

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI

Cu titlu de manuscris
C.Z.U: 621.315.592

POSTOLACHE VITALIE

**PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE STRUCTURILOR CVAZI UNI-
ȘI BI-DIMENSIONALE SEMICONDUCTOARE ȘI COMPOZITE**

134.01 FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Teză de doctor în științe fizice

Conducător științific:

TIGHINEANU Ion,
dr. hab., prof. univ.,
academician

Consultant științific:

URSACHI Veaceslav,
dr. hab., conferențiar
cercetător

Autor:

POSTOLACHE Vitalie

Chișinău, 2019

© Postolache Vitalie, 2019

CUPRINS

ADNOTĂRI	5
LISTA ABREVIERILOR	8
INTRODUCERE	10
1. MECANISMELE FOTOCONDUCTIBILITĂȚII REMANENTE ÎN STRUCTURI SEMICONDUCTOARE, EFECTELE PLASMONICE ȘI PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE STRUCTURILOR FILIFORME ÎMPACHETATE	21
1.1. Mecanisme fotoconductibilității remanente în baza barierelor de potențial microscopice induse de defecte metastabile	21
1.2. Mecanisme fotoconductibilității remanente în baza barierelor de potențial macroscopice induse de neomogenități spațiale	27
1.3. Fotoconductibilitatea remanentă în nanofire semiconductoare	32
1.4. Efecte plasmonice asupra fotoluminescenței în semiconductori	36
1.5. Structuri filiforme împachetate	42
1.6. Concluzii la Capitolul 1	46
2. METODELE TEHNOLOGICE DE PREPARARE A PROBELOR ȘI TEHNICA EXPERIMENTULUI	49
2.1. Obținerea structurilor poroase de InP, GaP și a nanomembranelor de GaN	49
2.2. Obținerea structurilor granulare și nanofirelor de ZnO în bază cristalelor de ZnTe și a nanomaterialelor hibride 3D flexibile aerografite-ZnO	52
2.3. Producerea structurilor filiforme împachetate în microcabluri	53
2.4. Tehnica studiului morfologiei probelor, măsurării fotoconductibilității și luminescenței	55
2.5. Tehnica măsurării proprietăților magnetice	57
2.6. Concluzii la capitolul 2	63
3. PROPRIETĂȚILE FOTOELECTRICE ȘI LUMINESCENȚE ALE NANOSTRUCTURILOR ÎN BAZA MATERIALELOR III-V, ZnO ȘI NANOMATERIALELOR HIBRIDE 3D	64
3.1. Fotoconductibilitatea remanentă și stingerea optică a fotoconductibilității în nanomembrane de GaN	64

3.2. Relaxarea fotoconductibilității de lungă durată și fotoconductibilitatea remanentă în structuri poroase de GaP	66
3.3. Relaxarea fotoconductibilității în fosfură de indiu nanostructurată	72
3.4. Relaxarea fotoconductibilității în structuri granulare și nanofire de ZnO	78
3.5. Luminescența, fotoconductibilitatea și fotodectoare de bandă largă în baza nanomaterialelor hibride 3D flexibile aerografite-ZnO	82
3.6. Efecte plasmonice asupra fotoluminescenței structurilor poroase și granulare de GaP, InP și ZnO	91
3.7. Concluzii la capitolul 3	97
4. CARACTERIZĂRI MORFOLOGICE, ELECTRICE ȘI MAGNETICE ALE STRUCTURILOR FILIFORME DIN MATERIALE SEMICONDUCTOARE ȘI ALIAJE MAGNETICE	99
4.1. Structuri filiforme din materiale semiconductoare	99
4.2. Nanostructuri filiforme cu incluziuni alungite din materiale magnetice	106
4.3. Calculul numeric al proprietăților fotonice a nanostructurilor filiforme și posibile aplicații	114
4.4. Concluzii la capitolul 4	117
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	119
BIBLIOGRAFIE	123
ANEXE	141
Anexa 1. Defecte metastabile de tip dx și ax în materiale semiconductoare II-VI	141
Anexa 2. Fluctuații aleatorii locale de potențial în soluții solide	143
Anexa 3. Rezonanțe plasmonice ale nanoparticulelor metalice	145
Anexa 4. Metode de obținere a structurilor filiforme	149
Anexa 5. Lista publicațiilor la tema tezei	152
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	154
MULȚUMIRI	155
CURRICULUM VITAE	156

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, 2018.

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.

Cuvinte cheie: semiconductori III-V, oxid de zinc, nanomateriale hibride, aerografite, 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 materialelor III-V și ZnO, a proprietăților magnetice, galvano-magnetice și fotonice ale structurilor filiforme din Ge, și aliaje magnetice 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 parametri 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 aerografite-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 microfiredelor 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, 2018 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, опубликованы в 15 научных работах.

Ключевые слова: полупроводники A^3B^5 , 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, гальваномагнитных и фотонных свойств нитевидных структур из Ge и магнитных 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 проводящих 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 гальваномагнитных 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, 2018.

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.

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-one-dimensional 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, galvanomagnetic 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 realized.

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.

LISTA ABREVIERILOR

- 1D – unidimensional
- 2D – bidimensional
- 3D – tridimensional
- AFM – microscopia atomică de forță (Atomic Force Microscopy)
- AG – aerografite (Aerographite)
- CBS – curbura benzilor la suprafață
- CCD – dispozitiv cu sarcină cuplată (Charge-Coupled Device)
- CL – catodoluminescență (Cathodoluminescence)
- CVD – depunerea chimică din faza de vapori (Chemical Vapor Deposition)
- ECD – depunerea electrochimică
- EDX – dispersia energiei razelor X (Energy Dispersive X-ray Analysis)
- FC – fotoconductibilitatea
- FCR – fotoconductibilitatea remanentă
- FL – fotoluminescență (Photoluminescence)
- IR – infraroșu
- ITO – oxid de staniu-indiu (Indium Tin Oxide)
- LED – diodă electroluminescentă (Light Emitting Diode)
- LSS – litografia cu sarcină de suprafață
- MBE – epitaxia din fascicul molecular (Molecular Beam Epitaxy)
- MOCVD – depunerea din faza de vapori prin procedeul chimic organometalic (Metal Organic Vapor Phase Deposition)
- NSF – nanostructură filiformă
- PLD – depunerea cu impulsuri laser (pulsed laser deposition)
- PPS – polaritoni plasmonici de suprafață
- PSL – plasmoni de suprafață localizați
- RFCLD – relaxarea fotoconductibilității de lungă durată
- RGM – efectul recombinării galvano-magnetice
- RPLS – rezonanța plasmonică localizată de suprafață
- RPS – rezonanța plasmonică de suprafață
- RSS – regiuni săracite de sarcină
- SEM – microscopia electronică cu scanare (Scanning Electron Microscopy)
- SO – stingerea optică a FC
- SSCVD – depunerea chimică din faza solidă
- STM – microscopie de scanare cu tunelare

TCO – transparent conductive oxide

TEM – microscopia electronică prin transmisie (Transmission Electron Microscopy)

UV – ultraviolet

VLS – metoda de creștere vapori-lichid-solid (Vapor-Liquid-Solid)

XPS – spectroscopia fotoelectrică cu raze X

XRD – analiza difracției cu raze X

INTRODUCERE

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.

Actualitatea și importanța problemei abordate în lucrare:

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 potențial microscopice induse de defecte metastabile, printre care predomină defectele de tip DX în cristale cu conductibilitate electronică [1-28], sau AX în cristale cu conductibilitatea golurilor [29-35]. În cristale puternic dopate și parțial compensate, precum și în soluții solide nominal nedopate mecanismele fotoconductibilității remanente au fost asociate cu barierele de potențial macroscopice induse de neomogenități spațiale, care conduc la fluctuații aleatorii locale de potențial [36-50]. Deși problema RFCLD și FCR este de o importanță deosebită, dintre materialele nanostructurate această problemă a fost studiată sistematic doar în nanofire [51-70].

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 [71-74]. 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 [74], iar plasmonii de suprafață sunt excitați nu numai în nanostructuri metalice, dar și în straturi nanoporoase de Si [75], sau în nanofire de InP [76]. Plasmonii de suprafață au o implicare și mai largă în alte fenomene optice și, în deosebi, în procesele legate de luminescență [77-104].

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 [77-104], 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 semiconductorii III-V joacă un rol crucial în dezvoltarea dispozitivelor optoelectronice pentru un spectru larg de aplicații [105-108]. Compușii semiconductorii 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 [105,106]. 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 [107,108]. 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 [109-111].

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 limitări la lungimea NSF. Pe de altă parte, era bine elaborată tehnologia producerii microfivelor din diferite materiale, dar nu existau lucrări de producere a NSF prin tehnologia de asamblare a nanofivelor 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 materialelor 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 în 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 fost formulate următoarele obiective:

1. Prepararea nanofivelor 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 aerografite-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 și materiale compozite pentru identificarea mecanismelor fotoconductibilității de lungă durată și fotoconductibilității remanente în funcție de dimensionalitatea, compoziția și 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 aerografite-zno au fost folosite rețele de aerografite sintetizate printr-un proces de depunere chimică din vapori (CVD) cu utilizarea șabloanelor 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 aerografite 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 microfibre cu scopul de reducere în continuare a dimensiunilor transversale ale microfivelor 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 fascicule 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 parametri 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 aerografite-ZnO, care reprezintă și o metodă cost-efectivă de fabricare a tetrapodelor de ZnO cu dimensiuni nano- și micro-metriche, 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 sunt determinate de formarea defectelor legate de impuritatea de carbon la interfața ZnO/aerografite în rezultatul difuziunii carbonului din aerografite 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 preforme, pentru asigurarea continuității miezului în nanostructurile filiforme.
8. Au fost identificate mecanismele și condițiile tehnologice (crearea unui gradient lateral de temperatură în regiunea de cristalizare a miezului nanofirului în timpul întinderii preforme) pentru realizarea efectului recombinării galvano-magnetice (RGM) în nanofire de Ge co-dopate cu In și 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 microfiredelor preparate în baza aliajelor de Fe de diametrul microfiredelor.
10. S-a demonstrat interacțiunea magnetică a câtorva microfiredelor cu valori diferite ale forței coercitive, asamblate în pachete și, în premieră, a fost realizat efectul de tip Wiegand într-un pachet asamblat din microfiredelor 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 materialelor hibride 3D flexibile aerografite-ZnO, constituie o bază fundamentală pentru studiul diferitor fenomene fizice la scară nanometrică. În urma acestui studiu au fost determinate mecanismele relaxării fotoconductibilității de lungă 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 fotodectoare în baza membranelor ultrasubțiri, detectoare de radiație cu bandă largă (cum ar fi dispozitivul elaborat în baza structurii de tip TCO/aerografite-ZnO/SnO₂/Ag).
2. Materialul hibrid flexibil și extensibil elaborat este unul promițător pentru tehnologii optoelectronice și senzore. Structurile microgranulare de ZnO preparate prin tratament termic al monocristalelor de ZnTe pot fi utilizate pentru producerea fotodectoarelor de radiație UV cu timp de reacție de 50 ms.
3. Pachetele de microfibre 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 galvanomagnetice pot fi dezvoltate elemente de senzori de câmp magnetic.
5. Realizarea efectului de tip Wiegand în pachete de microfibre 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:

1. Fotosensibilitatea și relaxarea fotoconductibilității în nanomembrane de InP, nanofire de ZnO și în materialele hibride AG-ZnO este guvernată de stările de suprafață și 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 fotoluminescență, 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 microfibre pot fi asamblate până la 1 milion de nanofibre 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 microfibrului.
5. Într-un pachet asamblat din microfibre 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 depășește de zeci de ori semnalul de la microfibre singulare, iar forța coercitivă medie a structurilor filiforme descrește cu creșterea diametrului microfibrului.
6. Efectul recombinării galvano-magnetice (RGM) în nanofibre de Ge co-dopate cu In și Sb se realizează prin crearea unui gradient lateral de temperatură în regiunea de cristalizare a miezului nanofibrului în timpul întinderii preforme, 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, Chișinău, 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 rezultatelor expuse în literatură referitor la mecanismele fotoconductibilității remanente în structuri semiconductoare, la efectele plasmonice și la proprietățile fizice ale structurilor filiforme împachetate. Dintre mecanismele fotoconductibilității remanente sunt analizate defectele metastabile în cristale masive cu un grad moderat de dopare, inclusiv defectele de tip DX în semiconductori de tip n și AX în semiconductori de tip p , mecanismele în baza barierelor de potențial macroscopice induse de neomogenității spațiale în cristale puternic dopate și parțial compensate, precum și în soluții solide nominal nedopate, mecanismele sunt cauzate de curbura benzilor energetice la suprafață în nanofire semiconductoare. În analiza efectelor plasmonice se pune accent pe influența interacțiunii nanostructurilor metalice cu suprafețele semiconductorilor asupra fotoluminescenței. Cu referință la structurile filiforme împachetate, este efectuată o analiză a metodelor tehnologice utilizate pentru producerea nanostructurilor filiforme (NSF) din diferite materiale, a proprietăților magnetice, electrice, termoelectrice și optice, precum și a diverselor aplicații ale nanofirelor metalice 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 nanomembranelor de GaN și InP, a structurilor granulare și nanofirelor de ZnO, a nanomaterialelor hibride 3D flexibile aerografite-ZnO), precum și tehnica

experimentală pentru studiul morfologiei probelor, fotoconductibilității și luminescenței. Este analizată influența parametrilor tehnologici aplicați la decapare anodică asupra morfologiei straturilor poroase obținute în funcție de parametrii electrofizici ai plachetelor semiconductoare de GaP și InP.

Este descrisă tehnologia de obținere a membranelor ultrasubțiri de GaN cu aplicarea litografiei cu sarcină de suprafață (LSS) și obținerea probelor nanostructurate de ZnO, inclusiv a structurilor microgranulare și a masivelor de nanofire, prin tratament termic al monocristalelor și al nanofirelor de ZnTe. Sunt prezentate rutele tehnologice pentru obținerea nanomaterialelor hibride 3D flexibile aerografite-ZnO.

Sunt descrise și procedurile aplicate pentru producerea structurilor filiforme împachetate în microcabluri, inclusiv o rută tehnologică pentru integrarea a unui număr record de nanofire semiconductoare într-o fibră de sticlă cu diametrul sub 100 μm. Este analizată relația dintre parametrii tehnologici principali pentru a asigura continuitatea miezului în nanostructurile filiforme. Este prezentată structura și principiul de funcționare al instalației experimentale dezvoltate pentru măsurarea proprietăților magnetice ale microfibrele și nanostructurilor filiforme.

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

Sunt analizate rezultatele studiului comparativ al relaxării fotoconductibilității, precum și a legăturii dintre FCR, stingerea optică (SO) a fotoconductibilității și luminescența galbenă în nanomembrane și straturi masive de GaN, efectuat pentru a clarifica natura și mecanismele FCR în nanomembrane de GaN. Acest studiu confirmă ipoteza referitoare la legătura dintre luminescența galbenă și efectul stingerii optice a fotoconductibilității remanente în GaN, ambele fenomene fiind atribuite unor și aceleași defecte punctiforme, legate de vacanțele de galiu. Se trage concluzia că densitatea acestor defecte este mult mai mare în nanomembrane decât în straturi de GaN.

Sunt prezentate și rezultatele studiului relaxării fotoconductibilității de lungă durată și FCR în structuri poroase de GaP și InP cu diferite morfologii, obținute prin decapare anodică a plachetelor monocristaline de GaP și InP cu concentrații diferite a purtătorilor de sarcină. Acest studiu demonstrează că mecanismul fotoconductibilității remanente în structurile nanoporoase de GaP și InP este diferit de cel identificat în GaN. 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. Se arată că fenomenul FCR se observă și în probele masive de GaP, dar natura neomogenităților responsabile de acest fenomen 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 în probele poroase ele sunt induse de porozitate și 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. Este analizată și dependența barierelor de potențial în funcție de dimensiunea porilor. Este efectuată o analiză comparativă a mecanismelor relaxării fotoconductibilității în cristale masive, structuri poroase și membrane ultrasubțiri de InP.

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. Stările de suprafață și efectele de curbură a benzilor energetice guvernează relaxarea fotoconductibilității în masive de nanofire de ZnO, procesele de relaxare fiind puternic influențate de adsorbția-desorbția diferitor specii la suprafața nanofirelor, oxigenul jucând un rol primordial printre aceste specii. Pe de altă parte, mecanismul de relaxare a FC în structuri microgranulare de ZnO este determinat de către defectele din volum, inclusiv a centrelor de captură pentru purtători de sarcină.

Studiul fotoconductibilității în materiale compozite aerografite-ZnO a evidențiat fotoabsorbția de bandă largă în aceste materiale. În rezultatul analizei comparative a fotoconductibilității cu spectrelor de catodoluminescență au fost elucidate cauzele și mecanismele fotoabsorbției de bandă largă.

La finele acestui capitol sunt prezentate rezultatele studiului efectelor plasmonice asupra fotoluminescenței structurilor poroase și granulare de GaP, InP și ZnO, care demonstrează intensificarea anumitor benzi de luminescență prin acoperire cu filme subțiri conductive. 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 respectivelor benzi de luminescență.

Capitolul 4 este destinat caracterizării morfologice, electrice și magnetice ale structurilor filiforme din materiale semiconductoare și aliaje magnetice și discuțiilor asupra posibilităților de aplicații în practică a structurilor dezvoltate. Sunt discutate aspectele morfologice ale nanostructurilor filiforme din Ge și alte aliaje metalice. Analiza morfologiei a arătat că prin repetarea proceselor de tăiere-asamblare-întindere este posibilă atingerea integrării a sutelor de mii, sau chiar a milioane de nanofire cu diametrul în jur de 50 nm încapsulate în sticlă. S-a demonstrat că în condiții tehnologice speciale, poate fi obținută o distribuție 2D cuasi-hexagonală a nanofirelor în pachetul NSF. Pentru măsurători electrice au fost elaborate tehnologii de decapare din ambele capete ale NSF și prepararea contactelor electrice la pachetele de nanofire. Nanofirele produse au fost caracterizate și prin micro-împrăștierea Raman a luminii.

Au fost identificate mecanismele și condițiile tehnologice pentru realizarea efectului

recombinării galvano-magnetice (RGM) în nanofire de Ge co-dopate cu In și Sb. A fost determinată dependența sensibilității elementelor RGM de diametrul miezului și au fost analizate cauzele acestei dependențe.

În acest capitol sunt discutate și particularitățile preparării NSF din materiale magnetice, precum temperatura relativ înaltă de topire a aliajelor magnetice, care conduce la necesitatea de a utiliza sticle cu viscozitate înaltă și temperaturi de înmuiere ridicate pentru izolarea microfiredor inițiale. Ca rezultat, se obțin nanostructuri filiforme cu incluziuni alungite din materiale magnetice, spre deosebire de nanostructurile cu nanofire lungi din materiale semiconductoare.

În continuare sunt prezentate rezultatele studiului dependenței forței coercitive medii (H_c) a microfiredor preparate din aliaj de $Fe_{76}Co_{4.5}Si_7B_{12.5}$ în funcție de parametrii geometrici, care au demonstrat că H_c este puternic influențată de raportul diametrului total al microfiredorului cu izolație de sticlă către diametrul miezului microfiredorului magnetic. 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 odată cu descreșterea lungimii segmentului magnetic.

Un alt fenomen investigat în acest capitol este interacțiunea câtorva microfiredor cu forțe coercitive diferite, atunci când ele sunt asamblate într-un pachet. Trei tipuri de microfiredor au fost utilizate în acest scop: două aliaje în bază de Co și un aliaj în bază de Fe. S-a observat că câmpul de start (valoarea căruia este aproape de forța coercitivă) descrește atunci când două sau trei microfiredor interacționează. A fost investigată și influența tratamentului termic asupra valorii câmpului de start.

Sunt prezentate și rezultatele investigațiilor în pachete asamblate dintr-un număr mare de microfiredor bi-stabile de două tipuri cu forță coercitivă diferită (material magnetic moale și material magnetic dur), precum și pachete de microfiredor cu valori apropiate ale forței coercitive plasate într-un câmp magnetic puternic. În ultimul caz, a fost realizat efectul de tip Wiegand, care constă în combinarea câmpurilor de start ale tuturor microfiredor din pachet cu formarea unui singur impuls de remagnetizare scurt de mare amplitudine.

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.

1. MECANISMELE FOTOCONDUCTIBILITĂȚII REMANENTE ÎN STRUCTURI SEMICONDUCTOARE, EFECTELE PLASMONICE ȘI PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE STRUCTURILOR FILIFORME ÎMPACHETATE

1.1. Mecanismele fotoconductibilității remanente în baza barierelor de potențial microscopice induse de defecte metastabile

Defectele metastabile sunt o clasă de impurități în materiale semiconductoare, care sunt stabile în două configurații diferite ale rețelei cristaline. În unele cazuri, o configurație introduce un nivel energetic cu energia de activare joasă în banda interzisă, iar altă configurație creează un nivel energetic adânc. Atunci când configurațiile diferite ale rețelei corespund stărilor cu sarcină electrică diferită, defectul se numește bistabil. Evident că defectele bistabile pot fi transformate dintr-o configurație în alta prin emisia sau captura unui purtător de sarcină. Unele impurități donoare în semiconductorii III-V sunt bistabile, iar configurația cu nivel energetic adânc al lor este cunoscută ca centre de tipul DX. Centrele DX au fost observate pentru prima dată în $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ cu $x \geq 0.22$ [1,2] și în GaAs sub presiune hidrostatică mai mare decât 20 kbar [3]. Ele sunt caracterizate prin câteva proprietăți fizice neobișnuite, cum ar fi diferența mare între energia de activare termică și optică, secțiuni de captură a purtătorilor foarte mari, precum și fotoconductibilitate remanentă [1,2]. În afară de aceste proprietăți fascinante, centrele DX sunt importante din punct de vedere tehnologic, deoarece proprietățile electrice ale materialelor semiconductoare sunt afectate de stabilitatea relativă a stărilor defectelor cu energia de activare joasă sau înaltă (nivel energetic adânc). De exemplu, acest lucru este esențial la elaborarea structurilor cu heterojoncțiuni [4], cum ar fi laserele pe semiconductori [5], în care se folosesc straturi puternic dopate de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ cu $x > 0.3$, în care starea DX cu nivel energetic adânc a donorului este stabilă.

