precum și a structurilor microgranulare de ZnO, are loc intensificarea benzilor de fotoluminescența, poziția spectrală a cărora corelează cu rezonanța pasmonilor de suprafață la interfața metalului dat cu stratul semiconductor poros sau microgranular.
- 4. Prin tehnologia de repetarea multiplă a procedurii de tăiere-asamblare-întindere a unui pachet inițial de microfire pot fi asamblate până la 1 milion de nanofire într-o fibră de sticlă cu diametrul de 100 μm, iar continuitatea miezului nanostructurilor filiforme este asigurată prin respectarea unei relații care leagă parametrii principali ai procesului tehnologic cu parametrii

fizici și geometrici a tubului de sticlă și a microfirului.

- 5. Într-un pachet asamblat din microfire din aliaje de Fe cu valori apropiate ale forței coercitive plasate într-un câmp magnetic extern cu valori mai mari decât 5 kA/m are loc efectul de tip Wiegand, care se manifestă prin formarea unui impuls de remagnetizare mai scurt decât 0.2 ms cu amplitudinea care depăşeşte de zeci de ori semnalul de la microfire singulare, iar forța coercitivă medie a structurilor filiforme descreşte cu creşterea diametrului microfirului.
- 6. Efectul recombinării galvano-magnetice (RGM) în nanofire de Ge co-dopate cu In și Sb se realizează prin crearea unui gradient lateral de temperatură în regiunea de cristalizare a miezului nanofirului în timpul întinderii preformei, care conduce la o diferență a vitezelor de recombinare a purtătorilor la suprafețele opuse ale miezului.

Aprobarea rezultatelor științifice:

Rezultatele de bază ale lucrării date au fost expuse la următoarele conferințe internaționale: 6th International Conference on Microelectronics and Computer Science (octombrie, 2009, Chișinău, Moldova); 3rd International Conference "Telecommunications, Electronics and Informatics" ICTEI (mai, 2010, Chișinău, Moldova); German-Moldovan Workshop on Novel Nanomaterials for Electronic, Photonic and Biomedical Applications (iulie, 2011, Chișinău, Moldova); 2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (aprilie, 2013, Chișinău, Moldova); 8th International Conference on Microelectronics and Computer Science (octombrie, 2014, Chisinău, Moldova).

Brevet de invenție: MONAICO, E., TIGHINEANU, I., URSACHI, V., POSTOLACHE, V. *Procedeu de obținere a zonelor nanostructurale semiconductoare*. Brevet de invenție nr. 3811 F2, B82B 3/00. Nr. depozit A2007 0303. Data depozit 06.11.2007. Publicat 30.09.2009, BOPI nr.1, p. 38.

Publicații la tema tezei: Rezultatele principale ale tezei au fost publicate în 15 lucrări științifice, dintre care 5 materiale în culegerile conferințelor internaționale, 7 articole publicate în revistele cu factor de impact și 3 articole în reviste naționale de categoria A (lista publicațiilor este anexată la sfârșitul tezei).

Volumul și structura tezei: Teza constă din introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 215 titluri. Conține 122 pagini text de bază, 75 figuri, 6 tabele.

CONȚINUTUL TEZEI

În **introducere** este argumentată actualitatea temei de cercetare, sunt expuse scopul și obiectivele lucrării, metodele tehnologice și de cercetare, noutatea științifică a rezultatelor obținute, problema științifică soluționată, importanța teoretică și valoarea aplicativă a lucrării, tezele principale înaintate spre susținere, lista conferințelor la care au fost expuse rezultatele de bază ale lucrării, publicațiile la tema tezei, volumul, structura tezei și sumarul compartimentelor de bază ale tezei.

În **capitolul 1** se face o sinteză a datelor expuse în literatură referitor la mecanismele fotoconductibității remanente în structuri semiconductoare, la efectele plasmonice și la proprietățile fizice ale structurilor filiforme împachetate. Se arată că, conform datelor din literatură, în cristale masive cu un grad moderat de dopare fotoconductibilitatea remanentă este determinată de defectele

metastabile, care sunt o clasă de impurități în materiale semiconductoare cu două configurații stabile diferite ale rețelei cristaline. Dintre impuritățile donoare bistabile în semiconductorii de tip n predomină centrele de tipul DX, iar în semiconductorii de tip p - centrele de tipul AX. Este analizată diagrama configurațională, poziția nivelului energetic, natura microscopică și configurația atomilor pentru aceste centre în diferite materiale semiconductoare. Se arată că mecanismele fotoconductibilității remanente în baza barierelor de potențial macroscopice induse de neomogenității spațiale predomină în cristale puternic dopate și parțial compensate, precum și în soluții solide nominal nedopate. Sunt descrise mecanismele fotoconductibilității remanente în nanofire semiconductoare, care sunt cauzate de curbura benzilor energetice la suprafață.

O altă problemă analizată în acest capitol este influența efectelor plasmonice asupra fotoluminescenței în semiconductori la interacțiunea nanostructurilor metalice cu suprafețele semiconductorilor. Este prezentată o sinteză a dispersiei polaritonilor plasmonici de suprafață pentru diferite interfețe metal/semiconductor.

În ultimul paragraf al acestui capitol este efectuată o analiză a metodelor tehnologice utilizate pentru producerea nanostructurilor filiforme (NSF) din diferite materiale și a limitelor de lungime a NSF la aplicarea diferitor metode. Este prezentată o scurtă trecere în revistă a proprietățile magnetice, electrice, termoelectrice și optice, precum și a diverselor aplicații ale nanofirelor metalice, semimetalice și semiconductoare obținute prin diferite metode tehnologice.

În baza analizei datelor din literatură sunt formulate scopul și obiectivele lucrării.

În **capitolul 2** sunt descrise metodele tehnologice de preparare a probelor (inclusiv a straturilor poroase de GaP și InP, a nanopereților de InP, a nanomembranelor de GaN, a structurilor granulare și nanofirelor de ZnO, a nanomaterialelor hibride 3D flexibile aerografit-ZnO), precum și tehnica experimentală pentru studiul morfologiei probelor, fotoconductibilității și luminescenței.

Pentru producerea straturilor poroase de GaP au fost utilizate două tipuri de suporturi de n-GaP tăiate din lingouri dopate cu Te crescute prun metoda Czochralsky cu încapsulare lichidă: cu concentrația electronilor $n_1 = 2 \times 10^{17}$ cm⁻³ și $n_2 = 1 \times 10^{18}$ cm⁻³ la 300 K. Porozitatea a fost introdusă prin decapare anodică în soluții apoase de acid sulfuric într-o celulă electrochimică convențională cu electrodul de lucru din Pt. Conform imaginilor SEM, straturile poroase au o structură de tipul fagurilor de miere cu o distribuție cvasi-uniformă a porilor, cu diametrul și grosimea pereților porilor de aproximativ 150 și 50 nm pentru probele cu concentrația purtătorilor n_1 și n_2 , respectiv, în continuare numite probele poroase GaP-1 și GaP-2.

Pentru producerea straturilor poroase de InP au fost utilizate suporturi cu orientarea (100) de n-InP dopate cu sulf cu grosimea de 500 μ m și concentrația electronilor de 1.3 \times 10¹⁸ cm⁻³. S-a demonstrat că morfologia structurilor de InP poate fi dirijată prin schimbarea tensiunii aplicate în procesul de decapare anodică. La tensiuni joase de anodizare este formată o structură poroasă cu grosimea pereților porilor comparabilă cu diametrul porilor după cum se vede din Figura 1a. Grosimea pereților și distribuția purtătorilor de sarcină în structurile poroase sunt determinate de stratul sărăcit de sarcină de suprafață. Compușii III-V, și în particular InP, sunt caracterizați prin existența unui strat sărăcit de sarcină de suprafață cu grosimea

$$L_D = (2\varphi_0\varepsilon_0\varepsilon_s/eN_D^+)^{1/2} \tag{1}$$

unde $e\varphi_0$ este potențialul de suprafață, $\varepsilon_0\varepsilon_s$ este constanta dielectrică statică a materialului, iar N_D^+

este concentrația donorilor ionizați. Pentru concentrația dată a purtătorilor de sarcină, la temperatura camerei, L_D este egal cu ~20 nm.

După cum se vede din Figura 1b, distribuția purtătorilor liberi în structuri poroase de InP este neomogenă, ceea ce duce la fluctuații de potențial în probă. La temperatura camerei ariile sărăcite de sarcină nu se suprapun, lăsând un spațiu pentru o mișcare liberă a purtătorilor de sarcină prin structura de tipul fagurilor de miere. Cu descreșterea temperaturii, lățimea stratului sărăcit de sarcină L_D crește, ceea ce duce la suprapunerea ariilor sărăcite și la confinarea purtătorilor de sarcină în regiunea III. Ca rezultat are loc creșterea barierelor de potențial.