Centrele DX au fost numite în baza următoarelor observații. În primul rând s-a observat că concentrația defectului adânc este proporțională cu concentrația impurității cu energie de activare joasă. În al doilea rând, comportamentul acestui defect nu poate fi explicat cu teoria masei efective. Deoarece în anul 1977 s-a presupus că un atom de impuritate izolat nu poate fi responsabil de un comportament atât de complicat, s-a sugerat că defectul trebuie să fie compus dintr-un donor D ca parte componentă a unui complex X. Deși actualmente este cunoscut că defectul este de fapt cu o impuritate de substituție izolată, denumirea inițială s-a păstrat.

Primul pas important în explicarea proprietăților acestor defecte a fost făcut în lucrarea [2]. S-a sugerat că comportamentul centrelor DX poate fi explicat în termenii relaxării mari a rețelei.

Pentru a înțelege cum relaxarea mare a rețelei poate descrie proprietățile de deplasare Stokes puternică, secțiune de captură joasă fotoconductibilitate remanentă, trebuie să analizăm diagrama configurațională ilustrată în Figura 1.1. Din figură este clar că centrul DX poate fi caracterizat prin patru parametri energetici: 1) energia de legătură E_0 a centrului în raport cu starea donoare cu energie de activare joasă, 2) energia termică E_c necesară pentru emisia electronului de pe centrul DX către starea cu energie de activare joasă, 3) energia optică E_{opt} necesară pentru emisia electronului de pe starea adâncă către starea cu energie de activare joasă și 4) bariera energetică de captură E_c de pe starea cu energie de activare joasă pe starea adâncă a centrului DX.

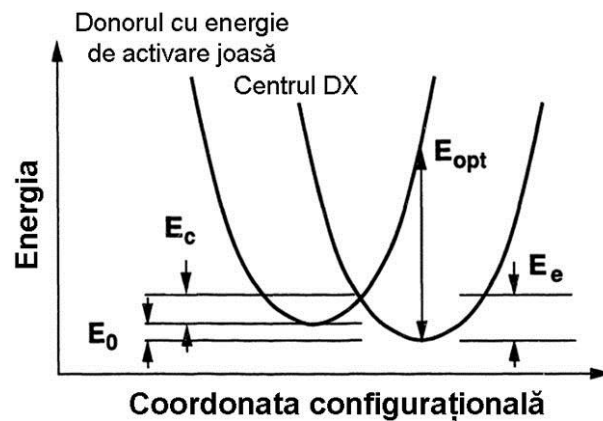


Fig. 1.1. Diagrama configurațională a centrelor DX [2].

Figura 1.1 ilustrează originea diferenței mari dintre energia de ionizare termică și optică a centrului DX, precum și originea conductibilității remanente. Dacă centrul este excitat optic la temperaturi joase, atunci electronii nu au energie suficientă pentru a depăși bariera de captură și întoarcerea în starea adâncă DX. Trebuie de menționat că este imposibil de a excita optic un electron de pe nivelul cu energie de activare joasă către starea adâncă DX. Aceasta ar însemna că parabola centrului DX are o curbură mai mare în regiunea de apropiere cu configurația nerelaxată a donoarei și că energia de ionizare optică este extrem de mare.

Această diagramă poate fi folosită și pentru înțelegerea secțiunii mici de captură a centrului DX. Captura unui electron este acompaniată de relaxarea rețelei. Energia de relaxare a rețelei este $E_{opt} - E_0$, adică diferența de energii dintre starea DX și starea donoare cu energie de activare joasă, atunci când rețeaua este în configurația de echilibru pentru starea DX. Relaxarea este realizată prin emisia de fononi. Deoarece energia este atât de mare (~ 1 eV), aceasta înseamnă că în proces trebuie să fie implicați foarte mulți fononi, ceea ce este puțin probabil.

După cum s-a menționat mai sus, centre DX pot fi formate în GaAs sau prin aliere sau prin supunere acțiunii hidrostatice. Aceasta înseamnă că formarea centrelor DX este legată cu structura

benzii de conducție, deoarece alierea cu AlAs sau aplicarea presiunii hidrostatice au efecte asemănătoare asupra benzii de conducție. Un procent de AlAs este aproximativ echivalent cu aplicarea unei presiuni de 1 kbar. Deoarece nivelul DX este adânc și, deci, trebuie să fie localizat în spațiul real, el este delocalizat în spațiul impulsului. Aceasta înseamnă că derivata nivelului energetic DX în raport cu alierea sau presiunea hidrostatică aplicată trebuie să fie similară cu valoarea medie a benzii de conducție calculată pentru toate valorile în spațiul k. Valoarea medie a benzii de conducție crește mult mai lent decât minimumul benzii de conducție în punctul Γ , care este urmat de către nivelul donor cu energia de activare joasă. Prin urmare, la un oarecare procentaj de aliere, sau o presiune hidrostatică suficientă, nivelul DX devine o forma mai stabilă a donorului decât starea cu energie de activare joasă. Acest comportament este demonstrat în Figura 1.2(a) și 1.2(b), care arată cum nivelul DX și diferite minime ale benzii de conducție variază cu conținutul aliajului sau cu presiunea hidrostatică aplicată în GaAs [6]. Centrul DX devine forma cea mai stabilă a defectului la un procentaj de aliere cu AlAs de 20% sau la o presiune de cca 20 kbar.

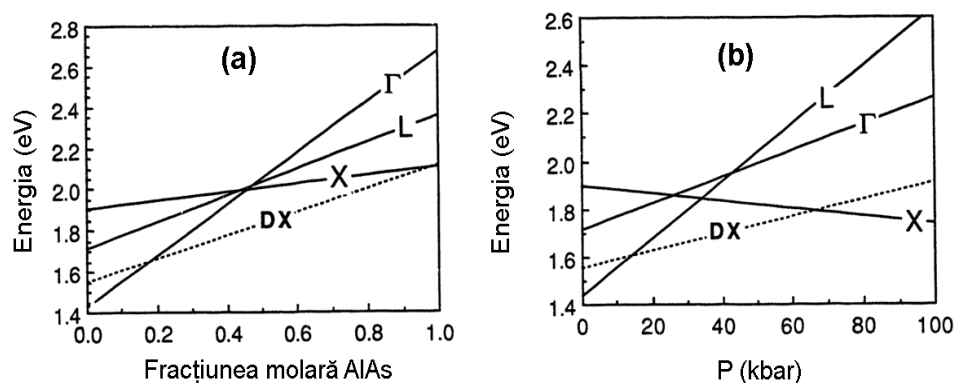


Fig. 1.2. Variația structurii benzii de conducție în GaAs și a energiei nivelului DX în funcție de aliere cu AlAs (a) și presiune hidrostatică aplicată (b) [6].

Cât privește natura microscopică a centrului DX, o primă sugestie vine dintr-un experiment, în care s-a utilizat spectroscopia modurilor de vibrație locale pentru a demonstra că centrul DX este asociat cu o impuritate donoare izolată [7]. În această lucrare spectroscopia a fost utilizată pentru a arăta că într-o probă de GaAs, 90% de Si substituie Ga în subrețeaua respectivă. Proba a fost supusă ulterior acțiunii presiunii hidrostatice pentru a forma centre DX. S-a observat că numărul de centre DX formate este aproximativ egal cu concentrația electronilor liberi datorată donoarelor de Si. Deoarece este puțin probabil că aplicarea presiunii hidrostatice să cauzeze formarea unui defect complex, acest experiment a demonstrat că nivelul adânc este asociat cu o impuritate donoare izolată.

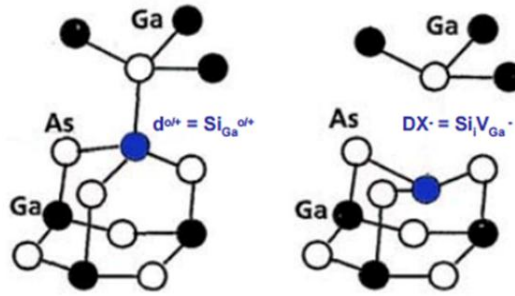


Fig. 1.3. Configurația defectelor în AlGaAs:Si [8].

Mai multe experimente ulterioare au elucidat mai departe structura microscopică a acestui defect în compușii ternari III-V dopați cu elemente din grupa IV (de ex. Si, Ge, Sn) sau VI (de ex. S, Se, Te), în particular în sistemul $Al_xGa_{1-x}As$ (vezi referințele din lucrarea [8]). Un model pentru configurațiile defectului este ilustrat în Figura 1.3 pentru cazul AlGaAs:Si [8]. Într-o configurație atomul de Si este situat în substituție pe locul Ga în stare neionizată ($d^0 \equiv Si_{Ga}^0$) sau ionizată ($d^+ \equiv Si_{Ga}^+$). În altă configurație atomul de Si se mișcă în jos, rupând legătura de sus cu As și creând un atom interstițial de Si combinat cu o vacanță de Ga ($DX^- \equiv Si_i V_{Ga}^-$). Ea are sarcina -1 deoarece, la schimbarea configurației, donorul d^+ captează doi electroni din rețea pentru a pasiva două legături rupte.

Pentru GaAs, configurația de substituție cu energie de activare joasă are energia cea mai joasă și se comportă ca un donor obișnuit. Pentru AlGaAs cu conținut de Al >22% configurația DX^- are cea mai joasă energie, captând electroni și compensând donorii (Figura 1.4). La iluminare un electron poate fi ionizat în banda de conducție cauzând relaxarea „în sus” a atomului de Si în starea lui de substituție încărcată pozitiv, cu energie de ionizare joasă. Fotoconductibilitatea apărută persistă până când atomul de Si relaxează termic înapoi în starea adâncă de interstițiu încărcată negativ.

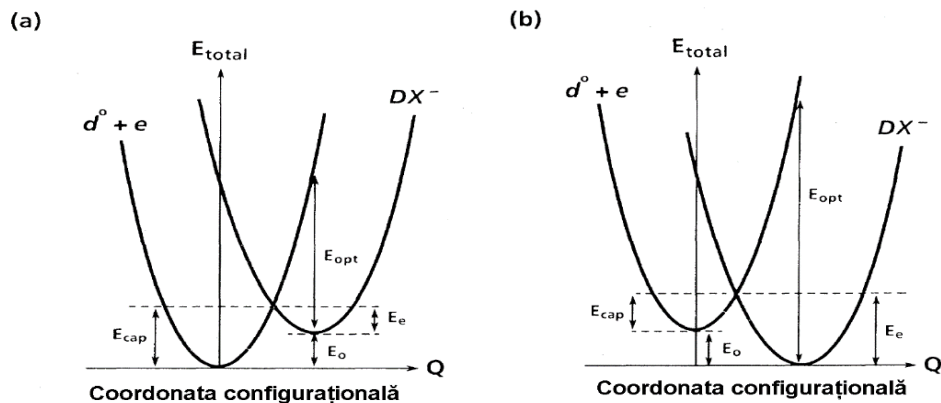


Fig. 1.4. Diagrama configurațională pentru centrele DX în GaAs (a) și $Al_xGa_{1-x}As$ (b) [8].

Configurația defectelor pentru AlGaAs:S este ilustrată în Figura 1.5. Energetica tranzițiilor donorilor din starea cu energie de activare joasă în starea adâncă în sistemul $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ și problema efectului de “pinning” al nivelului Fermi de către centrele DX în GaAs puternic dopat a fost investigată în lucrarea [8] prin intermediul modelelor teoretice simple și calculul *ab initio* self-consistent al energiei pseudopotențiale totale. Au fost determinate deplasările atomice responsabile de formarea centrelor DX în GaAs dopat cu Si și S. S-a demonstrat că formarea defectelor este acompaniată de distorsiuni mari ale rețelei cu ruperea legăturilor. Rezultatele calculelor au indicat că centrele DX sunt puternic localizate și încărcate negativ. Structura atomică a centrelor DX explică deplasarea Stokes puternică între energiile de ionizare termică și optică. Acest studiu a condus la concluzia importantă că centrele DX sunt o trăsătură inevitabilă a dopanților de substituție, iar formarea acestor defecte poate fi suprimată prin introducerea donorilor interstițiali, care au o probabilitate joasă de a suferi transformări structurale similare.

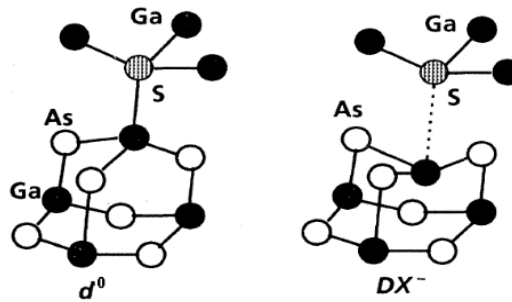


Fig. 1.5. Configurația defectelor în AlGaAs:S [8].

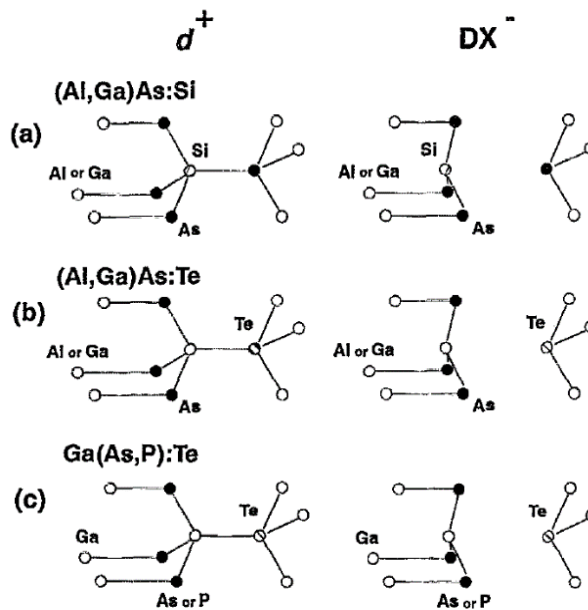


Fig. 1.6. Configurația atomilor pentru defectele DX în starea fundamentală (DX^-) și ionizată (d^+) pentru trei tipuri de centre DX [9].

Diferite configurații au fost propuse pentru centrele DX în (Al,Ga)As și Ga(As,P) în rezultatul unui studiu complex cu spectroscopia nestaționară a nivelelor adânci de rezoluție înaltă cu transformata Laplace (Figura 1.6) [9].

Cât privește sistemul AlGa_xN, calculele teoretice efectuate [10] și studiile experimentale [11,12] au arătat că Si nu dă dovadă de comportament de tip DX în AlGa_xN, iar oxigenul poate crea centre de tip DX, care conduc la fotoconductibilitatea remanentă în Al_xGa_{1-x}N:O în conformitate cu rezultatele calculelor *ab-initio*. Rolul oxigenului în GaN ca donator cu energie de activare joasă și ca stare de tip DX a fost elucidat și prin experimente Raman sub presiune hidrostatică acompaniate de calcule *ab-initio* [13].

Pe de altă parte, unii cercetători sugerează că în Al_xGa_{1-x}N cu $x > 0.5$ poate fi formată o stare localizată a siliciului cu comportament de centru DX și această stare coexistă cu starea de masă efectivă, iar pentru x mai mare decât 0.6 starea localizată a Si devine starea fundamentală a donorului [14]. Proprietățile metastabile a stării localizate a Si conduc la fotoconductibilitatea remanentă. S-a sugerat de asemenea că defectele de tip DX sunt responsabile de fotoconductibilitatea remanentă în heterostructuri Al_xGa_{1-x}N/GaN ($x=0.20$) [15]. Energia de activare (bariera de captură a electronilor), care este necesară pentru reîntoarcerea electronilor fotoexcitați din starea cu energie de activare joasă în starea adâncă de tip DX, s-a dovedit a fi dependentă de substratul utilizat la creșterea heterostructurilor. Studiile ulterioare cu rezonanța electronică de spin în AlN dopat neintenționat cu Si au demonstrat că Si într-adevăr se comportă ca un centru DX, dar cu un nivel energetic de doar 78 meV sub starea d^0 [16]. Prin urmare, este de așteptat ca Si să se comporte ca un dopant cu energie de activare joasă la temperaturi normale de funcționare a dispozitivelor. Investigațiile rezonanței electronice de spin în AlSb dopat cu Se de asemenea au arătat un comportament metastabil al Se similar cu experimentele rezonanței electronice de spin asociate cu centrele de tip DX în alte materiale III-V, în conformitate cu experimentele absorbției optice [17].

Tabelul 1.1. Defecte metastabile de tip DX și AX în materiale semiconductoare.

Materialul/ tipul centrului	Defectul	Ref.	Materialul/ tipul centrului	Defectul	Ref.
AlGaAs/DX	Si _{Ga} , Ge _{Ga} , Sn _{Ga} , S _{As} , Se _{As} , Te _{As}	[1,2,3,4,8,9]	CdTe/DX	Ga _{Cd} , In _{Cd}	[19,35]
GaAsP/DX	Te _{As} , Te _P	[9]	ZnTe/DX	In _{Zn}	[35]
GaAsP/AX	Zn _{Ga}	[34]	ZnCdTe/DX	In _{Cd}	[21]
GaInP/AX	Zn _{In}	[34]	CdMnTe/DX	Ga _{Cd} , In _{Cd}	[22,23, 24,25]

AlGaN/DX	Si _{Ga}	[14]	ZnO/DX	Ho	[26]
AlGaN/DX	O _{Ga} , O _{Al}	[10,11,12]	CuInSe ₂ /DX	Cu _{In}	[28]
GaN/DX	O _{Ga}	[13]	CuGaSe ₂ /DX	Cu _{Ga}	[28]
GaN/AX	Mg _{Ga}	[32]	CdTe/AX	Sb _{Te}	[33]
AlN/DX	Si _{Al}	[16]	ZnSe/AX	As _{Se} , P _{Se}	[29]
AlSb/DX	Se _{Sb}	[17]	ZnO/AX	As/O, Po	[31]

Defecte de tip DX sunt caracteristice nu numai materialelor III-V, dar și altor materiale, de exemplu materialele II-VI [18]. Analiza influenței defectelor metastabile în materiale II-VI asupra fotoconductibilității remanente și absorbției fotoinduse remanente este prezentată în Anexa 1 conform surselor bibliografice [19-35]. Tabelul 1.1 prezintă o sinteză a datelor din literatură cu referință la defectele metastabile de tip DX și AX responsabile pentru fotoconductibilitatea remanentă în materiale semiconductoare.

1.2. Mecanismele fotoconductibilității remanente în baza barierelor de potențial macroscopice induse de neomogenități spațiale

Neomogenitățile în semiconductori conduc la fluctuații de potențial, care pot fi o altă cauză a fotoconductibilității remanente. Printre sursele de neomogenitate se numără compensarea conductibilității, iradierea semiconductoarelor, formarea policristalelor, tensiunile mecanice, curbura benzilor energetice la suprafețe planare, interfețe, joncțiuni, etc. Aceste neomogenități conduc la potențialul neomogenităților $V(r)$. Chestiunea generală este în ce măsură amplitudinea neomogenității Δ este destul de mare pentru a schimba considerabil proprietățile semiconductorului în comparație cu materialul omogen. Distribuția spațială a ionilor impurității în semiconductorii dopați are un caracter aleatoriu. Ca rezultat, densitatea lor locală (determinată cu valoarea medie pe dimensiunile unui domeniu, care depășește distanța medie dintre impurități) are fluctuații spațiale, care induc un potențial electrostatic aleatoriu $V(r)$, care conduce la modulația benzilor de energie în semiconductor. Acest tip de neomogenitate este mai bine cunoscut datorită investigațiilor teoretice din lucrarea de sinteză [36] și monografia [37].

Deoarece media pătratică a fluctuației numărului de impurități într-un volum este proporțională cu rădăcina din numărul lor, amplitudinea fluctuațiilor de potențial în semiconductorii dopați crește cu nivelul de dopare. La un nivel de dopare fix, amplitudinea crește cu gradul de compensare, deoarece ultimul reduce numărul de purtători liberi, care ecranează fluctuațiile concentrației ionilor. Analiza teoretică arată că fluctuațiile de potențial nu au o

importanță mare în semiconductorii slab compensați, dar importanța lor este considerabilă la grade înalte de compensare. Dacă notăm raportul concentrației impurității care compensează (de tip acceptor în semiconductori de tip n) către concentrația impurității majoritare (donoare) ca $K = N_A/N_D$, avem pentru $K \approx 1$ [37]:

$$\Delta \sim \frac{e^2 N^{1/3}}{k(1-K)^{1/3}}, \quad (1.1)$$

unde k este constanta dielectrică și $N = N_D + N_A$ este concentrația totală a impurităților. În cazul compensării puternice avem $N \sim N_D \approx N_A$. Estimările arată că pentru $k \sim 10$, $N \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $K = 0.99$, Δ este aproximativ egală cu 0.07 eV și depășește considerabil energia termică a purtătorilor. Monografia [37] conține nu numai calculul amplitudinii potențialului aleatoriu $V(r)$, dar și analiza asimptoticii distribuției $F(V)$, care este esențial asimetrică, ceea ce înseamnă că proprietățile minimelor și maximelor $V(r)$ diferă considerabil. Această diferență este similară după natură cu diferența dintre straturile de suprafață de sărăcire și de acumulare și este asociată cu caracterul diferit al ecranării electronice. Regiunea din apropierea maximumului $V(r)$ este ecranată de către electronii de ieșire. Sarcina de ecranare este determinată de diferența dintre concentrațiile locale ale donatorilor și acceptorilor. Ca rezultat, asimptotica $F(V)$ are forma [37]:

$$F(V) \cong F(0) \exp \left\{ -\frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{V}{\Delta} \right)^{3/2} \right\}. \quad (1.2)$$

Minimele sunt ecranate de către electronii adiționali mult mai efectiv, deoarece concentrația acestor electroni poate fi foarte mare și limitată doar de principiul Pauli. Așa dar, potențialul minimelor adânci situate sub nivelul Fermi ζ este tăiat brusc (vezi Figura 1.7) și funcția de distribuție în aceste regiuni cade mai abrupt [37]:

$$F(V) \cong F(0) \exp \left\{ -\lambda \left(\frac{\zeta - V}{\delta} \right)^{9/4} \right\} \quad (V < \zeta), \quad (1.3)$$

unde

$$\delta = \frac{1}{2} \left(\frac{e^4 \hbar^2}{k^2 m} \right)^{1/3} N^{4/9} \ll \Delta, \quad (1.4)$$

m este masa efectivă a electronului și λ este un factor numeric.