Creșterea tensiunii aplicate până la 10 V modifică dramatic morfologia stratului anodizat [24]. După cum se vede din Figura 1c, decaparea electrochimică conduce la formarea unei structuri mozaice, care constă din pereți ultasubțiri [25]. Un segment din membrana ultrasubțire care formează structura mozaică a fost utilizată pentru prepararea unui fotodetector, după cum este ilustrat în Figura 1d [25].



Fig. 1. (a) Imaginea SEM a unei probe poroase de InP obținută la tensiuni joase de anodizare.
(b) Distribuția schematică a stratului sărăcit de sarcină în stratul poros: (I) volumul porilor;
(II) volumul sărăcit de sarcină; (III) volumul InP cu purtători de sarcină liberi. Linia punctată arată stratul sărăcit de sarcină la temperatura camerei, iar linia dash-dot este pentru temperaturi joase. (c) Imaginea SEM a probei *n-InP* supusă decapării anodice la tensiunea U = 10V. (d) Un fotodetector preparat pe un segment din structura mozaică [25].

Membranele ultrasubțiri de GaN au fost preparate cu aplicarea litografiei cu sarcină de suprafață (LSS) [26], în baza straturilor wurtzite n-GaN crescute prin metoda depunerii chimice din vapori cu precursori metalo-organici (MOCVD) pe suporturi de safir.

Probe nanostructurate de ZnO au fost preparate în baza monocristalelor de ZnTe dopate cu Na cu concentrația golurilor de $3x10^{18}$ cm⁻³. Prin două rute tehnologice diferite au fost preparate structuri micro-granulare și masive de nanofire de ZnO [27,28].

Nanomateriale hibride 3D flexibile aerografit-ZnO au fost preparate în baza rețelelor de aerografit, care au fost sintetizate printr-un proces de depunere chimică din vapori (CVD) [29]. Particule nanocristaline de ZnO au fost crescute pe rețele de aerografit prin pulverizarea magnetron de frecvență radio într-o cameră de vid înalt [30].

În acest capitol sunt descrise și procedurile aplicate pentru producerea structurilor filiforme împachetate în microcabluri. Instalația tehnologică pentru subțierea preformei inițiale a fost

perfecționată din punct de vedere al componentelor de încălzire și întindere, pentru a prepara nanostructuri filiforme din aliaje magnetice [31].

Pentru măsurarea proprietăților magnetice ale microfirelor și nanostructurilor filiforme a fost dezvoltată o instalație experimentală (Figura 2) [31]. Tensiunea pe bobina măsurătoare este:

$$V_1(t) = -N\left(\frac{\partial B_1(t)}{\partial t}\pi r^2 + \frac{\partial B_2(t)}{\partial t}\pi (R^2 - r^2)\right)$$

unde N este numărul de spire ale bobinei măsurătoare, $B_1(t)$ este inducția magnetică în probă, $B_2(t)$ este inducția magnetică în vid, *r* este raza probei cilindrice, *R* este raza bobinei măsurătoare.

(2)



Fig. 2. Sistemul dezvoltat pentru măsurarea histerezisului în structuri filiforme [31]. Bucla de histerezis (dependența funcțională $B_1(H)$) se reconstruiește prin integrarea tensiunii V₁(t) de la bobina măsurătoare și transformarea scării timpului în scara câmpului magnetic H.

$$B_1(t) = \frac{-1}{N\pi r^2} \int_t V_1(t) dt - \frac{(R^2 - r^2)}{r^2} B_2(t)$$
(3)

În **capitolul 3** sunt prezentate rezultatele investigațiilor proprietăților fotoelectrice și luminescente ale nanostructurilor în baza materialelor III-V, ZnO și nanomaterialelor hibride 3D.

Pentru a clarifica natura și mecanismele fotoconductibilității remanente în nanomembrane de GaN, a fost efectuat un studiu comparativ al relaxării fotoconductibilității, precum și a legăturii dintre FCR și luminescența galbenă în nanomembrane și straturi masive de GaN [32,33]. Studiul spectrelor de catodoluminescență măsurate într-un strat masiv de GaN și într-o nanomembrană (Figura 3a) a arătat că luminescența galbenă cu maximum în jur de 2.2 eV este mult mai intensă în nanomembrane în comparație cu straturile masive. Studiul comparativ al efectelor fotoconductibilității remanente (FCR) și stingerii optice (SO) a fotoconductibilității în straturi masive de GaN (Figura 3b) și în nanomembrane (Figura 3c) la excitarea cu două fluxuri de radiație a demonstrat că radiația cu lungime de undă scurtă (365 nm) induce FCR atât în straturi masive, cât și în membrane, iar efectul iradierii

consecutive cu lungime de undă mai lungă (546 nm) este diferit: FCR nu este stinsă de către această radiație în straturi masive de GaN, iar în nanomembrane această radiație produce SO a FCR induse de către radiația de la prima sursă cu lungimea de undă de 365 nm [33]. Acest studiu confirmă ipoteza referitoare la legătura dintre luminescența galbenă și efectul stingerii optice a fotoconductibilității remanente în GaN [34], ambele fenomene fiind atribuite unor și aceleași defecte punctiforme, legate de vacanțele de galiu, iar densitatea acestor defecte este mult mai mare în nanomembrane decât în straturi de GaN [32,33].



Fig. 3. (a) Spectrele CL ale straturilor masive și nanomembranelor de GaN măsurate la 300 K. Inserată este imaginea SEM a unei nanomembrane de GaN autosuspendate pe o structură dreptunghiulară preparată în baza unui strat masiv de GaN. (b) Cinetica PC în straturi masive de GaN. (c) Cinetica PC în nanomembrane excitate cu radiație de la o sursă cu lungimea de undă de 365 nm urmată de excitarea de la sursa a doua cu diferite lungimi de undă [33].



Fig. 4. Modelul centrelor responsabile de fotoconductibilitatea remanentă și stingerea optică a fotoconductibilității în straturi masive (a) și nanomembrane de GaN (b) [34].

În baza analizei acestor rezultate, este propus modelul centrelor responsabile de efectele FCR, SO și luminescenței galbene în straturi masive și nanomembrane de GaN fabricate cu aplicarea litografiei cu sarcină de suprafață (Figura 4).

Conform acestui model, concentrația defectelor responsabile de stingerea optică a fotoconductibilității este mai mare în nanomembrane de GaN decât în straturi masive. Aceleași defecte determină luminescența galbenă atât în straturi masive, cât și în nanomebrane de GaN, iar concentrația lor este mai mare în straturile de suprafață, ceea ce conduce la stingerea luminescenței

de la marginea benzii interzise, atunci când grosimea nanomembranelor sau diametrul nanofirelor este sub 100 nm. Intensitatea luminescenței galbene în straturile de suprafață crește datorită difuziei și acumulării vacanțelor mobile de galiu în aceste straturi în procesul de obținere a structurilor.

Sunt prezentate și rezultatele studiului relaxării fotoconductibilității de lungă durată și fotoconductibilității remanente în structuri poroase de GaP cu diferite morfologii, produse prin decapare anodică a plachetelor monocristaline de GaP cu concentrații diferite ale purtătorilor de sarcină (Figura 5). Acest studiu a demonstrat că mecanismul fotoconductibilității remanente în structuri nanoporoase de GaP este diferit de cel identificat în GaN [33]. În timp ce defectele metastabile sunt responsabile de FCR în GaN, acest fenomen se explică prin formarea barierelor de potențial spațiale datorită neomogenităților în probele nanoporoase de GaP.



Fig. 5. Relaxarea FC în probe poroase de GaP1 ($n = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) și GaP2 ($n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) la diferite densități de excitare optică la temperatura T=150 K: a) la includerea iluminării; b) la stingerea iluminării. Inserată este imaginea SEM a probelor [33].

Fenomenul FCR se observă și în probele masive de GaP. Atât în probe masive de GaP, cât și în cele poroase, relaxarea FC constă din două componente: una rapidă și alta lentă, ultima fiind mai evidentă în probele poroase. Componenta lentă manifestă caracteristici inerente relaxării fotoconductibilității de lungă durată (RFCLD) [8,9]: Deși atât în probele masive de GaP cât și în cele poroase fenomenele RFCLD și FCR se explică prin formarea barierelor de potențial spațiale datorită neomogenităților, natura acestor neomogenități este diferită. Formarea barierelor de potențial distribuite aleatoriu în probele masive de GaP se datorează nivelului înalt de dopare cu Te și compensării parțiale, iar amplitudinea reliefului de potențial este proporțională cu (1-K)^{-1/3}, unde K

este gradul de compensare. Pentru proba masivă GaP2 valoarea medie a barierelor de potențial pentru recombinarea purtătorilor de sarcină fotoexcitați s-a dovedit a fi egală cu 25 meV, iar gradul de compensare $K = N_A/N_D = 0.8$.