Un alt parametru important al potențialului neomogenităților, în afară de amplitudinea Δ și funcția de distribuție $F(V)$, este extinderea spațială caracteristică a neomogenităților L , care într-un semiconductor puternic compensat poate fi definită ca [37]:

$$L \sim N^{-1/3} (1-K)^{-2/3}. \quad (1.5)$$

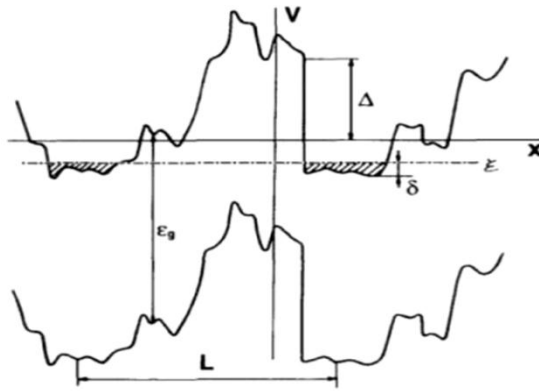


Fig. 1.7. Diagrama benzilor energetice a unui semiconductor compensat; axa x coincide cu marginea benzii de conducție în absența neomogenității, linia punctată arată nivelul Fermi. Acumulările de electronilor în minimele de potențial sunt hașurate [37].

Formulele (1.1) - (1.4) au fost obținute în ipoteza gazului electronic degenerat, care este valabilă pentru $kT \ll \delta$. Însă pentru cazul $\delta \ll kT \ll \Delta$ proprietățile potențialului neomogenității se schimbă. În sfârșit, pentru $kT > \Delta$ influența neomogenității este esențială și semiconductorul poate fi tratat ca unul neomogen.

Trebuie de menționat că semiconductorii puternic compensați nu sunt produși neapărat intenționat folosind o dozare precisă a impurităților. Ei pot apărea sporadic datorită așa numitului efect de auto-compensare, care se manifestă, de exemplu, în mulți semiconductorii II-VI.

Din formula (1.1) se vede că putem produce neomogenități cu o amplitudine mare prin ridicarea gradului de compensare. Însă, în semiconductorii cu banda interzisă destul de largă, în care interacțiunea ionilor nu este ecranată de către purtătorii liberi, corelațiile restricționează amplitudinea fluctuațiilor la orice grad de compensare până la valoare [37]:

$$\Delta \cong \left(\frac{32\pi e^6 N k T_0}{k^3} \right)^{1/4}, \quad (1.6)$$

unde T_0 este temperatura de înghețare a difuziei impurităților. Amplitudinea neomogenităților nu poate depăși valoarea benzii interzise E_g . Fluctuațiile mai mari sunt ecranate efectiv de către electronii și golurile acumulate în minimele și maximele de potențial, respectiv.

Pentru semiconductorii neomogeni cu bariere de potențial macroscopice sunt caracteristice următoarele particularități: (i) fotoconductibilitatea depinde sublinear de intensitatea iluminării și pentru majoritatea tipurilor de neomogenități este mai puternică decât în materiale omogene; (ii) iluminarea probei și alte deviații de la echilibru termic pot conduce la relaxarea foarte lentă, ne-exponențială a conductibilității, ceea ce poate afecta puternic curbele experimentale ale dependenței de temperatură a conductibilității; (iii) timpul caracteristic de relaxare poate depăși în

unele momente timpul experimentului, ceea ce se manifestă ca conductibilitate remanentă, iar dependența de temperatură a conductibilității remanente are formă de histerezis datorită efectelor de stingere termică; (iv) spectrul de luminescență reprezintă o bandă destul de largă cu lărgimea determinată de către amplitudinea neomogenității; (v) neomogenitățile în regiunea de sarcină spațială a diodelor cauzează curenți reversivi excesivi și schimbarea caracteristicilor curent-tensiune în regiunea de prag.

Fluctuațiile aleatorii locale de potențial pot fi cauzate și de către fluctuații compoziționale în soluții solide nominal nedopate, o analiză a căroră este prezentată în Anexa 2 conform referințelor bibliografice [38-42].

Un mecanism al relaxării de lungă durată a conductibilității și fotoconductibilității remanente bazat pe separarea spațială a electronilor și golurilor fotogenerate de către barierele macroscopice de potențial în straturi subțiri de GaAs și în heterostructuri $Al_xGa_{1-x}As$ -GaAs a fost dezvoltat în lucrările [43,44]. Acest model a fost ulterior extins pentru cazul formării clusterelor de defecte [45]. Clusterelor de defecte reprezintă niște neomogenități locale, în care densitatea defectelor sau impurităților este mult mai mare decât densitatea de dopare în alte regiuni ale materialului. Clusterelor de defecte pot fi formate prin câteva procese în materiale, de exemplu, prin disoluția microincluziunilor de impurități în procesul de creștere a cristalului, iradierea cu particule, etc. Nivelele capcană adânci în cluster devin încărcate electric prin captarea electronilor din materialul înconjurător. În așa mod, în jurul clusterului se formează o sarcină de sărăcire de polaritate opusă și, în consecință, se creează un potențial local sferic. Această barieră de potențial sferică la clusterul de defecte separă spațial perechile electron-gol fotogenerate, recombinarea lor este împiedicată și apare fotoconductibilitate remanentă. Cinetica de creștere și de relaxare a fotoconductibilității, indusă de cluster de defecte, este determinată de geometria clusterelor. În lucrarea [46] au fost utilizate probe de GaP dopate cu sulf pentru studiul relaxării fotoconductibilității și s-a demonstrat valabilitatea modelului bazat pe cluster de defecte pentru acest material. S-a observat că iradierea probelor cu particule α generează cluster de defecte și amplifică efectul fotoconductibilității remanente.

Barierele macroscopice de potențial pot avea ca origine și modulațiile structurii benzilor de conducție/valență cauzate de neomogenitatea tensiunilor mecanice la interfața filmelor subțiri cu substratul, după cum s-a observat în straturi subțiri de GaN crescute pe substraturi de Al_2O_3 [47]. Prezența unor astfel de bariere pot conduce la fotoconductibilitate remanentă chiar și la temperaturi mai înalte decât temperatura camerei.

Materialele poroase de asemenea pot fi considerate ca medii neomogene compuse din două constituente (faza solidă și aerul din interiorul porilor), care conduc la formarea barierelor

macroscopice de potențial și a fluctuațiilor aleatorii locale de potențial, care pot cauza fenomene de relaxare de lungă durată a fotoconductibilității și fotoconductibilitate remanentă. Studiul proprietăților fotoelectrice efectuat în structuri poroase de GaP au demonstrat că aceste proprietăți sunt determinate de bariere spațiale de potențial induse de porozitate [48].

S-a arătat că tabloul reliefului potențialului este determinat de către morfologia și gradul de porozitate al materialului, ceea ce deschide noi posibilități de elaborare a comutatoarelor optoelectronice și a dispozitivelor de memorie.

Tabelul 1.2 prezintă o sinteză a datelor din literatură cu referință la mecanismele fotoconductibilității remanente în baza barierelor de potențial macroscopice induse de neomogenității spațiale.

Tabelul 1.2. Mecanismele fotoconductibilității remanente în baza barierelor de potențial macroscopice induse de neomogenității spațiale.

Mecanismul fotoconductibilității remanente	Materialul în care a fost observat	Referințe
Fluctuații aleatorii locale de potențial cauzate de neomogenitatea dopării	Semiconductori dopați cu un grad înalt de compensare a conductibilității	[36,37]
Fluctuații aleatorii locale de potențial cauzate de iradiere	Semiconductori supuși iradierii cu particule	[37,49,50]
Fluctuații aleatorii locale de potențial în policristale	Materiale policristaline	[37]
Fluctuații aleatorii locale de potențial cauzate de neomogenități compoziționale	Soluții solide nominal nedopate în baza materialelor II-VI, așa ca ZnCdSe sau ZnCdTe	[38,39,40,41,42]
Fluctuații aleatorii locale de potențial cauzate de porozitate	Structuri poroase de GaP	[48]
Bariere macroscopice de potențial generate de curbura benzilor energetice	Structuri stratificate și heterojoncțiuni GaAs-Al _x Ga _{1-x} As	[43,44]
Bariere macroscopice de potențial generate de clustere de defecte	GaP:S	[45,46]
Bariere macroscopice de potențial generate de neomogenitatea tensiunilor mecanice	n-GaAs	[47]

1.3. Fotoconductibilitatea remanentă în nanofire semiconductoare

Datorită raportului enorm suprafață/volum în nanofire semiconductoare, fotoconductibilitatea remanentă este determinată de localizarea purtătorilor de sarcină indusă de suprafață, dar contribuția defectelor metastabile nu poate fi neglijată. Pentru a diferenția aceste două mecanisme s-a propus studiul dependenței câștigului fotoconductiv Γ de intensitatea excitării [51,52].

Câștigului fotoconductiv se definește ca [53]:

$$\Gamma = \frac{E \times \Delta i}{e \times \eta \times P}, \quad (1.7)$$

unde E este energia fotonului, e este sarcina electronului, η este eficiența de absorbție a fotonului ($\eta = (1 - R_o)(1 - e^{-\alpha d})$, R_o este reflectivitatea optică, α este coeficientul de absorbție, Δi este fotocurentul, iar P este puterea efectivă absorbită calculată ca $P = I \cdot d \cdot l$, unde I este intensitatea luminii incidente, d este diametrul nanofirului, iar l este lungimea nanofirului pe aria excitată.

Pentru materiale tri-dimensionale, în condițiile excitării slabe, (de regulă la densități de excitare $I < 40 \text{ W/cm}^2$) majoritatea golurilor excesive într-un semiconductor de tip n sunt captate de către nivelele capcană și câștigul optic este determinat de către capcanele de goluri, el fiind independent de intensitatea luminii, $\Gamma = \text{const}$. La intensități de excitare supercritice capcanele de goluri sunt umplute și are loc recombinarea intrinsecă, pentru care $\Gamma \sim I^k$, unde $k = 0.5$. Pe de altă parte, acest coeficient este $\sim 0.8 - 0.9$ în cazul mecanismului fotoconductibilității remanente cauzat de curbura benzilor energetice la suprafață (CBS). Prin analiza dependenței Γ de I s-a demonstrat că mecanismul FCR în nanofire de GaN este cauzat de CBS [54], iar durata lungă de viață a purtătorilor fotoexcitați este determinată de raportul foarte mare suprafață/volum în nanofire.

La iluminare cu lumină UV, perechile electron-gol generate suprimă curbura benzilor energetice la suprafață în nanofire. Pe de altă parte, după încetarea iluminării, CBS este restabilită până la valoarea de echilibru termic și perechile electron-gol sunt separate de către CBS, ceea ce conduce la creșterea timpului de viață de recombinare. Deoarece CBS este suprimată în timpul iluminării, măsurarea timpului de descreștere a fotoconductibilității τ_d este mai adecvat pentru investigarea FCR decât timpul de creștere τ_{cr} .

Timpul τ_d evaluat pentru un nanofir de GaN cu diametrul de 65 nm s-a dovedit a fi $\tau_d > 13000$ s, iar pentru un nanofir cu diametrul de 20 nm este $\tau_d < 800$ s [54]. Dependența puternică a τ_d de dimensiunile firului poate fi explicată prin diagrama benzilor energetice ilustrată în Figura 1.8. Pentru nanofire cu diametrul mai mare decât d_{crit} există o regiune de neutralitate în interiorul

nanofirului și o curbură mai puternică a benzilor. Atunci când diametrul devine mai mic decât d_{crt} , regiunea de neutralitate dispare și bariera responsabilă de CBS descrește, cauzând o descreștere considerabilă a timpului de viață a purtătorilor. Acest fapt explică descreșterea de mai mult de 10-ori a valorii τ_d , atunci când diametrul nanofirului devine mai mic decât d_{crt} . Studiul efectual în nanofire de GaN a demonstrat că transportul electric și FCR sunt dominate de efectele de suprafață, datorită curburii benzilor energetice și formarea regiunilor sărăcite de sarcină (RSS).

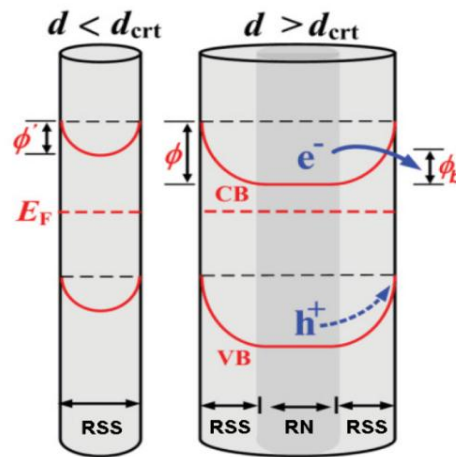


Fig. 1.8. Diagrama schematică a benzilor energetice în nanofire de GaN cu diametre diferite, unde E_F este nivelul Fermi, CB este banda de conducție, VB este banda de valență, e^- este sarcina electronului și h^+ este sarcina golului, NR este regiunea de neutralitate și RSS este regiunea sărăcită de sarcină la suprafața nanofirului [54].

Mecanismele legate de CBS sunt de asemenea responsabile în nanofirele din oxizi ai metalelor, în particular de ZnO. Însă, în acest caz, efectele de curbură a benzilor energetice sunt puternic influențate de adsorbția-desorbția oxigenului la suprafața nanofirului. Este cunoscut faptul că chemisorbția oxigenului joacă un rol central în fotosensibilitatea materialului masiv și a filmelor subțiri de ZnO [55,56]. Un mecanism similar este aplicabil și pentru nanofire de ZnO [57-60]. La întuneric, moleculele de oxigen sunt adsorbite pe suprafața nanofirului ca ioni încărcăți negativ prin captarea electronilor liberi din volumul n-ZnO, creând în acest mod un strat sărăcit de sarcină cu conductibilitate joasă la suprafața nanofirului:



La iluminare cu lumină UV golurile fotogenerate migrează spre suprafață și descarcă ionii de oxigen adsorbiți prin recombinarea electronilor de suprafață cu golurile:



Totodată, electronii fotogenerați măresc simțitor conductibilitatea nanofirului.

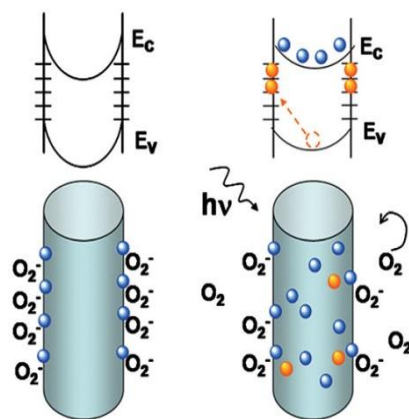


Fig. 1.9. Mecanismul de captare și fotoconductibilitate în nanofire de ZnO. Diagrama benzilor energetice la întuneric, care arată CBS și stările capcană de suprafață. Moleculele de oxigen sunt adsorbite la suprafață și captează electronii liberi din volumul semiconductorului de tip n, formând un strat sărăcit de sarcină cu conductibilitate joasă la suprafață. La iluminare golurile fotogenerate migrează spre suprafață și sunt captate [61].

Figura 1.9 arată schematic mecanismul de fotoconductibilitate în prezența unei densități mari a stărilor capcane de goluri la suprafața nanofirului. La iluminare cu energia fotonilor mai mare decât banda interzisă a semiconductorului (E_g) sunt fotogenerate perechi electron-gol, iar golurile sunt captate la suprafață lăsând electronii liberi, care conduc la creșterea conductibilității la aplicarea unui câmp electric. Acești electroni sau sunt colectați la anod, sau recombină cu golurile atunci când moleculele de oxigen sunt re-adsorbite și ionizate la suprafața nanofirului. Acest mecanism de captare a golurilor prin adsorbția și desorbția oxigenului în nanofire de ZnO mărește densitatea stărilor capcană inerentă de obicei nanofirelor, datorită legăturilor rupte la suprafață și în acest mod conduce la creșterea fotorăspunsului. Fotodetectori cu câștig fotoconductiv de tocmai $\Gamma \sim 10^8$ au fost demonstrați în baza nanofirelor de ZnO datorită prezenței stărilor capcană de goluri asociate cu oxigenul la suprafața nanofirului, care împiedică recombinarea purtătorilor de sarcină și lungesc timpul de viață al purtătorilor fotogenerați [59,60]. Efectul pronunțat al fotochimiei oxigenului asupra fotoconductibilității nanofirelor de ZnO are potențiale aplicații în senzori de gaze. În particular, un senzor de oxigen a fost demonstrat în baza unui tranzistor fabricat în baza unui nanofir de ZnO [61].

Conform datelor din literatură, presiunea hidrogenului în mediul ambiant al nanofirului de ZnO afectează considerabil fotoconductibilitatea, la variația concentrației oxigenului lărgimea regiunii sărăcite de sarcină cauzată de chemisorbția oxigenului variază, creând un canal care se lărgiște sau se contractă [62].

În lucrarea [63] a fost investigată fotoconductibilitatea unui nanofir de ZnO în funcție de

atmosfera ambiantă efectuând o comparație dintre presiunea redusă, gaze inerte și aer. S-a observat că prezența unui gaz inert (nitrogen sau argon), precum și la presiune redusă, fotocurentul persistă pentru durate lungi de timp după excitare UV. La introducerea oxigenului după excitare în atmosferă de gaz inert sau la presiuni reduse fotocurentul inițial descrește rapid, dar ulterior dă totuși dovadă de fotoconductibilitate remanentă (Figura 1.10).

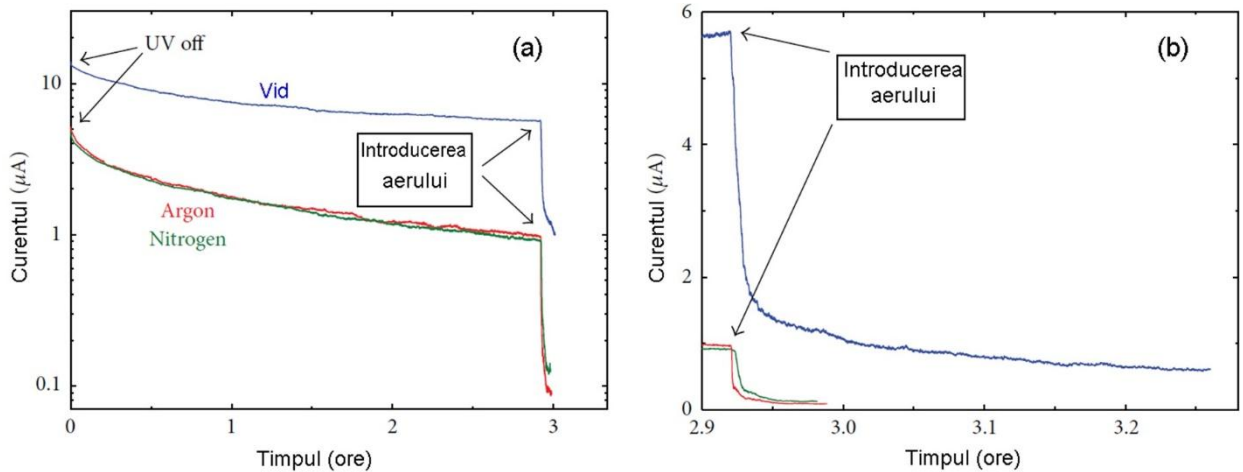


Fig. 1.10. Relaxarea fotocurentului într-un nanofir de GaN după încetarea excitării UV în vid și în atmosfere de gaze inerte. Curbele din (b) sunt o prezentare mărită a celor din (a), atunci când aerul este introdus în camera de măsurare [63].

Se presupune că oxigenul este adsorbit la suprafața ZnO, captând electroni din banda de conducție. Acesta este procesul principal, care conduce la scăderea inițială a fotocurentului. Ulterior, acumularea sarcinii negative la suprafață determină creșterea CBS, ceea ce împiedică captura de mai departe a electronilor din banda de conducție. În rezultat, fotoconductibilitatea nanofirelor tinde spre starea de remanență și revine la valoarea originală a conductibilității în întuneric doar după mai multe ore. Aceste rezultate au confirmat atribuția fotoconductibilității remanente către proprietățile suprafeței nanofirelor. S-a argumentat că dependența puternică a efectului de prezența atmosferei de oxigen exclude contribuția defectelor din volum în fotoconductibilitatea remanentă.