În probele poroase barierele de potențial sunt induse de porozitate și ele pot fi controlate prin morfologie și gradul de porozitate a materialului. Ca rezultat, efectul FCR este mult mai pronunțat în materialul poros, datorită valorii mai mari a barierelor de potențial (E_b), care determină timpul de relaxare instantaneu $\tau = \tau_0 \exp(E_b/kT)$. Totodată, barierele de potențial cresc cu descreșterea dimensiunii porilor în diapazonul de la 150 nm până la 50 nm (Figura 6).



Fig. 6. Relaxarea FC normalizată pentru proba poroasă GaP1 și GaP2 la diferite temperaturi. Inserată este dependența de temperatură a timpului de relaxare instantaneu [33].

Valoarea E_b pentru proba poroasă GaP1 s-a dovedit a fi egală cu 110 meV, iar pentru proba poroasă GaP2 ea este în jur de 210 meV (Figura 6). Pentru corelarea dintre câmpurile electrice locale *E*, amplitudinea fluctuațiilor de potențial Δ și dimensiunile porilor *d* a fost propusă o formulă empirică similară celei, care leagă fluctuațiile de potențial cu gradul de compensare al cristalelor masive semiconductoare:

$$\Delta \sim \mathcal{E} \sim (d)^{-1/2},\tag{4}$$

unde diametrul mediu al porilor *d* variază în diapazonul de la câteva zeci de nanometri până la 200 nm pentru tehnologiile aplicate de obținere a structurilor nanoporoase.

În Figura 7 este ilustrat modelul fluctuațiilor de potențial, care determină barierele de potențial în probele masive și cele poroase de GaP.

Mecanismul FCR în structurile poroase de InP este similar cu cel observat în GaP [25,35]. Totodată, la temperaturi joase, în structuri poroase de InP s-a observat efectul fotoconductibilității negative (Figura 8b), care se explică prin excitarea plasmonilor de suprafață și apariția unui canal nou de împrăștiere a purtătorilor de sarcină [15].

Comportamentul relaxării fotocurentului într-o membrană ulrasubțire de InP s-a dovedit a fi diferit de cel observat în probele poroase (Figura 8c). În comparație cu proba poroasă, în nanomembrană nu se observă nici fotoconductibilitate remanentă, nici negativă chiar și la temperaturi

destul de joase. Acest comportament se explică prin faptul că nanomembrana, spre deosebire de materialul poros, este omogenă din punct de vedere a distribuției purtătorilor liberi, ea fiind totalmente epuizată de purtători de sarcină, iar procesul de relaxare a FC este guvernat în acest caz de stările de suprafață.



Fig. 7. Modelul fluctuațiilor de potențial responsabile de relaxarea fotoconductibilității de lungă durată și fotoconductibilitatea remanentă în probele masive și cele poroase de GaP [33].



Fig. 8. Fotocurentul măsurat la diferite temperaturi în proba masivă de InP (a) în proba poroasă (b) și în nanomembrana de InP (c) la puterea de excitare de 0.5 W/cm² [25].

Mecanismul relaxării fotoconductibilității în structuri granulare și nanofire de ZnO s-a dovedit a fi diferit de cel inerent structurilor poroase de GaP și InP [28]. Stările de suprafață și efectele de curbură a benzilor energetice guvernează relaxarea fotoconductibilității și în masive de nanofire de ZnO cu orientare aleatorie, dar, în acest caz, procesele de relaxare sunt puternic influențate și de adsorbția-desorbția diferitor specii la suprafața nanofirelor, oxigenul jucând un rol primordial printre aceste specii [28]. Mecanismul de relaxare a FC în structuri micro-granulare de ZnO este unul diferit, el fiind determinat de către defectele din volum, inclusiv a centrelor de captură pentru purtători de sarcină, iar timpul de relaxarea este cu două ordine de mărime mai scurt. Dependența de temperatură a timpului de relaxare al fotoconductibilității în structuri micro-granulare este calitativ descris de modelul cu un centru de captură, care joacă rol de centru de recombinare. Însă analiza cantitativă indică la implicarea adăugătoare a unui centru de captură, care joacă rolul de centru de alipire, care duce la lungirea timpului de relaxare a fotoconductibilității [36]:

$$\tau' = \tau_n \left(1 + \frac{M_2}{N_{cM_2}} \right) = \tau_n \left(1 + \frac{M}{N_c} e^{\frac{\Delta E_{M_2}}{kT}} \right)$$
(5)

unde M_2 este concentrația centrelor de alipire, iar N_{cM2} este densitatea efectivă de stări din banda de conducție redusă la nivelul centrului de alipire.

Pentru studiul fotoconductibilității în nanomateriale hibride 3D flexibile aerografit-ZnO a fost fabricat un dispozitiv electronic în baza unei structuri de tip TCO/aerografit/ZnO/SnO₂/Ag, care a demonstrat că fotosensibilitatea materialelor hibride produse este determinată de adsorbția (în întuneric) și desorbția (la iluminare) a moleculelor de oxigen la/de la suprafața ZnO [30].

Aceste structuri s-au dovedit a fi caracterizate prin fotoabsorbția de bandă largă (de la lungimi de undă UV până la IR de 2.5 µm), care are loc în principal datorită prezenței unei cantități mari a nivelelor de defecte în banda interzisă a materialului din apropierea interfeței cu scheletul de AG. Aceste concluzii au fost demonstrate și printr-o analiză comparativă a fotoconductibilității cu spectrele de CL, care a arătat că diferite straturi ale nanomaterialului hibrid sunt responsabile de catodoluminescență pe de o parte și fotoconductibilităția de bandă largă pe de altă parte [30].

Semnalul principal al CL provine de la stratul de sus de tetrapode cu o calitate cristalină înaltă, care a fost demonstrată și prin analiza spectrelor de împrăștiere Raman, iar straturile granulare de jos, inclusiv a celor de la interfața cu scheletul de AG, sunt responsabile de FC, deoarece morfologia granulară asigură căile de percolație pentru curgerea curentului prin material.

Analiza spectrelor de catodoluminescență a arătat că stratul granular de la interfață este puternic dopat cu carbon, ceea ce explică generarea perechilor electron-gol de către radiația cu un spectru larg al lungimilor de undă. Pe de altă parte, raportul imens suprafață/volum al nanomaterialului sugerează importanța efectelor de suprafață și a moleculelor de oxigen pentru fotoconductibilitate, după cum sa discutat mai sus. În rezultatul analizei spectrelor de catodoluminescență a fost propusă și schema nivelelor energetice ale defectelor responsabile de benzile CL în componenta de ZnO a materialului hibrid, care include vacanța de zinc V_{Zn} , carbonul în substituția zincului C_0 și un defect complex cu doi atomi de carbon în substituția zincului, o vacanță de Zn și un atom de Zn interstițial ($2C_0-V_0-Zn_i$) [30].

La finele acestui capitol sunt prezentate rezultatele studiului efectelor plasmonice asupra fotoluminescenței structurilor poroase și granulare de GaP, InP și ZnO, care demonstrează intensificarea luminescenței prin acoperire cu filme subțiri conductive [37]. În particular, s-a demonstrat amplificarea benzilor verzi de luminescență de la 2.2 eV în GaP și în jur de 2.4 eV în ZnO prin acoperiri cu filme de Au; a benzilor roșii de luminescență de la 1.75 eV în GaP și în jur de 1.8 eV în ZnO prin acoperiri cu filme de Cu; precum și a luminescenței infraroșii de la 0.75 eV în stratul poros de InP prin depunerea unui film subțire de ITO. S-a dovedit că acoperirea probelor de granulare de ZnO cu filme de Ag conduce la creșterea intensității luminescenței verzi, precum și a luminescenței de la marginea benzii interzise (în jur de 3.3 - 3.4 eV).

Ținând cont de datele din literatură cu referință la frecvențele de rezonanță a plasmonilor de suprafață (PS) la interfața Au/semiconductor [38], la interfața Ag/semiconductor [39], la rezonanțele PS localizați la nanoparticule de Cu [40], precum și în filme subțiri de ITO [41] au fost identificate mecanismele acestei intensificări a luminescenței ca rezultat al facilitării transferului de energie de la

perechile excitate electron-gol către excitațiile plasmonice la corespunderea energiei de rezonanță a plasmonilor cu energia benzilor de luminescență.

În **capitolul 4** sunt prezentate rezultatele caracterizării morfologice, electrice și magnetice ale structurilor filiforme din materiale semiconductoare și aliaje magnetice și sunt discutate posibile aplicații ale structurilor dezvoltate.