Pe de altă parte, unii autori nu exclud implicarea defectelor din volum în fotoconductibilitatea remanentă a nanofirelor de ZnO [62,64]. Bao și coautorii au sugerat că fotoconductibilitatea de exces în vid, în raport cu fotoconductibilitatea în atmosferă de oxigen, se explică prin desorbția în condiții de evacuare a oxigenului adsorbit la suprafața nanofirului, urmată de desorbția mai lentă a oxigenului din rețeaua cristalină, care conduce la formarea unei suprafețe îmbogățite cu Zn cu o conductibilitate mai mare [64]. Balanța adsorbție-desorbție a oxigenului

este restabilită atunci când suprafața ZnO este din nou expusă aerului, ceea ce conduce la scăderea fotoconductibilității. Desigur, este greu de imaginat că cu participarea doar a golurilor fotogenerate este posibil de a descompune rețeaua cristalină la suprafața ZnO. Pentru a explica aceste procese s-a propus ideea de fotocataliză [64]. Studiile anterioare cu spectroscopia Auger au demonstrat că desorbția oxigenului de la suprafața ZnO se produce sub formă de CO₂, sugerând că hidrocarburile prezente pe suprafețele corpurilor solide acționează împreună cu energia fotonilor incidenți pentru a elibera oxigenul din rețeaua cristalină ZnO, într-un proces, care poate fi inversat prin expunerea la oxigenul gazos în întineric. Reducerea carbotermală a oxizilor este de obicei utilizată pentru descompunerea oxizilor la temperaturi mai joase decât temperatura de descompunere a lor [65], de exemplu în procesul de creștere a nanofirelor de ZnO. Luând în considerare aceste procese, s-a sugerat că atunci când carbonul este prezent pe suprafață are loc o reacție „carbo-optică” responsabilă de desorbția lentă a oxigenului sub acțiunea radiației UV în vid [64]. Descompunerea oxidului de zinc la iluminare cu lumină albă și formarea suprafeței săracite de oxigen a fost recent demonstrată printr-un studiu cu spectroscopia fotoelectrică cu raze X (XPS) [66].

Adsorbția și desorbția oxigenului a fost observată și în filme nanogranulare de ZnO obținute prin metoda magnetron [67], precum și în nanocenturi de SnO₂ [68], iar difuzia oxigenului prin interfețele granulelor s-a dovedit a fi responsabilă pentru fotoconductibilitatea remanentă în filme granulare de CdS [69].

În literatura care ține de știința materialelor, inginerie și dispozitive, descrierea relaxării fotoconductibilității în timp pentru a realiza o comparație dintre materiale, parametrii de creștere și sisteme este efectuată în baza funcției exponentei întinse (1.6), care nu are un suport fizic. Recent, utilizând tehnica de monitorizare în timp a curburii benzilor energetice, a fost propus un nou model fenomenologic pentru descrierea relaxării fotocurentului în dispozitive fotodectoare în baza oxidului de zinc [70]. A fost prezentată o ecuație complexă bazată pe tranzițiile termionice a purtătorilor de sarcină către și de la suprafață.

1.4. Efecte plasmonice asupra fotoluminescenței în semiconductori

Rezonanțele plasmonice ale nanoparticulelor metalice și domeniile de aplicații ale efectelor plasmonice sunt descrise în Anexa 3, conform referințelor bibliografice [77-88]. Unul dintre efectele plasmonice constă în creșterea intensității luminescenței în materiale semiconductoare și în dispozitive emițătoare de lumină. În baza teoriei electrodinamice a fost investigată modificarea vitezei de relaxare radiativă și non-radiativă a unui emiter optic în proximitatea unei nanosfere metalice [89]. S-a arătat că diametrul optimal al nanosferei pentru creșterea eficienței cuantice a luminescenței, asociate cu cuplarea rezonanță la modurile plasmonice este în diapazonul 30 - 110

nm, în funcție de proprietățile materialelor. Diametrul optimal este un compromis între (1) cuplarea emiter-plasmon, care este cea mai efectivă pentru sfere mici, și (2) cuplarea externă a plasmonilor în radiație, care este mai eficientă pentru sfere mari.

Tehnica de cuplare a plasmonilor de suprafață a fost utilizată pentru creșterea emisiei luminii de la nanocristale semiconductoare cu pelicule metalice depuse [90]. S-a demonstrat că cuplarea plasmonilor de suprafață poate ridica eficiența cuantică internă a emisiei de la nanocristale de CdSe independent de eficiența inițială. S-a obținut o creștere de 70 de ori a emisiei de la nanocristale de Si în SiO₂ și o valoare al eficienței cuantice interne de 38%, care este mai mare decât valoarea înregistrată în materiale cu banda interzisă directă. Pentru nanocristale de CdSe s-a realizat creșterea intensității luminescenței la 630 nm cu filme de Au, iar pentru nanocristale de Si în SiO₂ - creșterea luminescenței la 600 nm cu filme de Al și creșterea luminescenței la 750 nm cu filme de Au.

În lucrarea [91] a fost realizată o trecere în revistă a mecanismelor de cuplare a energiei dintre fotonii emiși în diode emițătoare de lumină și rezonanțele plasmonilor de suprafață localizați în nanoparticule metalice fabricate prin metode nanotehnologice pentru creșterea eficienței dispozitivelor. În lucrare sunt discutate perspectivele de înlocuire a dispozitivelor fluorescente/incandescente și aplicațiile în ecrane plate și alte dispozitive optoelectronice din punct de vedere al designului nanostructurilor metalice și a tehnologiilor de producere. Pentru creșterea eficienței cuantice interne este necesar ca frecvența de rezonanță a polaritonilor plasmonici de suprafață PPS să se suprapună peste frecvența luminii de emisie (efectul Purcell). Pentru a realiza acest lucru trebuie să existe posibilitate de ajustare a frecvenței PPS, dar frecvența PPS nu este ușor de ajustat în filme metalice. Vectorul de undă al PPS (k_{PS}) de-a lungul direcției x (paralele la interfață) poate fi descris cu următoarea ecuație, atunci când permitivitatea relativă a metalului este $\varepsilon_1 = \varepsilon'_1 + \varepsilon''_1 i$, iar cea a materialului este ε_2 [92].

$$k_{PS} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon'_1 \varepsilon_2}{\varepsilon'_1 + \varepsilon_2}} + \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon'_1 \varepsilon_2}{\varepsilon'_1 + \varepsilon_2} \right)^{3/2} \frac{\varepsilon''_1}{2\varepsilon_1^2} i, \quad (1.10)$$

unde ω și c sunt frecvența PPS și viteza luminii în vid. Primul termen din această ecuație prezintă relația de dispersie a PPS. Figura 1.11(a) arată relația tipică de dispersie a PPS la interfața Al/GaN, Ag/GaN, și Au/GaN. De regulă valorile k_{PS} sunt mult mai mari decât vectorul de undă al luminii în medii dielectrice, deoarece $\varepsilon'_1 < 0$ la lungimi de undă a lumii vizibile. Figura 1.11(b) arată lungimea de propagare (Lx) a PPS la interfața Al/GaN, Ag/GaN, și Au/GaN calculată conform ecuației (1.10). Această figură sugerează că PPS se pot propaga până la câteva zeci sau sute de micrometri.

Vectorul de undă PPS (k_{zj}) în direcția z (perpendiculară pe interfață) în metal ($j = 1$), sau în dielectric ($j = 2$), se exprimă prin relația [92]:

$$k_{zj} = \sqrt{\varepsilon_j \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - k_{PS}^2} \quad (1.11)$$

k_{zj} trebuie să fie un număr imaginar deoarece k_{PS} este mai mare decât linia luminii. Aceasta sugerează că PPS nu se pot propaga în direcția k , dar degradează exponențial. Figura 1.11(b) arată de asemenea adâncimea de penetrare (d_z) a PPS în GaN la fiecare interfață, calculată conform ecuației (1.11). Valoarea d_z depinde puternic de lungimea de undă, dar totdeauna este mult mai scurtă decât 1 μm . Aceasta înseamnă că câmpurile electromagnetice a PPS sunt puternic localizate la interfață și formează câmpuri gigantice la interfață. Această amplificare imensă este una dintre cele mai importante caracteristici ale PPS. Mai mult decât atât, PPS pot fi localizați în spații unidimensionale folosind nanofire metalice.

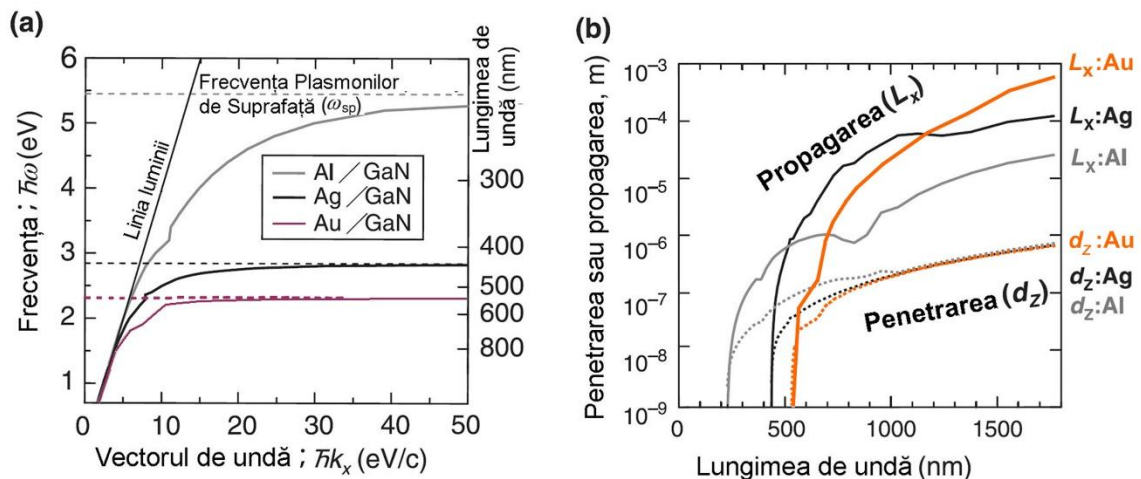


Fig. 1.11. (a) Diagrama de dispersie a PPS la interfața Al/GaN, Ag/GaN, și Au/GaN. (b) Adâncimea de penetrare și distanța de propagare a PPS la interfața Al/GaN, Ag/GaN, și Au/GaN, calculate conform formulelor (1.11) și (1.12) [92].

Pe de altă parte, plasmonii de suprafață localizați (PSL) sunt localizați în spații zero-dimensionale folosind nanoparticule metalice. PSL oferă mai multe avantaje de ajustare. Prin urmare, proprietățile optice care rezultă din PSL pot fi ușor variate prin variația tipului, dimensiunilor, geometriei, densității și inter-distanța dintre nanoparticulele metalice din film. Importanța suprapunerii dintre RPLS și energia de emisie a fotonilor este ilustrată prin unele exemple din Tabelul 1.3, referințele pot fi găsite în lucrarea [91].

Efectul variației distanței dintre regiunea de emisie și nanoparticula metalică asupra creșterii eficienței dispozitivului a arătat importanța câmpurilor locale puternice. Cuplajul și eficiența

dispare la creșterea distanței mai sus de un oarecare prag, iar distanța nu poate fi nici prea mare nici prea mică. Dacă este prea mică, atunci predomină stingerea non-radiativă și majoritatea energiei este disipată. Din contra, dacă distanța este prea mare, efectul de cuplaj dispare, deoarece numai perechile electron-gol din apropierea nanoparticulei metalice se pot cupla efectiv pentru creșterea eficienței cuantice interne.

Tabelul 1.3. Sumarul reprezentativ al rezultatelor experimentale, care demonstrează importanța relației dintre energia RPLS și energia de emisie a fotonilor pentru a atinge o eficiență mai mare a emisieii [91].

Materialele și configurațiile	Energia picului de emisie (nm)	Metalul utilizat	Proprietățile optice ale filmului metalic	Creșterea eficienței
Gropi cuantice InGaN/GaN	463	Ag	Transmisia arată absorbție de la 396 până la 455 nm	32.2% la un curent de 100-mA
LED organic	525	Au	Pic de absorbție la 510 nm	De 20 ori
Gropi cuantice InGaN/GaN	465	Au	O cădere adâncă a transmisie la 511 nm	180% la un curent de 20-mA
Organic MEH-PPV	575	Ag	Absorbție puternică de la 330 până la 500 nm	De 6 ori
Puncte cuantice de Si	600	Ag	Un pic de absorbție la 535 nm	Atinge maximum la 530 nm
Soluții solide ZnMgO	357	Pt	Bandă de extincție în jur de 350 nm	De 6 ori
Film de ZnO	380	Ag	Bandă de extincție în jur de 370 nm	De 3 ori
Si pe izolator	1140	Ag	O cădere adâncă a transmisie la 520 nm	De 2.5 ori
Nanocristale de CdSe/ZnS	580	Au	Un pic de absorbție în jur de 600 nm	De 30 ori
Puncte cuantice de Si	775	Ag	O cădere adâncă a transmisie la 710 nm	De 2 ori
GaN	440	Ag	O cădere adâncă a transmisie în jur de 440 nm	De 2 ori

Efectele plasmonice asupra emisieii luminii au fost studiate cel mai detaliat în GaN și structurile în baza soluțiilor solide InGaN/GaN, inclusiv gropi cuantice și puncte cuantice. Variații ale poziției benzii de luminescență în jurul 450 nm și a intensității luminescenței au fost realizate

în gropi cuantice InGaN/GaN prin cuplarea cu plasmoni de suprafață în nanostructuri de Ag [93]. S-a observat că prin transformarea filmelor de Ag în nanoinsule în rezultatul tratamentului termic poate fi realizată nu doar amplificarea intensității luminescenței dar și deplasarea benzii de luminescență prin ajustarea relației de dispersie a plasmonilor de suprafață. În diode emițătoare de lumină cu gropi cuantice InGaN/GaN s-a observat și creșterea intensității luminii verzi în jur de 550 nm datorită cuplării cu plasmonii de suprafață localizați generați în nanostructuri de Ag [94]. În lucrarea [95] a fost demonstrată posibilitatea de amplificare a intensității luminii albastre și a celei verzi prin cuplare cu plasmonii de suprafață în filme de Ag depuse pe gropi cuantice InGaN/GaN, fiind demonstrată de asemenea amplificarea luminescenței verzi prin depunerea nano-rețelelor din Au. Amplificarea emisiei albastre a fost observată și în diode luminescente cu incorporarea nanoparticulelor de Ag în p-GaN [96].

Un sumar al efectelor plasmonice asupra luminescenței structurilor de ZnO raportate în literatură este prezentat în Tabelul 1.4. În mod similar structurilor de GaN, din tabelul 1.4 poate fi observată o corelație între creșterea intensității benzilor de luminescență și proprietățile optice ale nanostructurilor metalice, adică excitarea plasmonilor de suprafață indicată de prezența benzilor de extincție. Totodată pot fi observate și unele ambiguități.

Tabelul 1.4. Sumarul reprezentativ al rezultatelor experimentale, care demonstrează efectele plasmonice asupra luminescenței structurilor ZnO.

Material	Energia picului de emisie (nm)	Metalul utilizat	Proprietățile optice ale filmului metalic	Creșterea eficienței	Referință
Film de ZnO	Bandă FL la marginea benzii interzise 380 nm	Insule de Ag fără tratament termic	Bandă de extincție în jur de 370 nm	De 3 ori	[97]
	Bandă de emisie care se deplasează de la 530nm la 600 nm în rezultatul tratamentului termic	Insule de Ag cu tratament termic	Bandă de extincție largă cu maximum la 600 nm	De 2.5 ori	
Film de ZnO	Bandă FL la marginea benzii interzise 380 nm	Insule de Ag	Bandă de extincție în jur de 370 nm	De 15 ori	[98]
Film de ZnO	Bandă FL la marginea benzii interzise 380 nm	Film de NiSi ₂	Rezonanța calculată a plasmonilor de suprafață este la 355 nm	De 11 ori	[99]
Film de ZnO	Bandă FL la marginea benzii interzise 380 nm	Pt nanopattern	-	De 12 ori	[100]

	Bandă FL la marginea benzii interzise 380 nm	Pt film	-	De 2 ori	
Film de ZnO	376 nm	Grafen	-	De 4 ori	[101]
Film de ZnO	Bandă FL la marginea benzii interzise în jur de 375 nm	Nanoinsule de Ag cu diametrul de 60-120 nm	-	Descreștere de 2 ori	[102]
	Banda de emisie cu maximum la 650 nm	Nanoinsule de Ag cu diametrul de 60-120 nm	Banda de extincție calculată conform teoriei Mie și măsurată experimental cu maximum la 540 nm	De 3 ori	
Nanotije de ZnO	Bandă FL la marginea benzii interzise 384 nm	Nanoparticule de Au	Bandă de extincție în jur de 520 nm	De 16 ori	[103]
	Banda de emisie cu maximum la 520 nm	Nanoparticule de Au	Bandă de extincție în jur de 520 nm	Descresștere drastică	

De exemplu, spre deosebire de majoritatea cazurilor, când depunerea nanostructurilor metalice de Ag conduc la creșterea eficienței luminescenței de la marginea benzii interzise, poate avea loc și amplificarea luminescenței din diapazonul vizibil la 600 nm [97] sau 650 nm [102]. Aceste efecte au fost explicate în baza calculelor eficienței împrăștierii, extincției și absorbției luminii în nanoparticule de Ag cu funcții dielectrice modificate, efectuate în cadrul teoriei Mie [102].

Un alt efect interesant a fost observat la interacțiunea nanoparticulelor de Au cu nanotijele de ZnO [103], care constă în conversia radiației generate de defecte (banda FL de la 520 nm) către emisia excitonică de la marginea benzii interzise (banda FL de la 384 nm) prin intermediul efectelor de rezonanță dintre plasmonii de suprafață în nanoparticulele metalice și emisia generată de defecte. În rezultatul acestor efecte se produce o creștere gigantică a emisiei excitonice, prin transferul electronilor energetici excitați de plasmonii de suprafață de la nanoparticulele metalice către banda de conducție a emiterului, totodată emisia generată de defecte este suprimată până la nivelul zgomotului.

În alte materiale, efectele plasmonice au fost studiate foarte puțin. În particular, s-a raportat despre creșterea intensității fotoluminescenței de la GaP prin depunerea nanoparticulelor metalice de Ag și Au [104]. După optimizarea morfologiei depunerilor metalice s-a observat o creștere de 5.6 și 14.5 ori a intensității FL la acoperiri de Au și Pt, respectiv.

1.5. Structuri filiforme împachetate

Metodele de obținere a structurilor filiforme sunt descrise în Anexa 4, conform referințelor bibliografice [112-139], iar Tabelul 1.5 prezintă o sistematizare a acestor metode și materiale. Aici noi ne referim la fabricarea nanofirelor cu utilizarea diferitor metode litografice, deoarece ele sunt mai scumpe [140].

Un număr mare de lucrări a fost dedicat studiului diferitor proprietăți ale structurilor filiforme, în deosebi a structurilor din materiale magnetice.

Tabelul 1.5. Sistematizarea metodelor și materialelor pentru producerea structurilor filiforme

Șablonul utilizat		Metoda de creștere a nanofirelor	Materialul nanofirelor	Referința
Șablon negativ	Membrane de Al ₂ O ₃	ECD, CVD, sol-gel	Metale	[112]
		ECD	Co	[113,120]
		ECD	Fe, Co	[114]
		ECD	Fe, FeCo, FeNi	[115]
		ECD	NiCo	[116]
		ECD	Ni	[117]
		ECD	FePt, CoPt, NiPt	[118]
		ECD, inj. pres, CVD, PLD, reacții chimice	Aliaje magnetice, semimetale, semiconductori	[119]
		ECD	Aliaje magnetice	[121,122]
		ECD	Ni-Fe	[132]
		Inj. Pres.	In, Sn, Al, Se, Te, GaSb, Bi ₂ Te ₃	[133]
		ECD	Co-Ni-Cu/Cu multistrat, CdSe, Bi ₂ Te ₃ .	[133]
		Inj. Pres.	Bi, In, Sn, Al, Se, Te, GaSb, Bi ₂ Te ₃	[134]
		ECD	Bi, Co, Fe, Cu, Ni, Ag, Au, Pb, CdS, CdSe, CdTe	[134]
		CVD	Bi	[134]
		CVD	GaN	[134]
	Membrane organice obținute prin iradiere cu ioni grei	ECD, CVD, sol-gel	Metale	[112]
		ECD	Co	[120]
		ECD	Met. magn.	[121,122]
		ECD	Ni	[123]
		ECD	Ni, Co, Fe	[124,126]
		ECD	Co/Cu multistrat	[127,128]
		ECD	Aliaje magnetice	[129]
		ECD	Ni, Co, Fe, Ni ₈₀ Fe ₂₀ , Co/Cu, Ni ₈₀ Fe ₂₀ /Cu multistrat	[130,131]
		ECD	Ni-Fe	[132]

	Alte tipuri de membrane	ECD ECD Reducere din soluții de săruri Auto-asamblare în matrice magnetice ECD Atracție capilară și reacții chimice	Ni, Co, FeCo în membrane InP Ni în membrane de Si Au, Ag, Pt în membrane de Si Ni în matrice de Co Ni-Fe în membrane de Si GaAs, InAs în membrane poroase din sticlă	[125] [126] [133] [127] [132] [133,134]	
Șablon pozitiv	Nanotuburi de carbon	ECD CVD Atracție capilară și reacții chimice Reacții chimice	Metale Ni Bi GaN	[112] [133] [133] [133]	
	ADN	ECD, red. chim.	CdS, Pd, Ag,Pt	[112]	
	Altele	Red. chim. Sol-gel	Pd, Au în șablon polimer Co în șablon AlPO-5 și AlPP-31	[112] [133]	
		ECD	Co în șablon polyaniline	[133]	
Fără șablon	VLS		Semiconductori elementari, binari și ternari: Si, Si/Ge, III-V Si, Si/Ge, III-V binari, III-V ternari, II-VI Semiconductori IV, III-V, II-VI, ZnO, In ₂ O ₃ , SnO ₂	[134] [135] [136] [137] [138]	
			SSCVD	III-V	[139]
			Electrofilare (Electrospinning)	Polimer, neorganic/polimer Polimer	[135] [138]
			Decapare chimică	Si	[138]

Proprietățile electrice ale nanofirelor conductive au fost analizate în lucrarea [133], inclusiv din punct de vedere al condițiilor când are loc amplificarea proprietăților izolatoare și supraconductoare a nanofirelor conductive. Blocajul Coulombian a fost analizat în joncțiuni de tip tunel în nanofire Al/alumina/Ni și în nanofire cu joncțiuni Si/Si_{0.7}Ge_{0.3}. S-a arătat că proprietățile fizice ale structurilor metalice uni-dimensionale sunt diferite de cele ale metalelor cu lichid Fermi al electronilor, datorită corelației puternice electron-electron în structuri 1D, iar transparența de tunelare a barierei dispare în sisteme cu blocaj coulombian, datorită interacțiunii electron-electron. Au fost investigate proprietățile electrice și optoelectrice ale dispozitivelor nanometrice funcționale în baza nanofirelor din InP și s-a demonstrat funcționarea lor în calitate de tranzistore cu efect de câmp nanometrice și diode luminescente miniaturizate. Elemente logice OR, AND și NOR au fost demonstrate în baza joncțiunile p-n pe nanofire.