Sunt discutate aspectele tehnologice morfologice ale nanostructurilor filiforme din Ge co-dopat cu In și Sb, precum și a nanostructurilor filiforme cu incluziuni alungite din aliaje magnetice. A fost dedusă o formulă empirică, care leagă parametrii principali, inclusiv tensiunea superficială σ_m a materialului miezului, forța de întindere F și viscozitatea sticlei η_g , care trebuie să fie satisfacă pentru a asigura continuitatea miezului în nanostructurile filiforme. N este numărul de micro/nanofire în preformă, χ este coeficientul de umplere al volumului preformei (de regulă $0.7 < \chi < 0.9$), C este un coeficient empiric fără unități de măsură, care depinde de caracteristicile instalației experimentale de întindere ($700 \le C \le 1300$), h este înălțimea zonei de încălzire/înmuiere a preformei , D_E și D_I sunt diametrele externe și interne ale tubului de sticlă, d este diametrul mediu al miezului semiconductor în preforma inițială sau cea intermediară [42,43,44].

$$A \leq \frac{\eta_g v_{str}}{\sigma_m} \frac{\left| D_E^2 - D_I^2 \left(1 - \chi \right) - d^2 N \chi \right|}{N d^2} + \frac{F}{h \sigma_m} \frac{N d^2}{\left[D_E^2 - D_I^2 \left(1 - \chi \right) - d^2 N \chi \right]} \leq B$$
(6)

S-a arătat că limita de jos a parametrului adimensional A determină condițiile de suprimare a nano/micropicăturilor semiconductoare, care conduc la apariția rupturilor, iar limita de sus B este legată de limita de duritate a nanostructurii filiforme la viscozitatea sticlei de ordinul $\eta_g \sim 10^5 \text{ kg/(m \cdot s)}$.



Fig. 9. Vederea de ansamblu (a), distribuția spațială a nanofirelor încapsulate în sticlă (b), rezulatele analizei EDX (c) și spectrul împrăștierii micro-Raman (d), a nanostructurii filiforme de Ge după multiple cicluri de întindere [43,44].

Analiza morfologiei a arătat că prin repetarea proceselor de tăiere-asamblare-întindere este posibilă atingerea integrării a sutelor de mii, sau chiar a milioanelor de nanofire cu diametrul în jur de 50 nm încapsulate în sticlă [42]. Figura 9(a) ilustrează distribuția nanofirelor de Ge încapsulate în sticlă într-un pachet după câteva cicluri de întindere. S-a demonstrat că în condiții tehnologice speciale, poate fi obținută o distribuție 2D cvasi-hexagonală a nanofirelor în pachet, după cum este ilustrat în Figura 9b. Pentru a analiza gradul de ordonare a structurilor produse a fost generat numeric tabloul de difracție prin Transformarea Fourier Directă (TFD) a imaginii SEM [44]. Nanofirele produse au fost caracterizate și prin micro-împrăștierea Raman a luminii (Figura 9d) [43].

Au fost identificate mecanismele și condițiile tehnologice pentru realizarea efectului recombinării galvano-magnetice (RGM) în nanofire de Ge co-dopate cu In și Sb. Reieșind din ipoteza că efectul RGM în astfel de nanofire se realizează prin existența unei diferențe a vitezelor de recombinare a purtătorilor la suprafețele opuse ale miezului, a fost elaborată o tehnologie, care asigură crearea unui gradient lateral de temperatură în regiunea de cristalizare a miezului nanofirului în timpul întinderii preformei cu o acțiune simultană adițională a unei forțe perpendiculare pe direcția de întindere a nanostructurii. Au fost obținute probe cu lungimea de 5 mm din microfire produse prin această tehnologie, și a fost investigat efectul RGM. A fost determinată dependența sensibilității elementelor RGM de dimetrului miezului (Figura 10) și au fost analizate cauzele acestei dependențe [43].



Fig. 10. Dependența magnetosensibilității U₈/B de curentul prin probă cu efect de RGM în pachete filiforme cu miez din Ge. Diametrul miezului este de: 1 – 450 nm, 2 – 740 nm, 3 – 980 nm, 4 – 1250 nm. [43].

În acest capitol sunt discutate și particularitățile preparării NSF din materiale magnetice: aceste particularități constau în temperatura relativ înaltă de topire a aliajelor magnetice (peste 1150 °C), ceea ce conduce la necesitatea de a utiliza sticle cu viscozitate înaltă și temperaturi de înmuiere ridicate pentru izolarea microfirelor inițiale. Ca rezultat, se obțin nanostructuri filiforme cu incluziuni alungite din materiale magnetice, spre deosebire de nanostructurile cu nanofire lungi din materiale

semiconductoare și semimetalice [31].

Microfirele inițiale, precum și NSF produsă în baza lor au fost investigate cu instalația descrisă în capitolul 2. Studiul dependenței formei coercitive medii (H_c) a microfirelor preparate din aliaj de Fe₇₆Co_{4.5}Si₇B_{12.5} în funcție de parametrii geometrici a demonstrat că H_c este puternic influențată de raportul diametrului total al microdirului cu izolația din sticlă către diametrul miezului microfirului magnetic (D/d) (Figura 11). A fost investigată și influența lungimii segmentului de microfir asupra bi-stabilității. S-a observat că valoarea forței coercitive, precum și amplitudinea impulsului de remagnetizare indus în bobinele măsurătoare, descrește cu descreșterea lungimii segmentului magnetic.



Fig. 11. Dependența forței coercitive medii a microfirelor preparate din aliaj de Fe₇₆Co_{4.5}Si₇B_{12.5} în funcție de parametrii geometrici (d este diametrul microfirului magnetic, D este diametrul total cu izolația din sticlă) [31].



Fig. 12. Răspunsul magnetic al unui pachet de microfire asamblat din microfire bi-stabile cu forță coercitivă diferită (a) și a unui pachet de microfire cu valori apropiate ale câmpului de start (b). Curba 1 este semnalul în bobinele de baleiaj, iar curba 2 este semnalul în bobinele măsurătoare [31].

Un alt fenomen investigat în acest capitol este interacțiunea câtorva microfire cu forțe coercitive diferite, atunci când ele sunt asamblate într-un pachet. Trei tipuri de microfire au fost utilizate în acest scop: două aliaje în bază de Co și un aliaj în bază de Fe cu forțe coercitive de 50, 60 și 145 A/m. S-a

observat că câmpul de start (valoarea căruia este aproape de forța coercitivă) descrește atunci când două sau trei microfire interacționează. A fost investigată și influența tratamentului termic asupra valorii câmpului de start [31].

Sunt prezentate și rezultatele investigațiilor în pachete asamblate dintr-un număr mare de microfire bi-stabile de două tipuri cu forță coercitivă diferită (material magnetic moale cu forță coercitivă de 40 A/m și material magnetic dur cu forță coercitivă de 160 A/m) (Figura 12a), precum și pachete de microfire cu valori apropiate ale forței coercitive plasate într-un câmp magnetic puternic (Figura 12b). În ultimul caz, a fost realizat efectul de tip Wiegand, care constă în combinarea câmpurilor de start ale tuturor microfirelor din pachet cu formarea unui singur impuls de remagnetizare scurt (150 µs în acest caz) de mare amplitudine [31].

La finele acestui capitol sunt discutate posibile aplicații ale matricelor din nanostructuri filiforme, în particular pentru elaborarea dispozitivelor în baza efectului RGM sau a efectului de tip Wiegand, pentru etichete magnetice cu securitate sporită și imunitate împotriva contrafacerii, pentru aplicații în diverse dispozitive de automatizare și măsurare, aplicații fotonice, în particular în lentile bazate pe cristale fotonice. Se sugerează că spectrul larg al proprietăților electrofizice și mecanice ale NSF asigură de asemenea implementarea lor în diverse sfere, cum ar fi dispozitive termoelectrice, emițători cu efect de câmp, elemente multi-electrod pentru tratamentul țesuturilor biologice prin descărcări electrice și analiză biologică, dispozitive de memorie de densitate înaltă, etc.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

- S-a demonstrat că prin variația concentrației purtătorilor de sarcină în diapazonul 10¹⁷ 10¹⁸ cm⁻³ în plachete semiconductoare și a tensiunii de anodizare în diapazonul 2 5 V în procesul de decapare electrochimică pot fi preparate straturi poroase de GaP și InP cu diametrul porilor și grosimea pereților în diapazonul 50 nm 200 nm, iar prin creșterea tensiunii de anodizare pînă la 10 V se obțin membrane ultrasubțiri de InP cu grosimea de 10-15 nm. Prin iradierea cu două doze diferite de ioni a straturilor de GaN, urmată de decapare fotoelectrochimică au fost preparate membrane autoportante cu grosimea de 14 nm. [25,33].
- 2. S-a demonstrat creșterea intensității luminescenței galbene şi efectul de intensificare a stingerii optice a fotoconductibilității remanente în nanomembrane de GaN în comparație cu straturi masive de GaN, care se explică prin creșterea concentrației defectelor punctiforme responsabile de aceste efecte, iar particularitățile relaxării fotoconductibilității şi efectul fotoconductibilității remanente în straturi nanoporoase de GaP se explică prin formarea barierelor de potențial pentru purtătorii de sarcină fotoexcitati datorită neomogenităților induse de porozitate, amplitudinea cărora crește cu descreșterea dimensiunilor porilor. [32,33].
- 3. În fotodetectorul preparat în baza unei nanomembrane de InP cu grosimea de 15 nm relaxarea fotoconductibilității este influențată de mediul ambiant, de stările de suprafață și de efectele de curbură a benzilor energetice. [25,35].
- 4. Prin tratamentul termic al cristalelor de ZnTe în aer pot fi produse structuri microgranulare de ZnO, inclusiv structuri cu dimensiunile granulelor în jur de 1 μm, iar pentru producerea nanofirelor de ZnO cu diametrul în jur de 50 nm este necesară aplicarea preliminară a

tratamentului electrochimic. Timpul de relaxare al fotoconductibilității în structurile microgranulare este cu două ordine de mărime mai scurt decât în nanofire, iar dependența de temperatură a timpului de relaxare în aceste structuri se explică prin implicarea centrelor de captură în procesul de recombinare al purtătorilor de sarcină fotoexcitați. [27,28].