Aplicațiile nanofirelor metalice preparate prin depunere electrochimică în șabloane au fost

trece în revistă în lucrarea [112], arătându-se că ele sunt materiale promițătoare pentru senzori chimici și biologici, dispozitive optice și electrice, datorită nu doar geometriei lor unice, dar și proprietăților fizice unice, inclusiv proprietăților electrice, magnetice, optice și mecanice. Proprietățile magnetice sunt descrise în raport cu magnetizarea remanentă și câmpul coercitiv necesar pentru demagnetizare după magnetizarea completă, demonstrându-se că nanofirele magnetice posedă o coercitivitate mărită. În plus, coercitivitatea nanofirelor depinde de diametrul și de raportul diametru/lungime, în acest mod fiind posibilă dirijarea proprietăților magnetice prin ajustarea parametrilor tehnologici în procesul de creștere. O altă proprietate importantă observată în nanofirele magnetice este magnetorezistența gigantică. Proprietățile noi și dimensiunile reduse au aplicații potențiale în miniaturizarea senzorilor magnetici și în dispozitive magnetice de memorie de densitate înaltă. Dintre proprietățile optice ale nanofirelor, a fost studiată propagarea plasmonilor de suprafață în nanofire de Au, Ag și nanofire bi-metalice Au-Ag la excitare cu un fascicul laser focalizat. S-a demonstrat că poate fi dirijat fluxul de informație codificată optic cu precizie la scară nanometrică pe distanțe multi-micronice, ceea ce deschide posibilități pentru aplicații viitoare în calculatoare optice de densitate mare. Dintre aplicațiile biologice s-a demonstrat aplicația nanofirelor metalice multisegmentate în calitate de "barcod"-uri în testele biologice. În particular, nanofirele metalice multisegmentate au fost utilizate în calitate de "barcod"-uri pentru ADN și proteine.

Proprietățile magnetice, electrice, termoelectrice și optice, precum și diverse aplicații ale nanofirelor metalice, semimetalice și semiconductoare obținute prin depunere în șabloane de alumina au fost analizate în lucrarea [119]. S-a arătat că proprietățile fizice ale nanofirelor sunt influențate de către morfologia nanofirelor, banda interzisă dependentă de diametru, densitatea de stări energetice etc, diferite dispozitive fiind create utilizând nanofire metalice, magnetice, semiconductoare și suprarețele, cum ar fi diode, tranzistore bi-polare, tranzistoare cu efect de câmp, elemente logice, sisteme termoelectrice de răcire, medii de înregistrare, senzori chimici și bio-medicali, etc.

Proprietățile fizice ale nanofirelor inorganice, în particular a celor metalice și semiconductoare obținute prin diferite metode tehnologice au fost investigate în lucrarea [134]. S-a arătat că factorii structurali și geometrici studiați cu ajutorul microscopiei electronice de scanare (SEM), microscopiei electronice de transmisie (TEM), microscopiei de scanare cu tunelare (STM) și microscopiei de forță atomică (AFM) joacă un rol important în determinarea proprietăților mecanice, electrice, optice și magnetice ale nanofirelor. Datorită raportului mare suprafață/volum în nanofire, stabilitatea termică diferă substanțial de cea a materialelor masive. Diametrul nanofirelor determină caracterul transportului electric în nanofire: transport balistic sau transport

de difuziune, care poate fi caracterizat prin măsurarea dependenței de temperatură a rezistenței sau studiul caracteristicilor curent-tensiune în joncțiunile semiconductoare din nanofire. S-a arătat că măsurătorile magnetorezistenței dă o informație foarte importantă despre împrăștierea electronilor la granița microfiredelor, despre efectele dopării și tratamentului termic asupra împrăștierei și localizării în nanofire. S-a demonstrat că nanofirele oferă oportunități majore pentru aplicații termoelectrice, datorită structurii benzilor energetice diferită de cea a materialelor masive și reducerii conductibilității termice asociate cu creșterea împrăștierei la granița microfiredelor.

Numeroase lucrări de sinteză au fost dedicate studiul proprietăților și perspectivelor de aplicații ale microfiredelor semiconductoare [135,136,137]. S-a arătat că proprietățile și funcționalitatea microfiredelor semiconductoare sunt determinate în mare măsură de metodele și mecanismele de creștere [136,137]. Dasgupta ș. a. au prezentat o analiză exhaustivă a diferitor metode de creștere a microfiredelor semiconductoare, a structurilor din nanofire semiconductoare și a diverselor aplicații dezvoltate în ultimele două decenii cu accent pe implementare în tranzistoare cu efect de câmp ca unul dintre principalele componente ale electronicii integrate, aplicații în fonică cu precădere în ghiduri de undă, lasere/LED-uri și dispozitive plasmonice pe nanofire, aplicații termoelectrice, fotovoltaice, fotosinteză artificială, baterii pe ioni de litiu și aplicații mecanice în rezonatoare și dispozitive piezoelectrice, precum și aplicații biologice și biomedicale cum ar fi interfețe nanofire-celule, fiziologie și terapie neuronală, și endoscopie uni-celulară [135].

Dintr-o perspectivă mai specifică, aplicațiile microfiredelor din semiconductori III-V au fost revăzute în lucrarea [139], ținând cont de proprietățile lor interesante ca mobilitățile ultra-înalte ale purtătorilor, care le fac atractive pentru o nouă generație a dispozitivelor electronice.

Deosebit de intens au fost investigate proprietățile magnetice ale microfiredelor [112-132,140,141]. Au fost studiate proprietățile magnetice ale microfiredelor magnetice individuale, ale masivelor de nanofire și a microfiredelor multistratificate [126-131], analizând dependența magnetizării remanente și a coercitivității de diametrul nanofirului. S-a arătat că din punct de vedere al aplicațiilor, nanofirele și masivele de nanofire depuse în șabloane de alumina prezintă interes pentru dispozitive magnetorezistive de dimensiuni reduse și pentru medii de înregistrare, iar nanofirele incorporate în membrane polimerice prezintă interes pentru dispozitive medicale, datorită biocompatibilității lor. S-a observat că nanofirele magnetice demonstrează proprietăți magnetice interesante, diferite de cele ale straturilor masive, cum ar fi coercitivitate sporită, schimbarea structurii domeniilor, cuantizarea modurilor undelor de spin, efecte de interacțiune dipol, etc [140]. Aplicarea nanostructurilor magnetice ordonate devine tot mai importantă, în special în așa domenii ca medii de memorie magnetice, senzori, MRAM și magnetoelectronică [140]. În particular, dirijarea mișcării pereților domeniilor în nanofirele magnetice stă la baza

diferitor dispozitive de memorie tri-dimensionale. Pe de altă parte, rămân nestudiate proprietățile bistabile magneto-stactice ale nanofirelor pentru aplicații în etichete. Bistabilitatea magnetică, care se manifestă în bucle de histerezis dreptunghiulare cu salturi Barkhausen mari a fost studiată în microfire [142] și a fost dezvoltate arhitecturi pentru citirea etichetelor în baza microfirelor [143].

1.6. Concluzii la Capitolul 1

1. În cristale masive au fost investigate foarte intens mecanismele relaxării fotoconductibilității de lungă durată și ale fotoconductibilității remanente, demonstrându-se că aceste fenomene sunt determinate în cristale cu un grad moderat de dopare de către bariere de potențial microscopice induse de defecte metastabile, printre care predomină defectele de tip DX în cristale cu conductibilitate electronică, sau AX în cristale cu conductibilitatea golurilor. În majoritatea cazurilor a fost determinată natura microscopică a acestor defecte.
2. În cristale puternic dopate și parțial compensate, precum și în soluții solide nominal nedopate mecanismele fotoconductibilității remanente sunt determinate de barierele de potențial macroscopice induse de neomogenități spațiale, care conduc la fluctuații aleatorii locale de potențial. Au fost determinate legitățile fotoconductibilității remanente pentru semiconductorii neomogeni cu bariere de potențial macroscopice în funcție de intensitatea iluminării și temperatură.
3. Puțină atenție a fost acordată elucidării mecanismelor relaxării fotoconductibilității de lungă durată și ale fotoconductibilității remanente în materiale nanostructurate, aceste fenomene rămânând practic neinvestigate în materiale semiconductoare poroase.
4. Dintre nanostructuri, modele, care explică fenomenul fotoconductibilității remanente, au fost propuse pentru nanofire semiconductoare. S-a arătat că mecanismul fotoconductibilității remanente în acest caz este cauzat de curbura benzilor energetice la suprafață (CBS). S-a demonstrat că mecanismele legate de CBS sunt de asemenea responsabile în nanofirele din oxizi ai metalelor, în particular din ZnO, însă, în acest caz, efectele de curbură a benzilor energetice sunt puternic influențate de adsorbția-desorbția oxigenului la suprafața nanofirului. Efectele de adsorbția-desorbția oxigenului sunt totodată responsabile de sensibilitatea la gaze.
5. Din aceste constatări reiese actualitatea investigațiilor fotoconductibilități remanente în materiale nanostructurate și identificarea mecanismelor fotoconductibilității de lungă durată și fotoconductibilității remanente în funcție de dimensionalitatea, compoziția și morfologia nanostructurilor semiconductoare.

6. O atenție deosebită în literatura de specialitate a fost acordată studiului efectelor plasmonice la interacțiunea nanostructurilor metalice cu suprafețele semiconductorilor. S-a stabilit că rezonanța plasmonică și proprietățile optice ale nanoparticulelor metalice depind nu doar de natura chimică a metalului dar și de dimensiunile și forma lor. A fost stabilită dispersia polaritonilor plasmonici de suprafață pentru diferite interfețe metal/semiconductor, dar lipsea un studiu comparativ al efectelor plasmonice la depunerea filmelor metalice subțiri pe materiale nanostructurate III-V și ZnO asupra intensificării luminescenței.
7. Nanostructuri filiforme (NSF) din diferite materiale au fost preparate printr-o multitudine de metode tehnologice, inclusiv prin depunerea materialelor în șabloane nanoporoase, dar aceste metode au limitări la lungimea NSF. Pe de altă parte, era bine elaborată tehnologia producerii microfidelor din diferite materiale, dar nu existau lucrări de producere a NSF prin tehnologia de asamblare a nanofidelor în pachete și întindere repetată, care ar soluționa problema limitelor de lungime.

Analiza datelor bibliografice arată lipsa unui studiu complex al proceselor de relaxare a fotoconductibilității și a mecanismelor fotoconductibilității remanente în materiale nanostructurate în funcție de dimensionalitatea și morfologia structurilor, insuficiența datelor cu referință la efectele plasmonice în nanostructuri semiconductoare acoperite cu filme conductive subțiri și lipsa tehnologiilor de producere a nanostructurilor filiforme prin întindere repetată a microfidelor din diferite materiale, care ar permite explorarea proprietăților acestor structuri.

În baza acestor constatări a fost formulat scopul prezentei lucrări, care constă în explorarea efectelor fotoelectrice și plasmomice în nanostructuri de diferită dimensionalitate preparate în baza materialelor III-V și ZnO și a proprietăților magnetice, galvano-magnetice și fotonice ale structurilor filiforme în izolație de sticlă.

Pentru atingerea scopului lucrării au fost formulate următoarele obiective:

1. Prepararea structurilor poroase de GaP și InP cu dimensiuni dirijate ale porilor și ale scheletului poros, a nanomembranelor de GaN și InP și a structurilor de ZnO cu diferite dimensiuni ale unităților constitutive.
2. Elaborarea tehnologiilor de obținere a nanomaterialelor hibride 3D flexibile aerografite-ZnO și a structurilor filiforme împachetate în microcabluri, inclusiv din materiale semiconductoare și aliaje magnetice.
3. Studiul comparativ al proprietăților fotoelectrice în nanomembrane, nanofire, structuri semiconductoare poroase, microgranulare și materiale compozite pentru identificarea

mecanismelor fotoconductibilității în funcție de dimensionalitatea, compoziția și morfologia nanostructurilor.

4. Studiul impactului depunerii filmelor metalice asupra proceselor radiative în straturi nanostructurate semiconductoare și estimarea posibilităților de intensificare a fotoluminescenței prin intermediul efectelor plasmonice.
5. Elaborarea tehnicilor de măsurare a proprietăților magnetice ale structurilor filiforme și studiul proprietăților magnetice și magneto-rezistive.

2. METODELE TEHNOLOGICE DE PREPARARE A PROBELOR ȘI TEHNICA EXPERIMENTULUI

2.1. Obținerea structurilor poroase de InP, GaP și a nanomembranelor de GaN

Pentru obținerea straturilor poroase de GaP au fost utilizate cristale cu orientarea (111), de n-tip tăiate din lingouri dopate cu Te, crescute prin metoda Czochralsky cu încapsulare lichidă cu concentrația electronilor $n_1 = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ și $n_2 = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ la 300 K. Porozitatea a fost introdusă prin decapare anodică a probelor în decurs de 30 minute în soluții apoase de acid sulfuric de 0.5 M la tensiunea de 5 V, într-o celulă electrochimică convențională cu contra-electrod 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 GaP1 și GaP2.

Pentru obținerea straturilor poroase de InP au fost utilizate cristale cu orientarea (100), de n-tip dopate cu sulf, cu grosimea de 500 μm și concentrația electronilor de $1.3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ de la firma CrysTec GmbH, Germania. Înainte de procesul de anodizare, prin litografia convențională au fost deschise ferestre în fotorezist, care acoperea suprafața probelor. Decaparea anodică a fost efectuată prin ferestre dreptunghiulare cu lățimea de 35 μm . Contactul electric a fost efectuat cu pastă de argint pe suprafața din spate a probei anodizate. Anodizarea a fost efectuată la 25°C în 500 ml de soluție apoasă de 5 % HCl în celulă electrochimică cu doi electrozi, în care proba servea ca electrod de lucru. O plasă formată din fire de Pt cu diametrul de 0.5 mm, cu suprafața de 6 cm^2 a fost utilizată ca contra-electrod. În calitate de potențostat a fost utilizat un instrument Keithley de seria 2400.

La tensiuni joase de anodizare este formată o structură poroasă cu grosimea pereților porilor comparabilă cu diametrul porilor după cum se vede din Figura 2.1(a). Compușii III-V, și în particular în InP, sunt caracterizați prin existența unui strat sărăcit de sarcină de suprafață cu grosimea $L_D = (2\phi_0\epsilon_0\epsilon_s/eN_D^+)^{1/2}$, unde $e\phi_0$ este potențialul de suprafață, $\epsilon_0\epsilon_s$ este constanta dielectrică statică a materialului, iar N_D^+ este concentrația donatorilor ionizați. Pentru concentrația dată a purtătorilor de sarcină, la temperatura camerei, L_D este egal cu ~ 20 nm.

După cum se vede din Figura 2.1(b), distribuția purtătorilor liberi în structurile poroase de InP este extrem de neomogenă, ceea ce duce la fluctuații de potențial în probă.

La temperatura camerei ariile sărăcite de sarcină nu se suprapun una cu alta, 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.

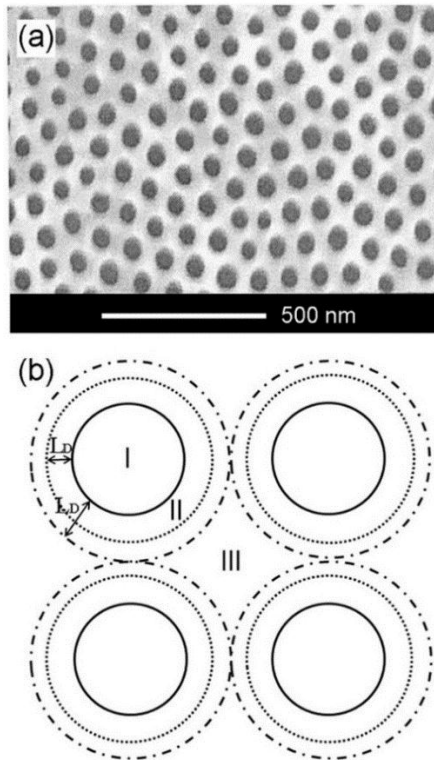


Fig. 2.1. (a) Imaginea SEM (vederea de sus) a probei poroase de InP obținută la tensiuni joase de anodizare (5V). (b) Distribuția schematică a stratului sărăcit de sarcină în stratul poros: (I) volumul porilor; (II) volumul sărăcit de sarcină; (III) volumul InP cu purtători de sarcină liberi. Linia punctată arată stratul sărăcit de sarcină la temperatura camerei, iar linia dash-dot este pentru temperaturi joase.

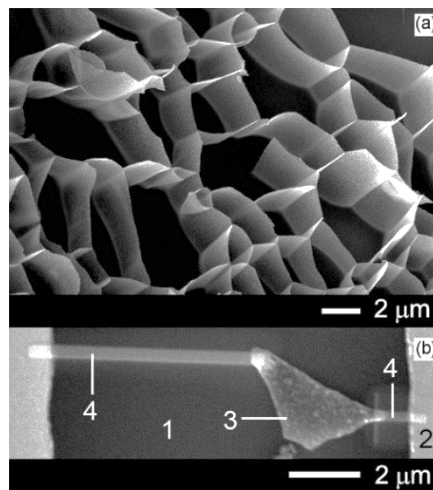


Fig. 2.2. (a) Imaginea SEM înregistrată cu detectarea electronilor secundari, la tensiunea de operare de 30 kV, a probei *n-InP* supusă decapării anodice la tensiunea $U = 10V$. (b) Imaginea SEM înregistrată la tensiunea de operare de 20 kV a unui fotodetector preparat în baza unui segment din structura mozaică. 1 – suport din sticlă, 2 – electrozi din Au/Cr, 3 – nanomembrană de InP, 4 – linii conductive de Pt depuse cu fascicul de ioni focalizați.

Creșterea tensiunii aplicate până la 10 V modifică dramatic morfologia stratului anodizat [144]. După cum se vede din Figura 2.2(a), decaparea electrochimică conduce la formarea unei structuri mozaice, care constă din membrane ultrasubțiri.

Un segment din membrana ultrasubțire care formează structura mozaică a fost utilizată pentru prepararea unui fotodetector, după cum este ilustrat în Figura 2.2(b).

Straturile wurtzite n-GaN au fost crescute prin metoda MOCVD pe suporturi de Safir cu orientarea (0001) în planul *c*. Un strat tampon cu grosimea de 25 nm a fost inițial crescut la 510°C. Ulterior, la temperatura de 1100 °C a fost crescut un strat *n-GaN* cu grosimea de 3 μm. Concentrația electronilor liberi în acest strat este de ordinul 10^{17} cm^{-3} , iar densitatea dislocațiilor este de ordinul $10^9\text{--}10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

Cu scopul studiului emisiei optice de la o membrana de GaN, a fost preparată o membrană îngustă autoportantă sub formă de nanofoaie aplicând următoarea procedură tehnologică. O suprafață dreptunghiulară de GaN a fost tratată cu ioni Ga^+ cu energia de 30 keV cu doza de 10^{15} cm^{-2} pentru a asigura formarea unei mezostructuri în rezultatul decapării fotoelectrochimice după cum este arătat în insertul din Figura 2.3.

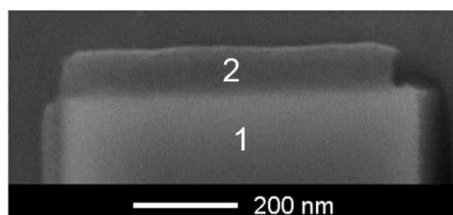


Fig. 2.3. Imaginea SEM înregistrată cu detectarea electronilor secundari, la tensiunea de operare de 20 kV, a nanomembranei de GaN preparată prin aplicarea LSS. Regiunea 1 a fost iradiată cu doza de ioni de 10^{15} cm^{-2} , iar regiunea 2 – cu doza de 10^{12} cm^{-2} .

Conform conceptului litografiei cu sarcină de suprafață (LSS) [145, 146], tratamentul suprafeței probei cu ioni de energie joasă creează acceptori adânci, care captează electroni, formând un scut încărcat cu sarcină negativă, care protejează materialul contra decapării fotoelectrochimice. Adâncimea de pătrundere a ionilor de Ga^+ cu energia de 30 keV în GaN este estimată a fi de 14 nm. Decaparea fotoelectrochimică cu circuitul închis a fost efectuată la 25°C în soluție apoasă agitată de 0.1 M KOH timp de 2.5 ore cu iluminare UV de la o lampă de Hg cu puterea de 350 W pe un spot cu diametrul $\sim 3.5 \text{ mm}$ la suprafața probei. În rezultatul acestei proceduri tehnologice, regiunea (1) tratată cu doza de ioni de 10^{15} cm^{-2} determină forma mezastructurii centrale, iar regiunea (2) tratată cu doza de 10^{12} cm^{-2} definește forma membranei suspendate.