- 5. În materiale hibride aerografit-ZnO s-a demonstrat efectul de fotoabsorbție de bandă largă, care de rând cu evoluția spectrelor de catodoluminescență se explică prin formarea defectelor legate de impuritatea de carbon la interfața ZnO/aerografit în rezultatul difuziunii carbonului din aerografit în oxidul de zinc. [30].
- 6. La acoperirea straturilor poroase de GaP și InP, precum și a structurilor microgranulare de ZnO cu filme subțiri metalice, s-a demonstrat intensificarea benzilor de fotoluminescența, poziția spectrală a cărora coincide cu energia de rezonantă a plasmonilor de suprafață pentru nanostructuri din metale respective. Intensificarea fotoluminescenței se explică prin transferul de energie de la perechile excitate electron-gol către excitațiile plasmonice. [37].
- 7. Au fost elaborate tehnologii pentru producerea structurilor filiforme cu fire din Ge, diametrul cărora poate fi redus până la 50 nm printr-un proces de tăiere-asamblare-întindere multiplă, precum şi a structurilor cu incluziuni alungite din aliaje magnetice împachetate în microcabluri cu înveliş de sticlă. A fost determinată relația dintre parametrii principali ai componentelor nanostructurilor filiforme şi parametrii tehnologici, care asigură continuitatea miezului în nanostructurile filiforme. [31,42,43,44].
- 8. A fost propusă o metodă nouă de realizare a efectului recombinării galvano-magnetice (RGM) în nanofire de Ge co-dopate cu In şi Sb, care constă în crearea unui gradient lateral de temperatură în regiunea de cristalizare a miezului nanofirului în timpul întinderii preformei. S-a demonstrat dependența sensibilității elementelor RGM de dimetrul nanofirului. S-a demonstrat interacțiunea magnetică a câtorva microfire în baza aliajelor de Fe cu valori diferite ale forței coercitive, asamblate în pachete, şi a fost realizat efectul de tip Wiegand întrun pachet de microfire cu valori apropiate ale forței coercitive. [31,43].

RECOMANDĂRI:

- Pentru fabricarea straturilor poroase de InP cu diametrul porilor aproximativ egal cu grosimea pereților scheletului prin anodizarea plachetelor de InP cu concentrația electronilor de 1.3*10¹⁸ cm⁻³ în soluții apoase de HCl, se recomandă de aplicat o tensiune în jur de 5 V în procesul de anodizare, iar pentru obținerea structuri mozaice cu pereți ultasubțiri (în jur de 10 – 15 nm) tensiunea optimală este în jur de 10 V [25].
- 2. Pentru producerea structurilor microgranulare de ZnO cu dimensiunea granulelor în jur de 1 μm în baza monocristalelor de ZnTe, se recomandă aplicarea tratamentului termic în aer la temperatura de 700 °C, iar pentru obținerea unui masiv de nanofire cu diametrul mediu de 50 nm se recomandă producerea nanofirelor de ZnTe prin decaparea anodică într-un electrolit HNO₃:HCl:H₂O cu raportul componentelor 5:20:100 la 25°C cu aplicarea impulsurilor de tensiune cu amplitudinea de 5 V, durata de 0.3 secunde şi frecvenţa de 1 Hz, urmată de tratamentului termic la 500 °C [27].

- 3. Pentru obținerea tetrapodelor transferabile de ZnO cu dimensiuni nano- şi micro-metrice, cu grosimea picioarelor sub 100 nm se recomandă depunerea prin pulverizarea magnetron pe un şablonul de aerografit montat pe un suport rotativsituat la distanța de 8 cm de la țintă de Zn cu menținerea presiunii de bază de cca 5*10⁻⁵ Pa, la un flux de Ar de 60 mL/min. Pentru îmbunătățirea calității tetrapodelor, după procesul de depunere se recomandă tratarea termică a probei la 490 °C timp de 60 minute în atmosferă de oxigen la un flux de gaz de ~100 ml/min [29].
- Dispozitivul elaborat în baza structurii de tip TCO/aerografit/ZnO/SnO₂/Ag poate fi utilizat în calitate de detectoarelor de radiație cu bandă largă (de la lungimi de undă UV până la IR de 2.5 μm) [30].
- 5. Pentru reducerea diametrului microfirelor până la dimensiuni nanometrice în procesul de producere a nanostructurilor filiforme se reconadă aplicarea ciclurilor repetate de subțiere a preformei, astfel că subțierea totală *K* a preformei supuse la *n* cicluri de întindere (de regulă 1 < n < 6) și diametrul ei final *D* să fie determinate din relația $K = k_1 \cdot k_2 \cdot \ldots \cdot k_n$ și $D = D_0/K$, unde D_0 este diametrul iniția al preformei, iar k_i este raportul de scalare pentru reducerea diametrului preformei de la un ciclu la altul. Numărul miezurilor în pachet poate fi mărit până la un milion după câteva proceduri de asamblare/întindere [43,44].
- 6. Întinderea preformei alcătuite din micro/nanofibre din sticlă cu miez din semiconductori topiți trebuie efectuată la viscozități maxim posibile ale sticlei, adică la temperaturi cât mai joase posibile, dar care totodată să asigure aflarea miezului în stare lichidă asigurând condiții pentru subțierea micro/nanofibrelor din sticlă de două sau trei ori în decursul unui ciclu tehnologic [44].
- 7. Pentru realizarea fectului RGM în nanofire de Ge co-dopate cu In și Sb se recomandă crearea unui gradient lateral de temperatură în regiunea de cristalizare a miezului nanofirului în timpul întinderii preformei cu o acțiune simultană adițională a unei forțe perpendiculare pe direcția de întindere a nanostructurii [43].
- 8. Efectul de tip Wiegand, care se manifestă prin formarea unui impuls de remagnetizare mai scurt decât 0.2 ms cu amplitudinea care depășește de zeci de ori semnalul de la microfire singulare, într-un pachet asamblat din microfire cu valori apropiate ale forței coercitive plasate într-un câmp magnetic extern cu valori mai mari decât 5 kA/m, poate fi aplicat ca element de prag în diverse dispozitive de automatizare și măsurare [31].
- 9. Microfirele și NSF dezvoltate sunt de perspectivă pentru aplicații în calitate de etichete magnetice cu securitate sporită și imunitate împotriva contrafacerii [31].
- 10. Demonstrarea posibilității realizării distribuției 2D quasi-hexagonală a nanofirelor într-un pachet deschide posibilități pentru aplicații fotonice, în particular în lentile bazate pe cristale fotonice [44].

BIBLIOGRAFIE

- 1. NELSON, R. J. Long-lifetime photoconductivity effect in n-type GaAlAs. În: *Applied Physics Letters*, 1977, nr. 31, p. 351.
- 2. LANG, D. V., LOGAN, R. A. Large-Lattice-Relaxation Model for Persistent Photoconductivity in Compound Semiconductors. În: *Physical Review Letters*, 1977, nr. 39, p. 635.
- 3. MOONEY, P. M. Deep donor levels (D X centers) in III-V semiconductors. În: *Journal of Applied Physics*, 1990, nr. 67(3), p.1-26.
- 4. SON, N. T., BICKERMANN, M., JANZEN, E. Shallow donor and DX states of Si in AlN. În: *Applied Physics Letters*, 2011, vol. 98(9).
- 5. NAHM, H.-H., PARK, C. H., KIM, Y.-S. Bistability of Hydrogen in ZnO: Origin of Doping Limit and Persistent Photoconductivity. În: *Scientific Reports*, 2014, nr. 4, 5 p.
- 6. HUANG, L., LIN, C.-C., RIEDIGER, M. et al. Nature of AX Centers in Antimony-Doped Cadmium Telluride Nanobelts. În: *Nano Letters*, 2015, vol. 15 (2), p. 974–980.
- GFROERER, T. H., HAMPTON, D. G., SIMOV, P. R., WANLASS, M. W. AX-type defects in zinc-doped GaA_(1-x)P_(x) on GaAs. În: *Journal of Applied Physics*, 2010, vol. 107(12), 123719 (4p.).
- 8. ШЕЙНКМАН, М.К., ШИК, А.Я. Долговременные релаксации и остаточная проводимость в полупроводниках. În: Физика и техника полупроводников, 1976, т. 10(2), с. 209-233.
- 9. SHIK, A. Y. Electronic properties of inhomogeneous semiconductors. Gordon and Breach Science Publishers SA, 1995.
- JIANG, H. X., BROWN, G., LIN, J. Y. Persistent photoconductivity in II-VI and III-V semiconductor alloys and a novel infrared detector. În: *Journal of Applied Physics*, 1991, vol. 69, p. 6701-6703.
- 11. CHEN, H.-Y., CHEN, R.-S., RAJAN, N. K., CHANG, F.-C. et al. Size-dependent persistent photocurrent and surface band bending in m-axial GaN nanowires. În: *Physical review. B, Condensed matter*, 2011, vol. 84, 7p.
- 12. SOCI, C., ZHANG, A., BAO, X.-Y. et al. Nanowire Photodetectors. În: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, vol. 10, p. 1430–1449.
- 13. CAMMI, D., RONNING, C. Persistent Photoconductivity in ZnO Nanowires in Different Atmospheres. În: *Advances in Condensed Matter Physics*, 2014, vol. 2014(7), p. 1-5.
- 14. WANG, S, LIU, W., ZHANG, M., SONG, Z. et al. Negative photoconductivity and memory effects of germanium nanocrystals embedded in HfO2 dielectric. În: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2006, vol. 6(1), p. 205-208.
- 15. DEB, S., SARKAR, D. Negative photoconductivity in silver nanocubes prepared by simple photochemical method. În: *Journal of Experimental Nanoscience*, 2014, vol. 9(4), p. 375-381.
- 16. LO, S-Z. A., MURPHY, T. E. Terahertz surface plasmon propagation in nanoporous silicon layers. În: *Applied Physics Letters*, 2010, vol. 96(20), p. 201104.
- JOYCE, H. J., DOCHERTY, C. J., GAO, Q., TAN, H. H. et al. B. Electronic properties of GaAs, InAs and InP nanowires studied by terahertz spectroscopy. În: *Nanotechnology*, 2013, vol. 24(21), 214006 (7p.).
- 18. VOLIANI, V. Update on gold nanoparticles: From cathedral windows to nanomedicine.

Shawbury: Smithers Rapra Technology, 2013, 156 p.

- 19. PAPIERSKA, J., WITKOWSKI, B. S., DERKACHOVA, A. et al. Modification of Emission Properties of ZnO Layers due to Plasmonic Near-Field Coupling to Ag Nanoislands. În: *Plasmonics*, 2013, vol. 8, p. 913–919.
- 20. LIN, G., ZHANG, Q., LIN, X., ZHAO, D. et al. Enhanced photoluminescence of gallium phosphide by surface plasmon resonances of metallic nanoparticle. În: *RSC Advances*, 2015, vol. 5, p. 48275-48280.
- JOYCE, H. J., GAO, Q., TAN, H. H., JAGADISHA, C. et al. III–V semiconductor nanowires for optoelectronic device applications. În: *Progress in Quantum Electronics*, 2011, vol. 35, p. 23–75.
- 22. FLACK, T. J., PUSHPAKARAN, B. N., BAYNE, S. B. GaN Technology for Power Electronic Applications: A Review. În: *Journal of Electronic Materials*, 2016, vol. 45(6), p. 2673–2682.
- 23. KOLODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A., JESIONOWSKI, T. Zinc Oxide From Synthesis to Application: A Review. În: *Materials*, 2014, vol. 7(4), p. 2833-2881.
- 24. MONAICO, E., TIGINYANU, I., VOLCIUC, O., MEHRTENS, T., ROSENAUER, A., GUTOWSKI, J., NIELSCH, K. Formation of InP nanomembranes and nanowires under fast anodic etching of bulk substrates. În: *Electrochemistry Communications*, 2014, vol. 47, p. 29-32.
- MONAICO, E., POSTOLACHE, V., BORODIN, E., URSAKI, V. V., LUPAN, O., ADELUNG, R., NIELSCH, K., TIGINYANU, I. M. Control of persistent photoconductivity in nanostructured InP through morphology design. În: *Semiconductor Science and Technology*, 2015, vol. 30, p. 035014.
- TIGINYANU, I., POPA, V., STEVENS-KALCEFF, M. A. Membrane-assisted revelation of the spatial nanoarchitecture of dislocation networks. În: *Materials Letters*, 2011, vol. 65(2), p. 360-362.
- 27. ZALAMAI, V., BURLACU, A., POSTOLACHE, V., RUSU, E.V., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Nanostructured ZnO produced from ZnTe for random laser applications. În: *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2010, nr. 9(3-4), p. 308-313.
- 28. POSTOLACHE, V. A comparative study of photoconductivity decay in granular and nanowire ZnO. În: *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2016, vol. 9(3-4), p. 308.
- 29. MECKLENBURG, M. et al. Aerographite: Ultra Lightweight, Flexible Nanowall, Carbon Microtube Material with Outstanding Mechanical Performance. În: *Advanced Materials, 2012*, vol. 24(26), p. 3486–3490.
- TIGINYANU, I., GHIMPU, L., GROTTRUP, J., POSTOLACHE, V., MECKLENBURG, M., STEVENS-KALCEFF, M. A., URSAKI, V., PAYAMI, N., FEIDENHANSL, R., SCHULTE, K., ADELUNG, R., MISHRA, Y. K. Strong light scattering and broadband (UV to IR) photoabsorption in stretchable 3D hybrid architectures based on Aerographite decorated by ZnO Nanocrystallites. În: *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, p. 32913.
- ALEINICOV, E., IOISHER, A., MAKHNOVSKIY, D., POSTOLACHE, V., TIGINYANU, I., URSAKI, V. Magnetic Properties of Microwires and Filiform Nanostructures with Elongated Magnetic Inclusions. În: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2016, vol. 52, p. 499-508.

- 32. POPA, V., BRANISTE, T., STEVENS-KALCEFF, M. A., GERTHSEN, D., BRENNER, P., POSTOLACHE, V., URSAKI, V., TIGINYANU, I. M. Yellow luminescence and optical quenching of photoconductivity in ultrathin suspended GaN membranes produced by surface charge lithography. În: *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2012, vol. 7, p. 730.
- 33. POSTOLACHE, V. A comparative study of Persistent Photoconductivity in GaP and GaN nanostructures. Presentat la: *2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, April 18-20 2013, Chişinău, Republica Moldova.
- URSAKI, V. V., TIGINYANU, I. M., RICCI P. C., ANEDDA, A., HUBBARD, S., PAVLIDIS, D. Persistent photoconductivity and optical quenching of photocurrent in GaN layers under dual excitation. În: *Journal of Applied Physics*, 2003, vol. 94, nr. 6, p. 3875.
- POSTOLACHE, V., MONAICO, E., BORODIN, E., LUPAN, O., URSAKI, V., ADELUNG, R., NIELSH, K., TIGINYANU, I. Photoconductivity Relaxation in Nanostructured InP. Prezentat la: 8th International Conference on Microelectronics and Computer Science, October 22-25 2014, Chişinău, Republic of Moldova, p. 94.
- 36. РЫВКИН, С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. Москва, Издательство физико-математической литературы, 1963.
- 37. POSTOLACHE, V. Luminescence of porous semiconductor media covered with metallic films. În: *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2016, vol. 15(3-4), p. 176-183.
- OKAMOTO, K., NIKI, I., SHVARTSER, A., MALTEZOS, G., NARUKAWA, Y., MUKAI, T., KAWAKAMI, Y., SCHERER, A. Surface plasmon enhanced bright light emission from InGaN/GaN. În: *Physica Status Solidi (a)*, 2007, vol.204(6), p. 2103–2107.
- ZHAO, J., LI, K., KONG, F., LIU-GE, D. Enhancement of Blue Light Emission Using Surface Plasmons Coupling with Quantum Wells. În: *Progress In Electromagnetics Research*, 2010, vol. 108, p. 293.
- CHAN, G. H., ZHAO, J., HICKS, E. M., SCHATZ, G. C., VAN DUYNE, R. P., Plasmonic properties of copper nanoparticles fabricated by nanosphere lithography. În: *Nano Letters*, 2007, vol. 7, p. 1947.
- RHODES, C., FRANZENA, S., MARIA, J.-P., LOSEGO, M., LEONARD, D. N., LAUGHLIN, B., DUSCHER, G., WEIBEL, S. Surface plasmon resonance in conducting metal oxides, În: *Journal Applied Physics*, 2006, vol. 100, p. 054905.
- 42. BADINTER, E., IOISHER, A., MONAICO, E., POSTOLACHE, V., TIGINYANU, I. Exceptional integration of metal or semimetal nanowires in human-hair-like glass fiber. În: *Materials Letters* 2010, vol. 64, p. 1902.
- 43. IOISHER, A., BADINTER, E., MONAICO, E., POSTOLACHE, V., HARTNAGEL, H. L., LEPORDA, N., TIGINYANU, I. Integration of Ge Nanowire Arrays in Glass Micro-Fibers. În: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2011 vol. 47 p. 5.
- 44. IOISHER, A., BADINTER, E., POSTOLACHE, V., MONAICO, E., URSACHI, V., SERGENTU, V., TIGINYANU, I. Filiform nanostructure Technologies based on Microwire Stretching. În: *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2012, vol. 7, p. 688.