2.2. Obținerea structurilor granulare și nanofirelor de ZnO în bază cristalelor de ZnTe și a nanomaterialelor hibride 3D flexibile aerografite-ZnO

Probe nanostructurate de ZnO au fost preparate în baza monocristalelor de ZnTe dopate cu Na cu concentrația golurilor de $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Prin două rute tehnologice diferite au fost preparate structuri microgranulare și masive de nanofire de ZnO. Pentru obținerea structurilor microgranulare, cristalele de ZnTe au fost supuse tratamentului termic în intervalul de temperaturi de la 300°C până la 800°C în aer timp de o oră. S-a demonstrat că dimensiunile granulelor pot fi dirijate prin ajustarea temperaturii tratamentului termic. Morfologia probei granulare de ZnO cu dimensiunea granulelor în jur de 1 μm obținută prin tratament termic la 700°C este prezentată în Figura 2.4(a). Analiza difracției cu raze X (XRD) și fotoluminescenței (FL) au demonstrat că tratamentul termic la 700 °C conduce la transformarea totală a cristalelor inițiale de ZnTe în microgranule de ZnO cu structura wurtzite [147], spectrele FL fiind dominate de emisia legată de recombinarea excitonilor legați pe donori neutri D^0X . A doua rută tehnologică constă din două faze. În prima fază, prin decapare electrochimică a cristalelor de ZnTe este format un masiv de nanofire de ZnTe cu diametrul mediu de 50 nm [147]. Decaparea anodică este efectuată în electrolit $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ cu raportul componentelor 5:20:100 la 25°C cu aplicarea impulsurilor de tensiune cu amplitudinea de 5 V, durata de 0.3 secunde și frecvența de 1 Hz. În faza a doua, nanofirele de ZnTe sunt transformate în nanofire de ZnO prin tratament termic. Morfologia nanofirelor de ZnTe nu se schimbă în rezultatul tratamentului termic la 500 °C, doar are loc oxidarea totală a materialului (Figura 2.4(b)).

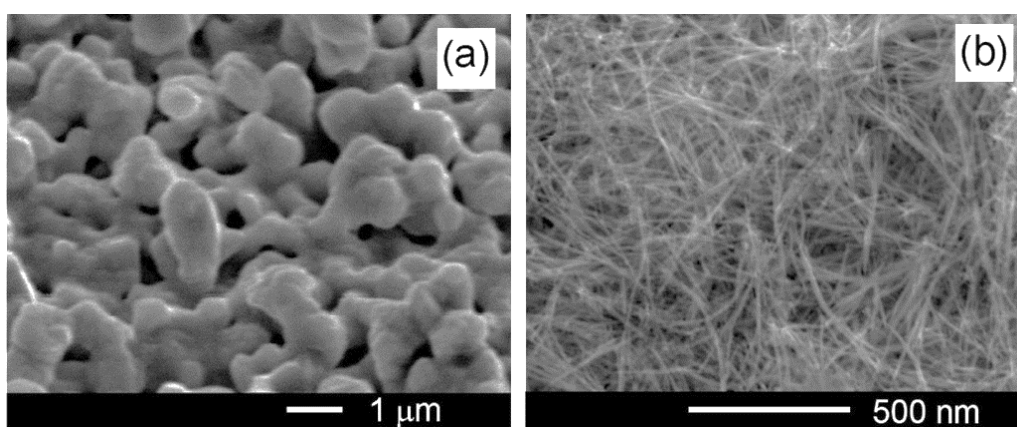


Fig. 2.4. Imaginea SEM înregistrată cu detectarea electronilor secundari, la tensiunea de operare de 20 kV, a materialului microgranular ZnO obținut prin tratament termic al cristalelor de ZnTe la 700 °C (a) și a nanofirelor de ZnO obținute din nanofire de ZnTe (b).

Rețele de aerografite au fost sintetizate printr-un proces de depunere chimică din vapori (CVD) [148]. Rețele ceramice poroase cu arhitecturi 3D, care sunt constituite integral din tije interconectate de dimensiuni micrometrice, adesea sub formă de tetrapode și multipode, sunt folosite în calitate de șablon de sacrificiu [149]. Rețele de aerografite au fost utilizate în calitate de șablon pentru creșterea particulelor nanocristaline de ZnO prin pulverizarea magnetron de frecvență radio într-o cameră de vid înalt echipată cu pompă turbomoleculară. Șablonul de aerografite a fost montat pe un suport rotativ, iar distanța de la țintă până la șablon era de 8 cm. Presiunea de bază era de cca $5 \cdot 10^{-5}$ Pa, iar fluxul de Ar era menținut constant la valoarea de 60 mL/min și era controlat cu un măsurător de flux de masă. În calitate de țintă pentru pulverizare a fost utilizat zinc pur de 99.99 %. Temperatura șablonului măsurată cu ajutorul termocuplului de cromel-alumel era de 90 °C. Șablonul de aerografite era rotit în timpul pulverizării pentru a asigura uniformitatea depunerii oxidului de zinc. Grosimea stratului depus era controlată în timpul pulverizării cu o microbalanță cu cuarț de rezoluție înaltă MTM-10/10A. După procesul de depunere, proba era tratată termic la 490 °C timp de 60 minute în atmosferă de oxigen la un flux de gaz de ~100 ml/min.

2.3. Producerea structurilor filiforme împachetate în microcabluri

Pentru producerea structurilor filiforme din semiconductori și materiale magnetice împachetate în microcabluri a fost utilizată o rută tehnologică descrisă în lucrările [150-155]. Această tehnologie are la bază umplerea cu topitură conductivă a unui capilar tras dintr-un tub de sticlă [154], iar reducerea succesivă a diametrului structurilor filiforme are loc în urma repetării multiple a procedurilor de tăiere-asamblare-întindere a unei preforme inițiale compuse dintr-un pachet de microfire. 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 [155]. Schema instalației perfecționate este prezentată în Figura 2.5.

Instalația este montată pe un suport special vertical cu trei platforme orizontale pentru montarea și fixarea sculelor necesare. Soba tubulară 1, în care este situată preforma 2 cu microfire, este montată pe platforma mobilă 3, care poate fi deplasată în direcția verticală prin intermediul motorului 4 sau manual.

Soba 1 asigură încălzirea volumului de lucru până la temperatura de 1180 °C, care este măsurată cu termocuplul platină-rodium 5 conectat la multimetrul 6.

Preforma 2 legată de suportul fix 7 este deplasată prin soba 1. Capătul de jos al preformei este conectat la cablul flexibil 9, care trece prin rolele 10 și 12, una dintre care este cuplată la codificatorul vitezei de deplasare a cablului 11. Acest sistem de role și senzorul de viteză reprezintă

unitatea de bază a dispozitivului electromecanic de dirijare a deplasării (DEMD) preformei în timpul întinderii, care este descris mai jos.

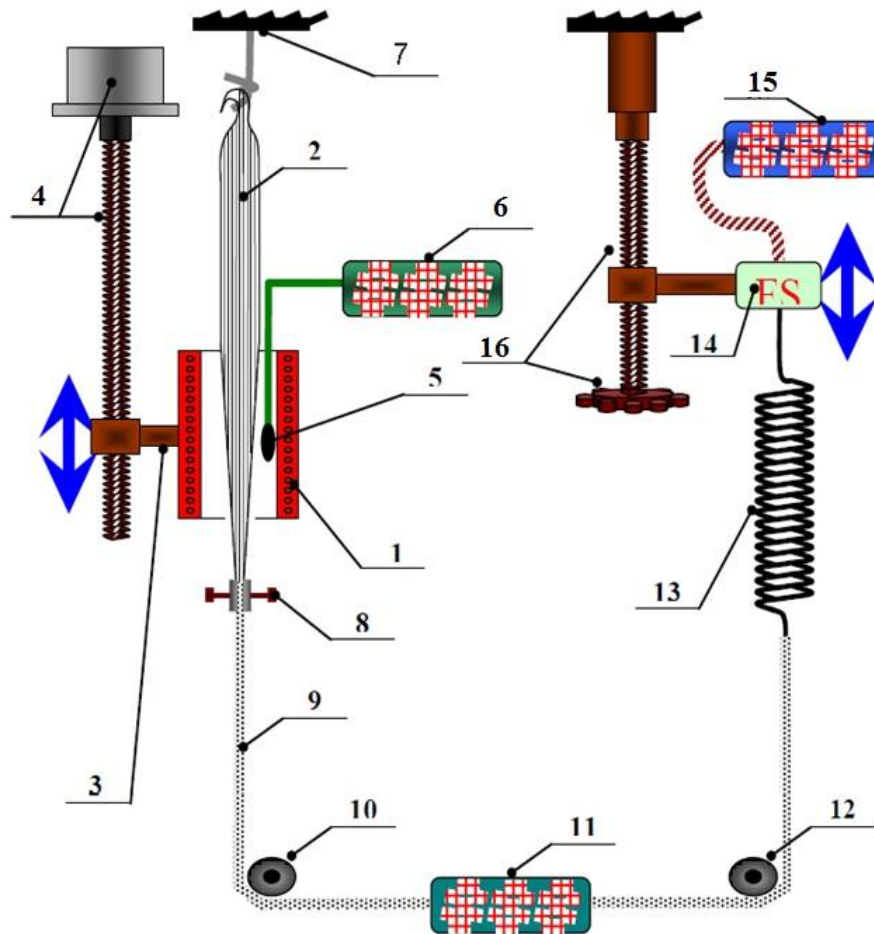


Fig. 2.5. Reprezentarea schematică a instalației pentru prepararea nanostructurilor filiforme din aliaje magnetice. 1 – soba tubulară; 2 – preforma; 3 – platforma mobilă; 4 – motor; 5 - termocuplu din platină-rodii; 6, 15 – multimetre; 7 – suport fix; 8 – conector; 9 – cablu flexibil; 10, 12 – role; 11 – codificator al vitezei de deplasare a cablului; 13 – element elastic; 14 – senzor tenzometric; 16 - tijă filetată cu mâner.

Ulterior, cablul își schimbă din nou direcția de mișcare de la orizontală la cea verticală prin intermediul rolei 12. Capătul lui este conectat mecanic la elementul elastic 13 (un arc sau un cablu de cauciuc). Capătul de sus al elementului elastic este conectat mecanic la senzorul tenzometric 14. Forța de întindere se schimbă linear cu lungimea de întindere a elementului elastic în corespundere cu legea Hooke. Senzorul tenzometric se poate deplasa vertical cu ajutorul tijei filetate cu mâner 16. Forța de întindere a elementului elastic se schimbă în rezultatul acestei deplasări. Semnalul de ieșire de la senzor este tensiunea, care vine la multimetrul 15. Forța de întindere poate fi determinată din calibrarea $F=f(U)$.

Dispozitivul electro-mecanic pentru dirijarea deplasării (DEMD) constă din două părți (partea mecanică și cea electronică) și el măsoară de fapt viteza de întindere a nanostructurii filiforme la etapa finală de întindere. Partea mecanică, care include discul de măsurare montat pe axa rolei rotite prin deplasarea cablului flexibil, este integrată în sistemul de întindere a preforme. Schema părții electronice este arătată în Figura 2.6. Ea constă din trei module și microcontrolerul PIC16F877, care dirijează cu întreaga schemă. Modulul informației de intrare/ieșire include display-ul LCD cu 16 simboluri (MDLS16168) și tastele de comandă. Modulul optic constă din submodulele SM1 și SM2. Submodulul SM1 efectuează conversia optoelectrică a poziției discului de măsurare pe axa de lucru. Submodulul SM2 efectuează decodarea semnalului de la SM1 și transferul datelor despre poziția reală a axei către microcontroler. Modulul timer înregistrează intervalele de timp în procesul deplasării și determină viteza de deplasare.

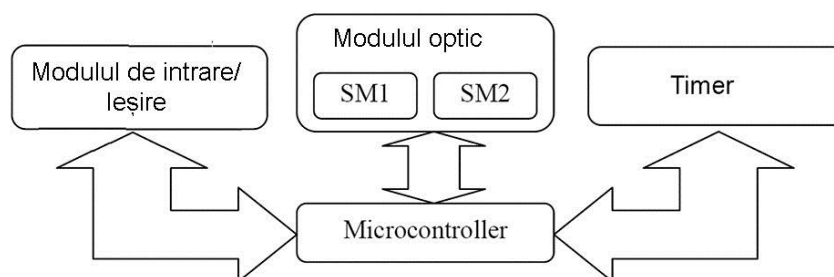


Fig. 2.6. Schema părții electronice a DEMD.

Microfirele inițiale pentru obținerea nanostructurilor filiforme din aliaje magnetice sunt preparate după metoda descrisă mai sus. Temperatura de topire a aliajelor în bază de Ni, Fe, sau Co variază în diapazonul de la 1130 până la 1190 °C. Microfirele produse au un miez cu diametrul de la 2 până la 14 μm și grosimea învelișului de sticlă de la 5 până la 20 μm, iar lungimea poate atinge câțiva kilometri. După împachetarea inițială a microfirelor, numărul lor în pachet de regulă nu depășește 30,000. Numărul miezurilor în pachet poate fi mărit până la un milion după câteva proceduri de asamblare/întindere.

2.4. Tehnica studiului morfologiei probelor, măsurării fotoconductibilității și luminescenței

Morfologia probelor a fost studiată cu ajutorul microscopului electronic de scanare VEGA TESCAN 5130MM echipat cu instrument de dispersie energetică a razelor X (EDX) Oxford Instruments INCA sau cu un microscop JEOL 7001F echipat cu spectrometru GatanXiCLone pentru măsurarea catodoluminescenței (CL) și efectuarea unui studiu comparativ al morfologiei și imagisticii CL. Spectrele CL și imaginile au fost generate prin excitare cu un fascicul de electroni

de 10 keV, 10 nA. Imaginile monocromatice CL au fost colectate cu un fotomultiplicator Hamamatsu R943-02 răcit cu elemente Peltier. Spectrele CL au fost colectate cu camera CCD Princeton Instruments Pixis 100 UV cu o rețea de difracție 300 l/mm ajustată la sensibilitate maximală la 500nm.

Pentru studiul proceselor de relaxare a fotoconductibilității în straturile poroase de GaP au fost depuse prin evaporare contacte ohmice coplanare de Ni-AuGe-Ni, supuse ulterior tratamentului termic rapid. Radiația de la o lampă cu mercur sau de la un laser Ar⁺ este folosită pentru excitarea fotoconductibilității. Pentru reducerea intensității luminii de excitare pe probă sunt utilizate filtre de densitate neutre. Probele au o configurație pătrată cu latura de 3 – 5 mm. Ele sunt iluminate frontal cu un fascicul de lumină focalizat la diametrul de 5 mm. Pentru a diminua influența contactelor asupra măsurătorilor, ele sunt acoperite cu o peliculă netransparentă pentru radiație. Probele sunt incluse într-un circuit cu o sursă de curent continuu, iar curentul prin probă este măsurat cu un instrument Keithley Seria 2400. Atunci când timpul de relaxare este destul de lung, iluminarea probei este întreruptă cu un obturator mecanic. Semnalul de la instrumentul Keithley este introdus în calculator prin intermediul interfeței IEEE-488 pentru procesare ulterioară. Experimentele au fost efectuate într-un interval de temperaturi 30 – 300 K, probele fiind montate într-un criostat optic LTS-22-C-330. În cazul studiului fotoconductibilității în straturi și nanomembrane de GaN, probele erau iradiate simultan cu două fascicule de radiație monocromatică de la o lampă cu mercur și de la un laser Ar⁺. Un fascicul de radiație numit „sursa A” asigură excitarea intrinsecă sau extrinsecă cu energia fotonilor $h\nu_A > 2.0$ eV. Sursa a doua de excitare, numită „sursa B” furniza excitare extrinsecă cu energia fotonilor $h\nu_B < h\nu_A$.

În cazul relaxării mai rapide a fotoconductibilității (cum ar fi în nanofire de ZnO), fotorăspunsul era măsurat cu o instalație experimentală, schema căreia este arătată în Figura 2.7 [156].

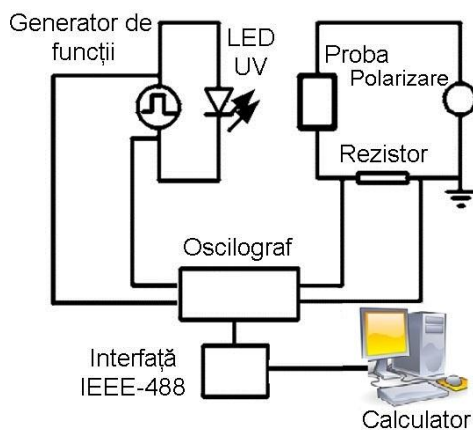


Fig. 2.7. Diagrama schematică a instalației experimentale pentru studiul relaxării fotoconductibilității în nanofire de ZnO.

Illuminarea UV este asigurată de o diodă emițătoare de lumină UV LED cu lungimea de undă centrată la 370 nm alimentată de la generatorul de funcții G6-15. Proba este polarizată la 5 V. Semnalul de la un rezistor conectat în serie cu proba investigată este măsurat cu un oscilograf digital cu eșantionare și stocare C9-8, semnalul fiind introdus ulterior de la oscilograf în calculator prin interfața IEEE-488 pentru prelucrarea datelor. Pentru măsurători la temperaturi joase, probele erau montate într-un criostat optic LTS-22-C-330.

Pentru măsurători fotoelectrice în structuri cu aerografrit, pe suprafața stratului de ZnO a fost depus un film de 500 nm de SnO₂ prin metoda pulverizării magnetron, utilizând în calitate de țintă SnO₂ cu puritatea de 99.99% [157]. Contactele electrice frontale au fost preparate cu pastă conductivă de argint, iar oxidul conductiv transparent (TCO) servea în calitate de contact din spate. Structura schematică a probei TCO/aerografrit-ZnO/SnO₂/Ag este ilustrată în Figura 2.8.

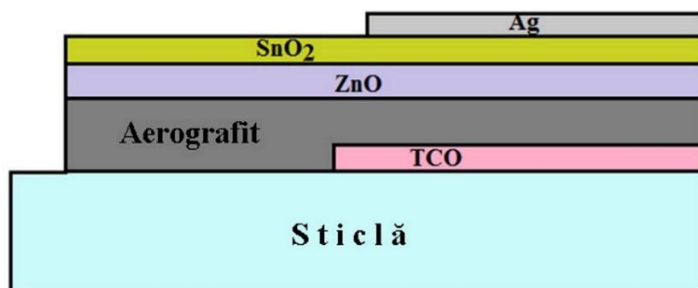


Fig. 2.8. Structura schematică a probei TCO/aerografrit-ZnO/SnO₂/Ag.

Fotoluminescența la excitare continuu (cw) a fost excitată cu liniile 351 nm sau 488 nm a unui laser Ar⁺ SpectraPhysics sau cu linia de 532 nm a unui laser LD Pumped all-solid state MLL-III-532. Pentru înregistrarea semnalului de luminescență a fost utilizat un fotomultiplicator FEU 106 pentru domeniul UV și vizibil al spectrului, un fotomultiplicator FEU 62 pentru domeniul spectral 1.1–1.5 eV, și un fotodetector PDA10DT InGaAs pentru domeniul spectral 0.6–1.1 eV. Pentru măsurători la temperaturi joase, probele erau montate într-un criostat optic LTS-22-C-330.

2.5. Tehnica măsurării proprietăților magnetice

Pentru măsurarea proprietăților magnetice ale microfidelor și nanostructurilor filiforme a fost dezvoltată o instalație experimentală [155]. Sistemul de măsurare al histerezisului magnetic este prezentat în Figura 2.9. Un câmp magnetic variabil periodic extern este aplicat la proba magnetică prin bobina de baleiaj. Diapazonul de scanare al câmpului magnetic este ales în așa mod ca să asigure saturația totală a probei pentru direcții opuse de magnetizare. Frecvența de scanare de regulă nu depășește 100 Hz. Bobina de baleiaj este alimentată de la un generator de funcții,

semnalul de ieșire al căruia este amplificat de către un amplificator audio. Amplificatorul audio este cea mai bună soluție, fiind un instrument standard cu o lărgime a benzii și o putere de ieșire suficientă pentru alimentarea bobinei de baleiaj cu semnalul necesar. Semnalul de excitație poate avea forma dinților de ferestrău, trapezoidală, sau sinusoidală.

Este de dorit de plasat un filtru low-pass L-R2/C1-R1) la ieșirea amplificatorului pentru a tăia frecvențele parazite. Câmpul magnetic indus în bobina de baleiaj este direct proporțional cu curentul senzorului, deși dependența de timp a curentului poate fi puternic ne-lineară, această non-linearitate fiind cauzată de către excitarea ne-lineară de la generator, sau de către efectele de auto-inducere în bobină, precum și de către distorsiunea introdusă de către amplificatorul audio sau de către filtru. Însă, excitarea ne-lineară nu reprezintă un obstacol pentru măsurători, deoarece analiza numerică poate nivela aceste efecte indesezirabile.

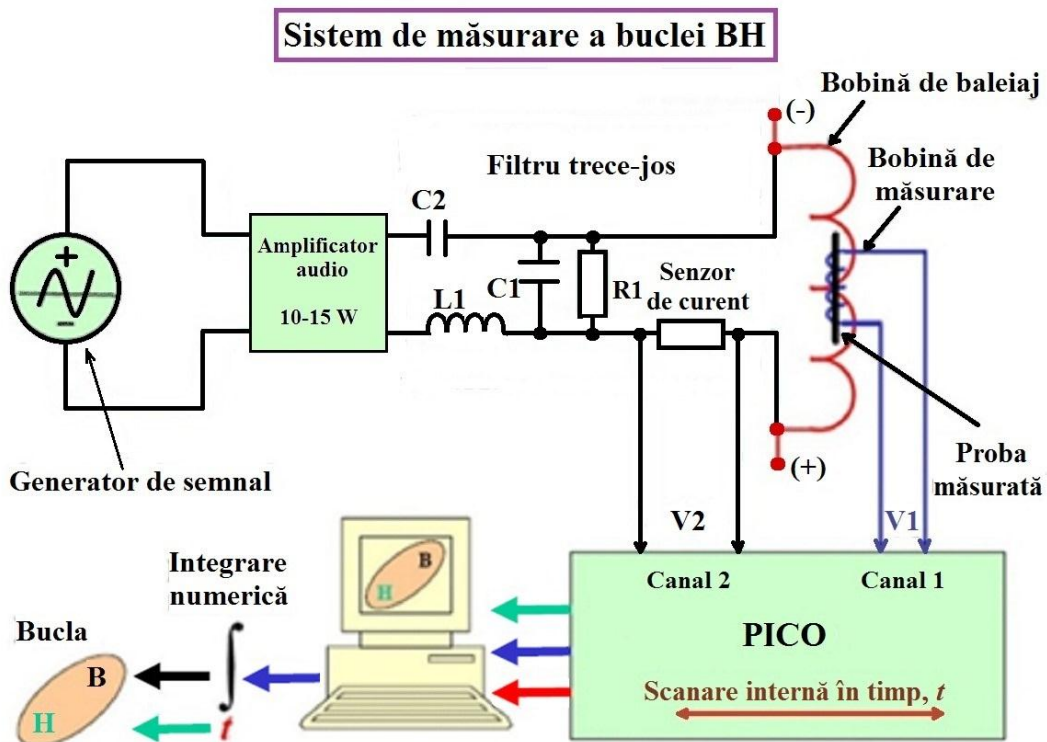


Fig. 2.9. Sistem de măsurare a histerezisului.