Lista lucrărilor publicate la tema tezei: Articole în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS:

- TIGINYANU, I., GHIMPU, L., GRÖTTRUP, J., POSTOLACHE, V., MECKLENBURG, M., STEVENS-KALCEFF, M. A., URSAKI, V., PAYAMI, N., FEIDENHANSL, R., SCHULTE, K., ADELUNG, R., MISHRA, Y.K. Strong light scattering and broadband (UV to IR) photoabsorption in stretchable 3D hybrid architectures based on Aerographite decorated by ZnO nanocrystallites. În: *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, 2913 (11p).
- ALEINICOV, E., IOISHER, A., MAKHNOVSKIY, D., POSTOLACHE, V., TIGINYANU, I., URSAKI, V. Magnetic properties of microwires and filiform nanostructures with elongated magnetic inclusions. În: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2016, vol.52(6), p. 499-508.
- MONAICO, E., POSTOLACHE, V., BORODIN, E., URSAKI, V., LUPAN, O., ADELUNG, R., NIELSCH, K., TIGINYANU, I. Control of persistent photoconductivity in nanostructured InP through morphology design. În: *Semiconductor Science and Technology*, 2015, vol. 30, p. 035014 (7p.).
- POPA, V., BRANISTE, T., STEVENS-KALCEFF, M. A., GERTHSEN, D., BRENNER, P., POSTOLACHE, V., URSAKI, V., TIGINYANU, I. Yellow Luminescence and Optical Quenching of Photoconductivity in Ultrathin Suspended GaN Membranes Produced by Surface Charge Lithography. În: *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2012, vol. 7, p. 730-734.
- IOISHER, A., BADINTER, E., POSTOLACHE, V., MONAICO, E., URSAKI, V., SERGENTU, V., TIGINYANU, I. Filiform Nanostructure Technologies Based on Microwire Stretching. În: *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2012, Vol. 7, p. 688-695;
- 6. IOISHER, A., BADINTER, E., MONAICO, E., POSTOLACHE, V., HARTNAGEL, H.L., LEPORDA, N., TIGINYANU, I. Integration of Ge nanowire arrays in glass micro-fibers. În: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2011, vol. 47, nr. 2, p. 103–106.
- BADINTER, E., IOISHER, A., MONAICO, E., POSTOLACHE, V., TIGINYANU, I. Exceptional Integration of Metal or Semimetal Nanowires in Human-Hair-Like Glass Fiber. În: *Materials Letters*, 2010, vol. 64, p. 1902-1904.

Articole în reviste din Registrul Național al revistelor de profil:

- ZALAMAI, V., BURLACU, A., POSTOLACHE, V., RUSU, E.V., URSAKI, V., TIGINYANU, I. Nanostructured ZnO produced from ZnTe for random laser applications. În: *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2010, vol. 9(3-4), p. 308-313.
- 9. POSTOLACHE, V. Luminescence of porous semiconductor media covered with metallic films. În: *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2016, vol. 15(3-4), p. 176-183.
- 10. POSTOLACHE, V. A comparative study of photoconductivity decay in granular and nanowire ZnO. În: *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2016, vol. 15(3-4), p. 184-192.

Articole în culegeri de lucrări ale conferințelor internaționale:

11. POSTOLACHE, V., MONAICO, E., BORODIN, E., LUPAN, O., URSAKI, V., ADELUNG, R., NIELSH, K., TIGINYANU, I. Photoconductivity Relaxation in Nanostructured InP. În:

Tezele conferinței: 8th International Conference on Microelectronics and Computer Science, Chișinău, Moldova, 22-25 octombrie 2014, p. 94-97.

- POSTOLACHE, V. Comparative Study of Persistent Photoconductivity in GaP and GaN Nanostructures. În: 2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Chişinău, Moldova, 18-20 aprilie 2013, p. 301-306.
- IOISHER, A., BADINTER, E., LEPORDA, N., POSTOLACHE, V., MONAICO, E., TIGHINYANU, I. Perspectives of Single Cast Nanowires Technology. În: *German-Moldovan Workshop on Novel Nanomaterials for Electronic, Photonic and Biomedical Applications*, Chisinau, Moldova, 7-8 iulie 2011, p. 45-47.
- BADINTER, E., IOISHER, A., MONAICO, E., POSTOLACHE, V., TIGINYANU, I. Exceptional Integration of Ge Nanowires In Human-hair-like Glass Fibre. În: 3rd International Conference "Telecommunications, Electronics and Informatics" ICTEI 2010, Chisinau, Moldova, 20-23 mai 2010, vol. 1, p. 224-229.
- POSTOLACHE, V., IOISHER, A., MONAICO, E., BADINTER, E., TIGINYANU, I. Filiform nanoarchitechtures consisting of arrays of highly integrated Bi nanowires in glass envelopes. În: *Proceedings of the 6th International Conference on Microelectronics and Computer Science*, Chisinau, Moldova, 1-3 octombrie 2009, p. 186-189.

Brevete de invenție:

 MONAICO, E., TIGHINEANU, I., URSACHI, V., POSTOLACHE, V. Procedeu de obținere a zonelor nanostructurale semiconductoare. Brevet de invenție nr. 3811 F2, B82B 3/00. Nr. depozit A2007 0303. Data depozit 06.11.2007. Publicat 30.09.2009, BOPI nr.1, p. 38.

ADNOTARE

la teza "Proprietățile fizice ale structurilor cvasi uni- și bi-dimensionale semiconductoare și compozite", prezentată de POSTOLACHE Vitalie pentru conferirea gradului de doctor în științe fizice, Chișinău, 2019.

Structura tezei: introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 215 de titluri, 5 anexe, 122 pagini de text de bază, 75 figuri, 6 tabele. Rezultatele prezentate în teză sunt publicate în 15 lucrări științifice și 1 brevet de invenție.

Cuvinte cheie: semiconductori III-V, oxid de zinc, nanomateriale hibride, aerografit, aliaje magnetice, nanostructuri filiforme, fotoconductibilitate remanentă, luminescență, efecte plasmonice, proprietăți magnetice, bistabilitate magnetică.

Domeniul de studiu: nanotehnologii și nanomateriale noi funcționale.

Scopul lucrării constă în explorarea efectelor fotoelectrice și plasmonice în nanostructuri cvasi unidimensionale și bidimensionale precum și în materiale nanoporoase și compozite preparate în baza materialellor III-V și ZnO, a proprietăților magnetice, galvano-magnetice și fotonice ale structurilor filiforme din Ge, și aliaje magentice în izolație de sticlă.

Obiectivele: prepararea structurilor semiconductoare și magnetice filiforme, poroase, sub formă de membrane subțiri și nanomateriale hibride; studiul comparativ al proprietăților fotoelectrice ale acestor structuri cu accent special pe relaxarea fotoconductibilității pentru identificarea mecanismelor fotoconductibilității remanente; elucidarea impactului depunerii filmelor metalice pe straturi semiconductoare nanostructurate asupra intensificării fotoluminescenței prin intermediul efectelor plasmonice; elaborarea tehnicilor de măsurare a proprietăților magnetice ale structurilor filiforme; studiul nanostructurilor filiforme produse prin metoda de întindere și estimarea perspectivelor pentru aplicații.