Magnetizarea continuă adițională a probei este utilizată pentru calibrarea preliminară a bobinelor colector după cum este arătat în figură și după cum este descris mai jos. Proba magnetică investigată este plasată în interiorul bobinei măsurătoare, care, la rândul ei, este situată în interiorul bobinei de baleiaj. Unitatea de citire poate fi un convertor analog-digital, sau un oscilograf cu cel puțin două canale. În cazul dat este utilizat un oscilograf cu 4 canale PS3424 pentru citirea datelor.

Oscilografurile primește două semnale de tensiune: (i) $V_1(t)$ de la bobină și (ii) $V_2(t)$ de la

senzorul de curent. Ambele semnale sunt corelate cu funcția de timp internă a oscilografului. În așa mod, oscilografurile transmise trei tipuri de date la calculator, suficiente pentru crearea curbei de histerezis: timpul de bază și două funcții de tensiune periodice.

Înainte de a discuta procedura de construire numerică a buclei de histerezis, trebuie de analizat semnalul în bobina măsurătoare. Figura 2.10 prezintă bobina în secțiune cu proba magnetică (microfire sau nanostructuri filiforme), precum și distribuția fluxului magnetic indus de către bobina de baleiaj în bobina măsurătoare.

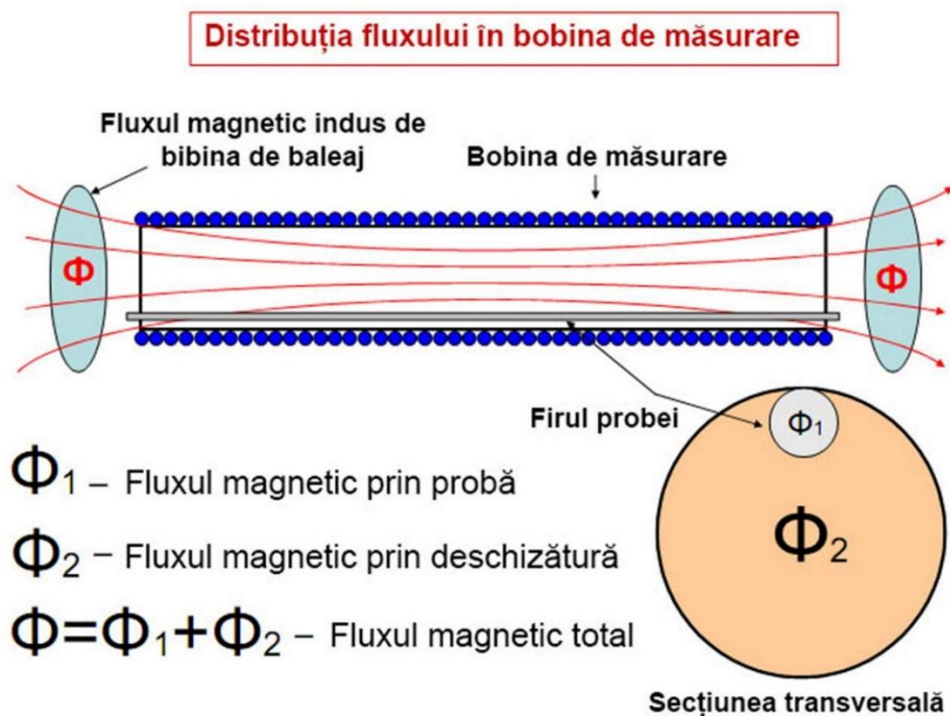


Fig. 2.10. Bobina măsurătoare în secțiune cu proba magnetică (NSF).

Conform legii Faraday, tensiunea $V_1(t)$ pentru un singur strat al bobinei măsurătoare este proporțională cu viteza de variație a fluxului magnetic total indus în bobina de baleiaj, care penetrează înfășurarea bobinei măsurătoare [158]:

$$V_1(t) = -N \frac{\partial \Phi(t)}{\partial t}, \quad (2.1)$$

unde N este numărul total de spire în bobina măsurătoare, $\Phi(t) = \iint_S (\vec{B} \circ \vec{n}) dS$ este fluxul magnetic care trece prin secțiunea transversală a bobinei de baleiaj, S este aria secțiunii transversale a bobinei, $\vec{B}(t)$ este vectorul inducției magnetice, \vec{n} este vectorul normal la secțiunea bobinei și $(\vec{B} \circ \vec{n}) = |\vec{B}| \cos(\vec{B} \wedge \vec{n})$ este reprezentarea scalară obișnuită.

Conform ecuației (2.1), doar un flux magnetic variabil poate induce o tensiune în bobina

măsurătoare. Integralul de suprafață pentru fluxul magnetic poate fi ușor calculat pentru o bobină cilindrică cu raza R și pentru o probă cilindrică cu raza r .

Fluxul total este divizat în Φ_1 , care este fluxul magnetic în probă și Φ_2 , care este fluxul în spațiul liber ne-ocupat de către probă [155]:

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 = \mu\mu_0 H \pi r^2 + \mu_0 H \pi (R^2 - r^2), \quad (2.2)$$

unde H este intensitatea câmpului magnetic indus de către bobina de baleiaj în locul de plasare a bobinei măsurătoare, $\mu_0 = 12.5663 \cdot 10^{-7}$ (H/m) este constanta magnetică, μ este permeabilitatea relativă adimensională a probei magnetice ($\mu \equiv 1$ pentru vid), $S_1 = \pi r^2$ este aria secțiunii transversale a probei, $S_2 = \pi (R^2 - r^2)$ este aria secțiunii transversale a spațiului liber ne-ocupat de către probă.

Noi presupunem că liniile vectorului $\vec{B}(t)$ sunt paralele axei bobinei, ceea ce este o aproximație satisfăcătoare. În așa caz, $(\vec{B} \circ \vec{n}) = |\vec{B}|$, și deci $B_{1,2}$ și H sunt modulele vectorilor.

Pentru probele magnetice în stare de saturație permeabilitatea magnetică μ este o funcție, care depinde de câmpul magnetic extern H , aplicat la probă: $\mu = \mu(H)$. Respectiv, Câmpul magnetic H este funcție de timp: $H = H(t)$. Prin urmare, ecuația (2.2) poate fi scrisă ca [155]:

$$\Phi(t) = \mu(H(t))\mu_0 H(t)\pi r^2 + \mu_0 H(t)\pi (R^2 - r^2) \quad (2.3)$$

Folosind ecuațiile (2.1) și (2.3) putem găsi tensiunea pe bobina măsurătoare [155]:

$$V_1(t) = -N \left(\frac{\partial B_1(t)}{\partial t} \pi r^2 + \frac{\partial B_2(t)}{\partial t} \pi (R^2 - r^2) \right) \quad (2.4)$$

unde N este numărul de spire ale bobinei măsurătoare, $B_1(t) = \mu(H(t))\mu_0 H(t)$ este inducția magnetică în probă, $B_2(t) = \mu_0 H(t)$ este inducția magnetică în vid [155],

$$\frac{\partial B_1(t)}{\partial t} = \mu_0 \frac{\partial H(t)}{\partial t} \left(\frac{\partial \mu(H)}{\partial H} H(t) + \mu(H) \right) \quad \text{și} \quad \frac{\partial B_2(t)}{\partial t} = \mu_0 \frac{\partial H(t)}{\partial t}. \quad (2.5)$$

Putem observa că $V_1(t)$ la bobina măsurătoare are un caracter diferențial în funcție de timp.

Măsurătorile buclei de histerezis dau informație despre structura magnetică a materialului, precum și despre proprietățile magnetostatice și magnetodinamice. De exemplu, firele cu magnetizare longitudinală demonstrează o buclă de histerezis dreptunghiulară, adică ele au un caracter „bi-stabil”. Firele cu magnetizare elicoidală au o buclă de histerezis cu un unghi de deschidere mare, iar cele cu magnetizare perfect circulară au o buclă de histerezis închisă.

Din ecuația (2.4) reiese că, pentru a reconstrui dependența funcțională $B_1(H)$, este necesar de a integra tensiunea $V_1(t)$ de la bobina măsurătoare și de a transforma scara timpului în scara

câmpului magnetic H [155]:

$$B_1(t) = \frac{-1}{N\pi r^2} \int V_1(t) dt - \frac{(R^2 - r^2)}{r^2} B_2(t) \quad (2.6)$$

Dependența funcțională a câmpului magnetic $H(t)$, indus de către bobina de baleiaj în regiunea în care este plasată bobina măsurătoare, este echivalentă, cu precizia unui coeficient de normalizare α , cu tensiunea $V_2(t)$, care este măsurată la senzorul de curent. Din măsurătorile $H_2(t) = \alpha V_2(t)$ putem ușor reconstrui funcția inversă $t(H)$, care este necesară pentru tranziția de la scara timpului la scara câmpului [155].

$$B_1(t)|_{t(H)} = B_1(H), \quad B_2(t)|_{t(H)} = B_2(H) \quad (2.7)$$

Prin urmare, dependența funcțională $B_1(H)$ reprezintă un integral caracteristic în raport cu timpul și câmpul.

Integrarea în conformitate cu ecuația (2.6) și tranziția de la scara timpului la scara câmpului (2.7) poate fi efectuată numeric la calculator, sau prin intermediul unui circuit integrat. Totuși, analiza numerică oferă o precizie mai înaltă și posibilitatea de a efectua diferite manipulări cu ambele semnale colectate.

Procedura de integrare a semnalului de la bobinele măsurătoare nu este o problemă atât pentru produse electronice analogice cât și pentru analiza numerică. Însă, dincolo de integrare apare problema eliminării semnalelor diferențiale indesezirabile, care apar în bobina măsurătoare.

Faptul că al doilea termen $\frac{(R^2 - r^2)}{r^2} B_2(t)$ în ecuația (2.6) nu conține nici o informație despre proba magnetică, dar depinde de timp (chiar și dacă nelinear) indică la posibilitatea de a transforma substanțial dependența funcțională $B_1(t)|_{t(H)} = B_1(H)$. În acest caz, este necesar de a elimina complet semnalul diferențial $-N\pi(R^2 - r^2) \frac{\partial B_2(t)}{\partial t}$ din $V_1(t)$ (vezi ecuația (2.4)), sau de a reduce substanțial amplitudinea lui înainte de a începe procedura de integrare.

Analiza numerică oferă posibilități unice pentru procesarea semnalelor $V_1(t)$ și $V_2(t)$, așa ca interpolarea. Prin urmare, interpolările obținute pot ulterior fi integrate analitic. În așa caz, integrarea în ecuația (2.6) înseamnă găsirea funcției primitive. Deci, majoritatea timpului consumat pentru procesarea semnalului se referă la crearea imaginilor interpolate (Figura 2.11).

Toate operațiile ulterioare sunt foarte rapide, deoarece ele sunt efectuate cu funcții analitice. În plus, interpolarea facilitează determinarea cu precizie înaltă a perioadei de oscilație a semnalului de excitare pentru bobinele de baleiaj, separând ciclul de inversie. Acest lucru este îndeosebi important, deoarece oscilografal trimite către calculator multe astfel de cicluri. Algoritmul pentru analiza numerică a semnalului este prezentat în Figura 2.12.

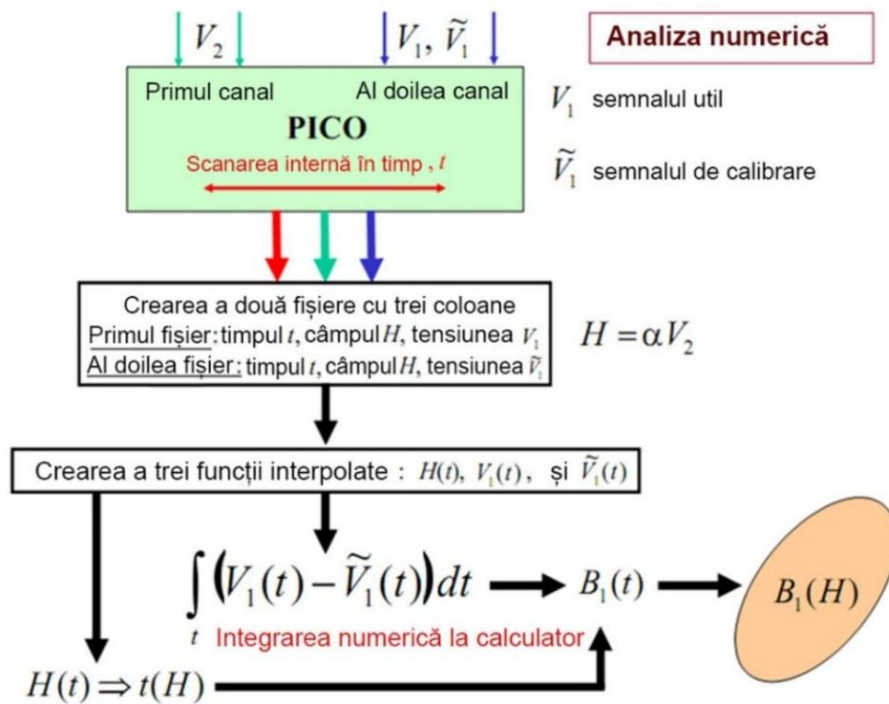


Fig. 2.11. Algoritm de procesare a datelor în analiza numerică a semnalelor recepționate.

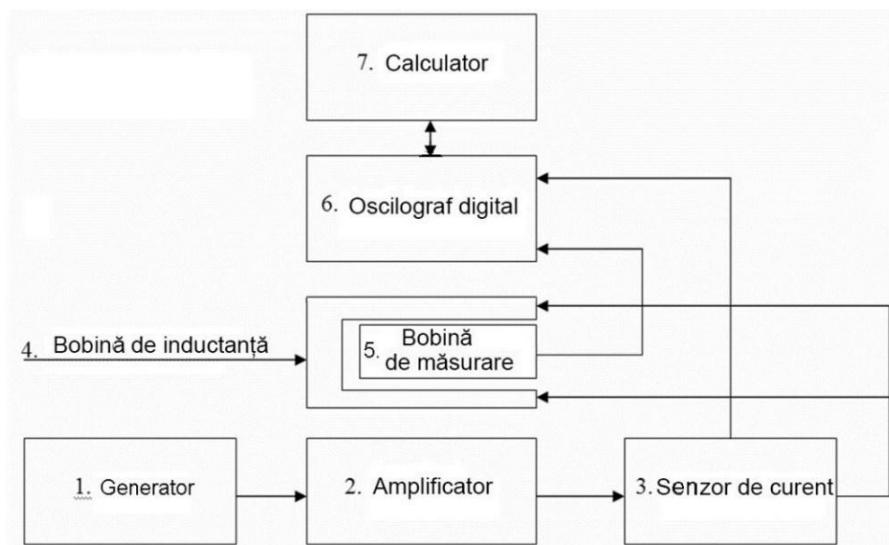


Fig. 2.12. Diagrama schematică a sistemului construit pentru investigarea proprietăților magnetice ale microfiredor. 1 - generator G3-118 care furnizează semnale cu un diapazon larg de frecvențe de la 10 Hz până la 200 kHz; 2 - bloc de amplificare cu diapazon de frecvență de la 20 Hz până la 20 kHz și cu o putere maximală de 100 W; 3 - senzor de curent LTS 15 NP pentru măsurarea curentului de alimentare a bobinei de baleiaj; 4 - bobina de baleiaj care furnizează un câmp magnetic de ordinul a 5 kA/m; 5 - bobina măsurătoare; 6 - oscilograf digital PicoScope 3424 cu 4 canale, cu rezoluție verticală de 12 bits, bandă de frecvență de 10 MHz, viteza de eșantionare de 20 MS/s, și tensiunea de intrare maximală de ± 20 V pentru construirea buclei de histererezis; 7 - calculator pentru achiziția și procesarea datelor.

A fost asamblată o instalație pentru măsurarea parametrilor magnetici a microfivelor inițiale și a nanostructurilor filiforme conform procedurilor descrise mai sus. Sistemul este creat din șapte blocuri de bază construite în așa fel ca să fie minimizate costurile (Figura 2.12).

2.6. Concluzii la capitolul 2

1. Morfologia straturilor poroase de GaP și InP obținute prin decapare anodică a plachetelor monocristaline este determinată de concentrația purtătorilor de sarcină în placheta inițială și de condițiile de decapare anodică. Prin schimbarea tensiunii de anodizare pot fi preparate straturi poroase cu diametrul porilor și grosimea pereților în diapazonul 50 nm – 200 nm. Pentru plachete de InP cu concentrația electronilor de $1.3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, ridicarea tensiunii de anodizare până la 10 V conduce la formarea structurilor cu pereți subțiri în jur de 10-15 nm, care pot fi utilizați pentru prepararea fotodetectorilor.
2. Prin iradierea unor regiuni în straturi de n-GaN cu două doze diferite de ioni, urmată de decapare fotoelectrochimică sunt preparate membrane autoportante cu grosimea de 14 nm și lățimea de 80 nm.
3. Tratatamentul termic al cristalelor de ZnTe la temperatura de 700 °C în aer timp de o oră are ca rezultat formarea unei structuri microgranulare de ZnO cu dimensiunile granulelor în jur de 1 μm, iar tratamentul termic la temperatura de 500 °C al nanofivelor de ZnTe, obținute în prealabil prin decapare electrochimică a cristalelor de ZnTe, conduce la formarea nanofivelor de ZnO cu diametrul de 50 nm.
4. Prin pulverizarea magnetron la frecvențe radio dintr-o țintă de zinc pe șabloane de aerografite este obținut un material compozit flexibil aerografite-ZnO, care constă dintr-o rețea de microtuburi de aerografite acoperite cu tetrapode de ZnO cu grosimea picioarelor sub 100 nm, în baza căruia a fost preparată o structură de dispozitiv de tip TCO/aerografite-ZnO/SnO₂/Ag.
5. Pentru a prepara nanostructuri filiforme din aliaje magnetice, instalația tehnologică pentru subțierea preformei inițiale a fost perfecționată din punct de vedere al componentelor de încălzire și întindere, prin plasarea ei pe o platformă mobilă și înzestrarea cu un dispozitiv electro-mecanic pentru dirijarea deplasării.
6. Pentru măsurarea proprietăților magnetice ale microfivelor și nanostructurilor filiforme a fost dezvoltată o instalație experimentală cu un sistem de măsurare a buclei de histerezis.

3. PROPRIETĂȚILE FOTOELECTRICE ȘI LUMINESCENTE ALE NANOSTRUCTURILOR ÎN BAZA MATERIALELOR III-V, ZnO ȘI NANOMATERIALELOR HIBRIDE 3D

3.1. Fotoconductibilitatea remanentă și stingerea optică a fotoconductibilității în nanomembrane de GaN

Pentru a clarifica natura și mecanismele fotoconductibilității remanente (FCR) 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. Figura 3.1 prezintă spectrele de catodoluminescență măsurate într-un strat masiv de GaN și într-o nanomembrană. Putem observa, că luminescența galbenă cu maximum în jur de 2.2 eV este mult mai intensă în nanomembrane în comparație cu straturile masive.

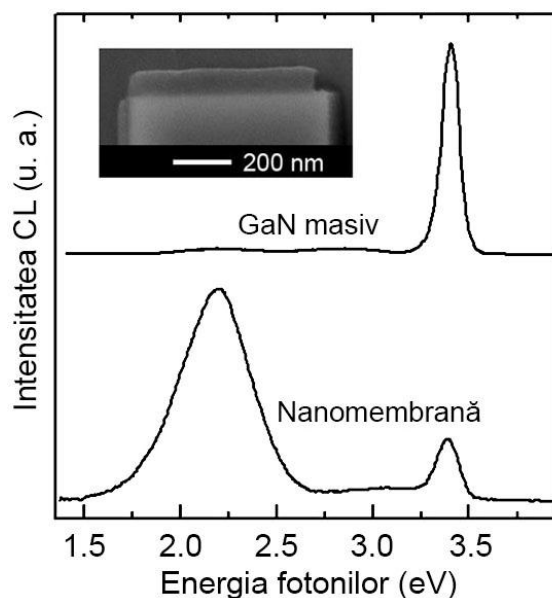


Fig. 3.1. Spectrele CL ale straturilor masive și nanomembranelor de GaN măsurate la 300 K.

Inserată este imaginea SEM a nanomembranei de GaN autosuspendate pe o structură dreptunghiulară preparată în baza unui strat masiv de GaN.

Relația dintre luminescența galbenă, FCR, și stingerea optică (SO) a fotoconductibilității a în straturi masive de GaN a fost subiectul unor discuții detaliate în literatura de specialitate [159-163]. Studiul detaliat efectuat în diferite straturi de GaN prin excitarea probelor cu două fascicule de radiație monocromatică cu diferite lungimi de undă și diferite intensități a demonstrat că nu există o corelație între FCR și intensitatea luminescenței galbene, totodată fiind evidențiată legătura dintre FCR și SO a fotoconductibilității. Ca rezultat a fost propus un model, care explică

aceste relații prin faptul că FCR este asociată cu un centru de captură de electroni localizat la $E_c - 2.0$ eV, iar SO provine de la centrele de captură de goluri cu nivelul energetic situat în jur de $E_v + 1.0$ eV. Cât privește natura acestor centre, s-a sugerat că defectul adânc metastabil implicat în FCR este un defect de antistructură a nitrogenului, iar vacanța galiului este responsabilă de SO.