Noutatea și originalitatea științifică. Au fost identificați parametrii tehnologici care asigură chimbarea dirijată a morfologiei straturilor semiconductoare nanostructurate, membranelor ultrasubțiri, nanofirelor și nanomaterialelor hibride tri-dimensionale. În premieră a fost demonstrată fotoabsorbția de bandă largă în structuri hibride aerografit-ZnO și au fost elucidate cauzele și mecanismele acestui fenomen. Au fost determinate particularitățile relaxării fotoconductibilității de lungă durată și mecanismele fotoconductibilității remanente în nanostructuri semiconductoare în raport cu materialele masive. Au fost identificate mecanismele intensificării fotoluminescenței în straturi semiconductoare nanostructurate la depunerea filmelor conductive. A fost elaborată tehnologia pentru integrarea unui număr record de nanofire de Ge (până la 1 milion) într-o fibră de sticlă și au fost determinate condițiile pentru asigurarea continuității miezului în nanostructurile filiforme. A fost realizat efectul recombinării galvanomagnetice în nanofire de Ge, efectul interacțiunii microfirelor magnetice și efectul de tip Wiegand într-un pachet de microfire.

Problema științifică soluționată constă în identificarea mecanismelor fotoconductibilității remanente în funcție de compoziția și morfologia nanostructurilor semiconductoare, explorarea efectelor plasmonice pentru intensificarea luminescenței și a proprietăților fotonice, magnetice și galvano-magnetice în nanostructuri filiforme.

Importanța teoretică și valoarea aplicativă a lucrării. Au fost determinate mecanismele fotoconductibilității remanente, stingerii optice și efectelor plasmonice în funcție de compoziția și morfologia nanostructurilor semiconductoare. Aceste rezultate pot fi utilizate pentru diminuarea impactului negativ asupra dispozitivelor, îmbunătățirea parametrilor, explorarea efectelor de memorie și creșterea eficienței de emisie. Efectele observate în structuri filiforme pot fi utilizate la dezvoltarea senzorilor și etichetelor magnetice, dispozitivelor fotonice și alte aplicații.

АННОТАЦИЯ

диссертации "Физические свойства одномерных и двумерных полупроводниковых и композитных структур" представленной ПОСТОЛАКЕ Виталием на соискание степени доктора физических наук, Кишинев, 2019 г.

Структура диссертации: введение, 4 главы, общие выводы и рекомендации, 215 библиографических названий, 5 приложений, 122 страниц основного текста, 75 рисунков и 6 таблиц. Результаты, представленные в диссертации, были опубликованы в 15 научных работах и 1 патент.

Ключевые слова: полупроводники A³B⁵, оксид цинка, гибридные наноматериалы, аэрографит, магнитные сплавы, нитевидные наноструктуры, остаточная фотопроводимость, люминесценция, плазмонные эффекты, магнитные свойства, магнитная бистабильность.

Область исследования: нанотехнологии и новые функциональные наноматериалы.

Цель работы заключается в изучении фотоэлектрических и плазмонных эффектов в квазиодномерных и двумерных наноструктурах, а также в нанопористых и композитных материалах изготовленных на основе полупроводников A^3B^5 и ZnO, изучение магнитных, гальвано-магнитных и фотонных свойств нитевидных структур из Ge и магнитых сплавов в стеклянной изоляции.

Задачи: изготовление полупроводниковых и магнитных нитевидных, пористых, мембранных и гибридных наноматериалов; сравнительный анализ их фотоэлектрических свойств с особым акцентом на релаксацию фотопроводимости для выяснения механизмов остаточной фотопроводимости; выявление влияния осаждения металлических пленок на усиление люминесценции посредством плазмонных эффектов; разработка методов измерения магнитных свойств нитевидных структур; изучение нитевидных наноструктур созданных путем вытягивания и оценка перспектив для практических применений.

Научная новизна. Были определены технологические параметры, которые обеспечивают контролируемое изменение морфологии наноструктурированных полупроводниковых слоев, сверхтонких мембран, нанонитей и гибридных трехмерных наноматериалов. Впервые было продемонстрировано широкополосное поглощение в гибридных структурах аэрографит-ZnO и выяснены причины и механизмы этого явления. Были определены особенности долговременной релаксации фотопроводимости и механизмы остаточной фотопроводимости в полупроводниковых наноструктурах по сравнению с объемными материалами. Были выявлены механизмы усиления фотолюминесценции в наноструктурированных полупроводниковых слоях при осаждении тонких проводяших пленок. Была разработана технология интегрирования рекордного числа Ge нанонитей (до одного миллиона) в одно стеклянное волокно и были определены условия обеспечения неразрывности сердечника нитевидных наноструктур. Был обнаружен эффект гальваномагнитной рекомбинации в нанонитях германия, эффект взаимодействия магнитных микропроводов и эффект типа Виганда в пучке микропроводов.

Решённая научная проблема заключается в выяснение механизмов остаточной фотопроводимости в зависимости от состава и морфологии полупроводниковых наноструктур, изучение плазмонных эффектов для усиления люминесценции и фотонных магнитных и гальвано-магнитных свойств нитевидных наноструктур.

Теоретическая значимость и ценность работы. Были определены механизмы остаточной фотопроводимости, оптического гашения и плазмонных эффектов в зависимости от состава и морфологии полупроводниковых наноструктур. Эти результаты могут быть использованы для снижения отрицательного воздействия на приборы, улучшения параметров, проявление эффектов памяти и увеличение эффективности излучения. Обнаруженные эффекты в нитевидных структурах могут быть использованы для разработки магнитных сенсоров и меток, фотонных приборов и других применений.

SUMMARY

of the thesis **"Physical properties of one-and bi-dimensional semiconductor structures and composites"** presented by **POSTOLACHE Vitalie** as a requirement for the degree of Doctor of Physics, Chisinau, 2019.

The structure of the thesis: introduction, 4 chapters, general conclusions and recommendations, bibliography of 215 titles, 5 annexes, 122 pages of basic text, 75 figures and 6 tables. The results presented in the thesis were published in 15 scientific papers and 1 patent.

Keywords: III-V semiconductors, zinc oxide, hybrid nanomaterials, aerographite, magnetic alloys, filiform nanostructures, persistent photoconductivity, luminescence, plasmonic effects, magnetic properties, magnetic bistability.

Field of study: nanotechnology and novel functional nanomaterials.

The aim of the work is to explore photoelectric and plasmonic effects in quasi-onedimensional and two-dimensional nanostructures as well as in nanoporous and composite materials prepared on the basis of III-V materials and ZnO, and to explore magnetic, galvano-magnetic and photonic properties of filiform structures from Ge and alloys in glass isolation.

Objectives: preparation of semiconductor and magnetic filiform, porous, membrane-type and composite materials; comparative study of their photoelectrical properties with a special focus on photoconductivity relaxation for identifying the mechanisms of persistent photoconductivity; elucidation of the impact of thin metal film deposition on nanostructured semiconductor layers upon photoluminescence intensification by means of plasmonic effects; development of techniques for measuring magnetic properties of filiform structures; investigation of filiform nanostructures produced by stretching and estimation of prospects for their application.

Novelty and scientific originality. Technological parameters have been identified which ensure controlled modification of the morphology of semiconductor nanostructured layers, ultrathin membranes, nanowires and hybrid three-dimensional nanomaterials. Broadband photoabsorption has been demonstrated for the first time in hybrid aerographite-ZnO structures; reasons and mechanisms of this phenomenon have been elucidated. Peculiarities of long duration photoconductivity relaxation and the mechanisms of persistent photoconductivity in semiconductor nanostructures have been determined as compared to bulk materials. The mechanisms of photoluminescence intensification have been identified in nanostructured semiconductor layers covered by thin conductive films. Technology for integration of a record number of Ge nanowires (up to 1 mln) in a glass fiber has been developed, and conditions for ensuring the continuity of the filiform nanostructure core have been determined. The effect of galvano-magnetic recombination in Ge nanowires, the effect of magnetic microwire interaction and the Wiegand-type effect in a microwire bunch have been realiazed.

The solved scientific problem is the identification of persistent photoconductivity mechanisms as a function of composition and morphology of semiconductor nanostructures, exploration of plasmonic effects for intensification of luminescence, and photonic, magnetic and galvano-magnetic properties in filiform nanostructures.

Theoretical significance and practical value of the work. The mechanisms of persistent photoconductivity, optical quenching, and plasmonic effects have been determined as a function composition and morphology of semiconductor nanostructures. These results can be employed for diminution of the negative impact upon devices, improving their parameters, exploration of memory effects and increasing the emission efficiency. The observed effects in filiform nanostructures can be employed in magnetic sensors and labels, photonic devices and other applications.

POSTOLACHE VITALIE

PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE STRUCTURILOR CVASI UNI- ȘI BI-DIMENSIONALE SEMICONDUCTOARE ȘI COMPOZITE

134.01 – FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Rezumatul tezei de doctor in științe fizice

Aprobat spre tipar: 26.03.2019 Hârtie. Tipar RISO. Coli de tipar: 2 Formatul hârtiei 60x84 1/16 Tiraj 50 ex. Comanda nr. 37

U.T.M., MD-2004, Chişinău, bd. Ștefan cel Mare și Sfânt, 168. Editura "Tehnica-UTM" MD-2068, Chişinău, str. Studenților, 9/9