Figura 3.2 compară efectele FCR și SO în straturi masive de GaN și în nanomembrane. FCR este indusă de către sursa de radiație “A” cu lungimea de undă de 365 nm, totodată fiind investigat efectul excitației cu radiație de la a doua sursă “B” cu diferite lungimi de undă.

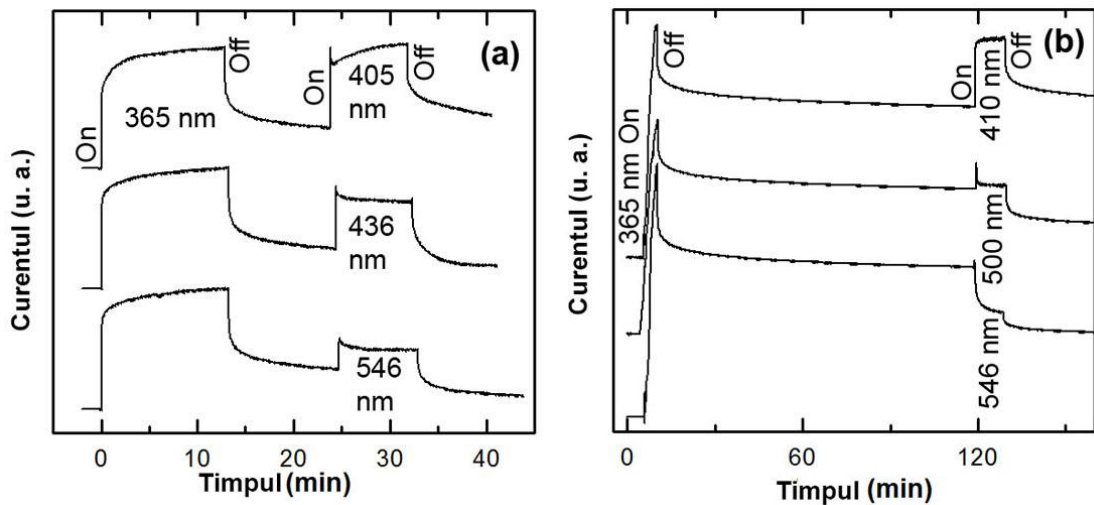


Fig. 3.2. a) Cinetica FC în straturi masive de GaN (a) și nanomembrane (b) excitate cu radiație de la o sursă cu lungimea de undă de 365 nm urmată de excitarea de la sursa a doua cu diferite lungimi de undă.

Din Figura 3.2 se vede că excitarea straturilor masive de GaN cu radiația de la a doua sursă “B” induce FCR, dar nu SO, indiferent de lungimea de undă a radiației de la sursa “B”. Studiul efectuat anterior a arătat că în straturi masive de GaN SO a fotoconductibilității se produce cu condiția ca energia fotonilor de la sursele de radiație să satisfacă condiția (i) $h\nu_A > 2.0$ eV; (ii) 1.0 eV $< h\nu_B < 2.6$ eV; (iii) $h\nu_B < h\nu_A$. În plus, s-a demonstrat că SO a FC are loc doar la intensități joase ale radiației de la sursa “B”, atunci când energia cuantelor este din intervalul 2.0 eV $< h\nu_B < 2.6$ eV. Pe de altă parte, FCR nu este stinsă nici odată în straturi masive de GaN. Un alt comportament este observat în nanomembrane de GaN. După cum se vede din Figura 3.2(b), radiația cu lungimea de undă mai lungă decât 500 nm (adică cu energia cuantelor $h\nu_B < 2.5$ eV) produce SO a FCR induse de către radiația de la prima sursă cu lungimea de undă de 365 nm.

Aceste rezultate conduc la concluzia că densitatea defectelor responsabile de SO a FC, inclusiv a FCR, este mult mai mare în nanomembrane decât în straturi de GaN [164,165]. În baza

analizei acestor rezultate, combinate cu datele prezentate în lucrările [159,166] 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 3.3). Conform acestui model, concentrația defectelor responsabile de stingerea optică a fotoconductibilității este mai mare în nanomembrane și nanofire de GaN decât în straturi masive. Aceleași defecte determină luminescența galbenă atât în straturi masive, cât și în nanomembrane 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.

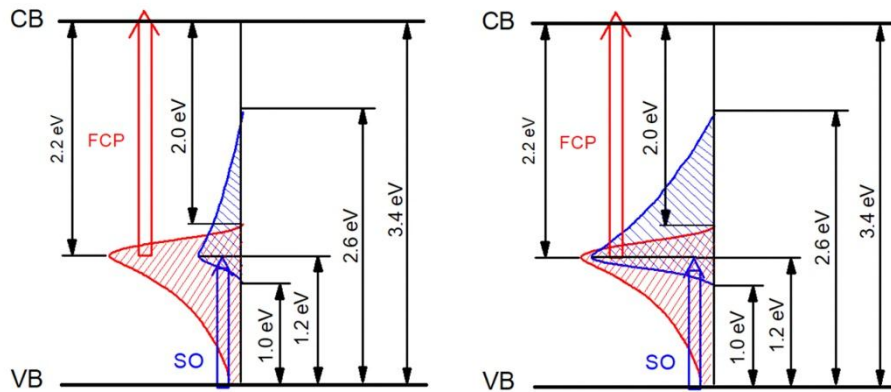


Fig. 3.3. Modelul centrelor responsabile de fotoconductibilitatea remanentă și stingerea optică a fotoconductibilității în straturi masive (a) și nanomembrane de GaN (b).

3.2. Relaxarea fotoconductibilității de lungă durată și fotoconductibilitatea remanentă în structuri poroase de GaP

Relaxarea FC a fost studiată în cristale masive și în structuri poroase preparate în baza plachetelor monocristaline de GaP cu două concentrații a purtătorilor de sarcină $n_1 = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ și $n_2 = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ at 300 K [165], notate ca GaP1 și GaP2, respectiv, după cum este descris în capitolul 2. Figurile 3.4 - 3.10 compară relaxarea fotoconductibilității în probe masive și poroase de GaP măsurate la temperaturi de 150 K și 125 K cu diferite densități de excitare optică.

Din Figurile 3.4 - 3.10 putem observa că 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 pentru probele poroase. Prezența a două componente în relaxarea FC se evidențiază și mai clar la prezentarea graficului cu intervalul de timp lărgit (Figura 3.6) și prezentarea fotocurentului în scară logaritmică (insetul din Figura 3.6), care evidențiază clar două pante diferite în relaxarea

fotoconductibilității.

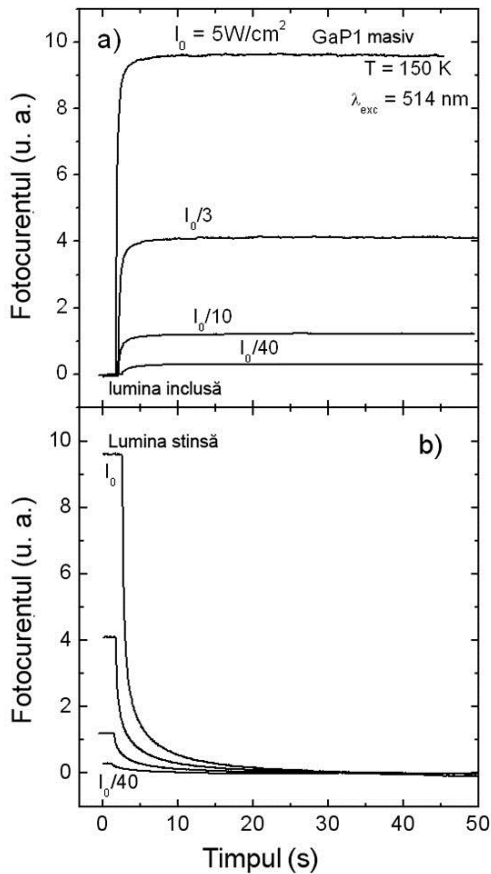


Fig. 3.4. Relaxarea FC în probe masive de GaP1 la diferite densități de excitare optică la temperatura $T=150$ K. a) la includerea iluminării; b) la stingerea iluminării.

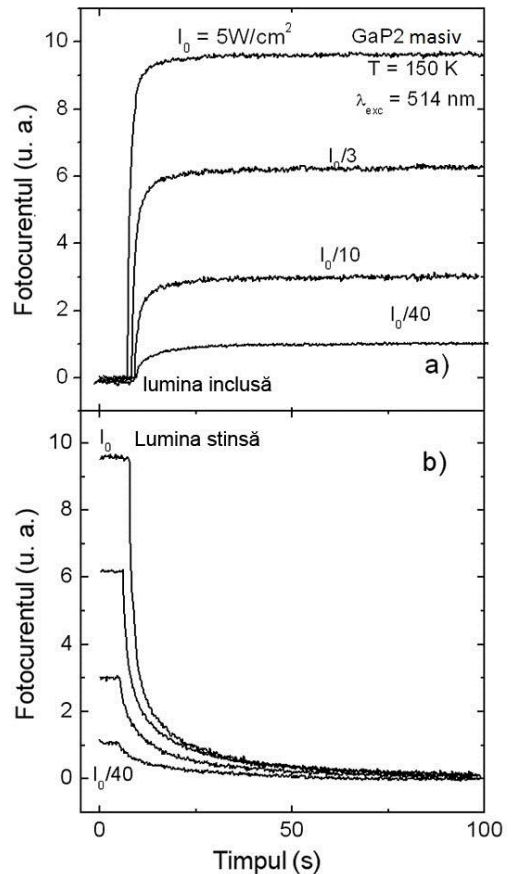


Fig. 3.5. Relaxarea FC în probe masive de GaP2 la diferite densități de excitare optică la temperatura $T=150$ K. a) la includerea iluminării; b) la stingerea iluminării.

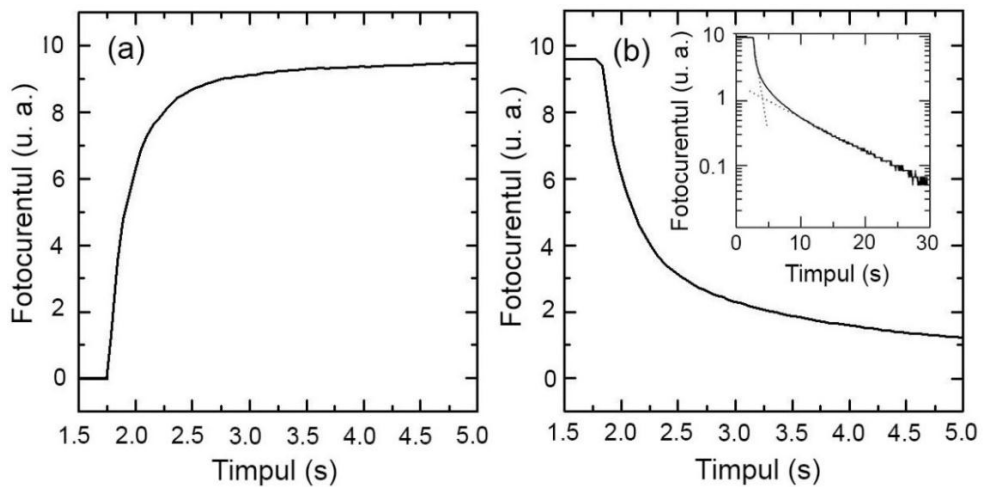


Fig. 3.6. Relaxarea FC în probe masive de GaP1 la diferite densitatea de excitare optică de 5 W/cm^2 la temperatura $T=150$ K. a) la includerea iluminării; b) la stingerea iluminării. Inserat este graficul la scară logaritmică.

Componenta lentă manifestă caracteristici inerente relaxării fotoconductibilității de lungă durată (RFCLD): (i) RFCLD este excitată atât cu lumină intrinsecă, cât și cu lumină extrinsecă; (ii) relaxarea FC este asimetrică în raport cu includerea sau stingerea luminii; (iii) timpul de relaxare după includerea luminii depinde de intensitatea luminii (durata relaxării descrește cu creșterea intensității luminii), iar timpul de relaxare la stingerea luminii nu depinde de intensitatea luminii; (iv) timpul de relaxare instantaneu dă dovadă de activare termică $\tau = \tau_0 \exp(E_b/kT)$ (sensul fizic al parametrilor τ_0 și E_b va fi discutat mai jos); (v) valoarea parametrului E_b crește în timpul relaxării, ceea ce rezultă într-o tranziție mai lentă decât cea exponențială. La temperaturi joase, τ poate atinge valori atât de joase că, aparent, conductibilitatea nu se schimbă în timp, adică se manifestă fenomenul FCR; (vi) dependența componentei lente a relaxării FC de intensitatea luminii este sub-lineară, sau este lineară la intensități joase de până la o oarecare valoare I_c , atingând saturația la intensități mari a luminii. Valoarea I_c crește cu creșterea temperaturii.

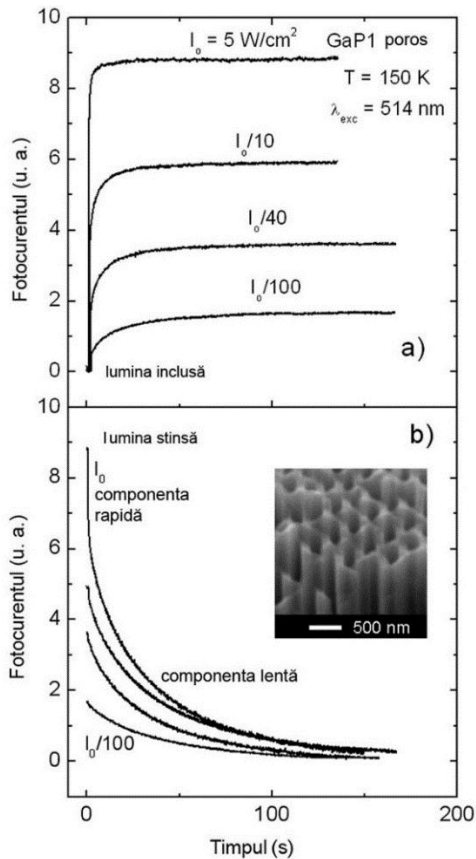


Fig. 3.7. Relaxarea FC în probe poroase de GaP1 la diferite densități de excitare optică la temperatura $T=150$ K. a) la includerea iluminării; b) la stingerea iluminării. Inserată este imaginea SEM a probei.

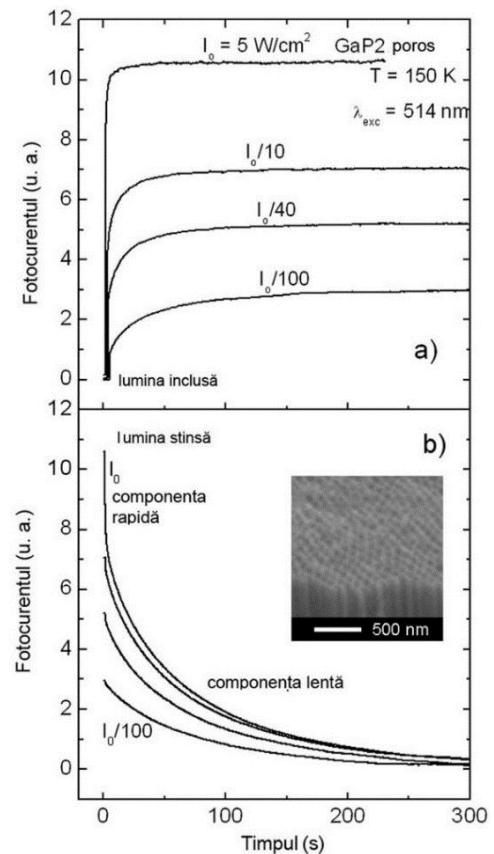


Fig. 3.8. Relaxarea FC în probe poroase de GaP2 la diferite densități de excitare optică la temperatura $T=150$ K. a) la includerea iluminării; b) la stingerea iluminării. Inserată este imaginea SEM a probei.

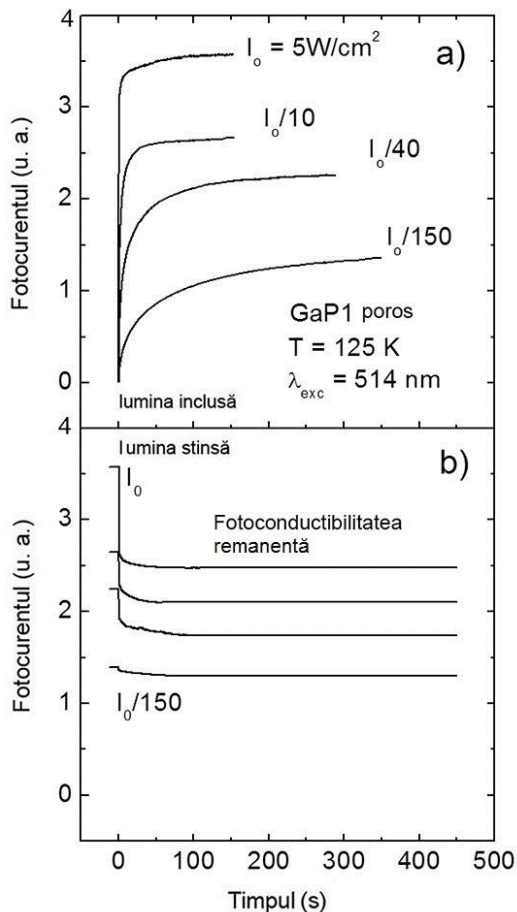


Fig. 3.9. Relaxarea FC în probe poroase GaP1 la diferite densități de excitare optică la temperatura $T=125$ K. a) la includerea iluminării; b) la stingerea iluminării

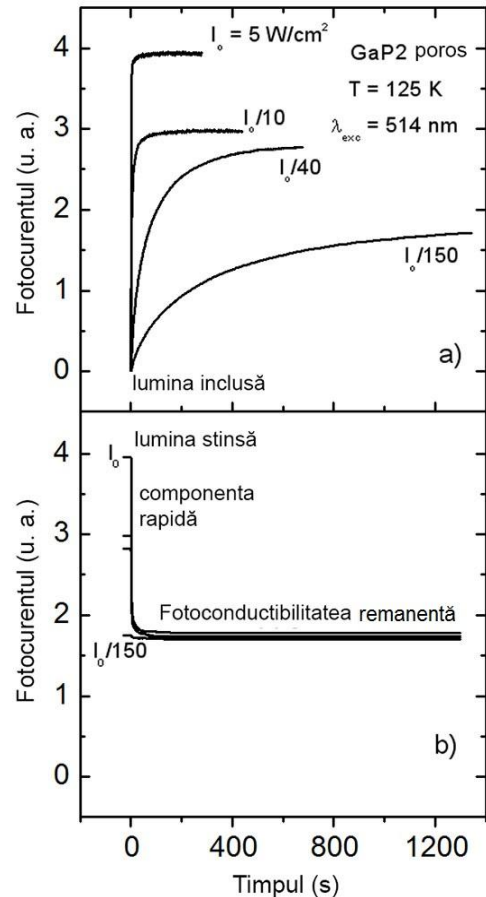


Fig. 3.10. Relaxarea FC în probe poroase GaP2 la diferite densități de excitare optică la temperatura $T=125$ K. a) la includerea iluminării; b) la stingerea iluminării

După cum s-a arătat în capitolul 1, este cunoscut faptul că fenomenele RFCLD și FCR se explică prin formarea barierelor de potențial spațiale datorită neomogenităților în probe [36,37,167,168]. De fapt, atât în probele masive de GaP cât și în cele poroase se observă aceste fenomene, dar ele sunt mai evidente în probele poroase, iar natura lor este diferită în materialul poros și în cel masiv.

Formarea barierelor de potențial distribuite aleatoriu în probele masive de GaP se datorează nivelului înalt de dopare cu Te și compensării parțiale a donatorilor de telur cu impurități acceptoare incontroleabile. După cum s-a menționat în capitolul 1, amplitudinea reliefului de potențial în semiconductorii dopați și compensați este proporțională cu $(1-K)^{-1/3}$, unde K este gradul de compensare [36]. Din comparația figurilor 3.4 și 3.5 se observă că durata timpului de relaxare a FC în proba GaP2 este de circa trei ori mai mare decât în proba GaP1. Această diferență se

datorează creșterii gradului de compensare cu creșterea concentrației purtătorilor de sarcină de la $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ în proba GaP1 până la $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ în proba GaP2. Din analiza dependenței de temperatură a timpului de relaxare a fotoconductibilității pentru proba GaP2 a fost determinată valoarea medie a barierelor de potențial pentru recombinarea purtătorilor de sarcină fotoexcitați ca fiind egală cu 25 meV. Utilizând aparatul matematic dezvoltat pentru mecanismele fotoconductibilității remanente în semiconductorii compensați, descris în capitolul 1, a fost estimat gradul de compensare în proba GaP2: $K = N_A/N_D = 0.8$.

În probele poroase de GaP barierele de potențial sunt induse de porozitate și ele pot fi controlate prin morfologie și gradul de porozitate al materialului. Formarea barierelor de potențial în material GaP poros a fost anterior confirmată prin studiul curenților termostimulați și spectroscopia Raman [169]. Aceste investigații au arătat că purtătorii de sarcină fotoexcitați sunt confinați în regiunile (III) din Figura 2.1, ceea ce conduce la apariția tensiunilor mecanice în structura poroasă, care la rândul lor conduc la formarea unor câmpuri electrice la scara dimensiunilor porilor și a grosimii pereților structurilor poroase. Valoarea câmpurilor electrice locale a fost determinată din comparația deplasării modurilor de împrăștiere Raman în structurile poroase în raport cu materialul masiv, care s-a dovedit a fi egală cu $5 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ pentru structura poroasă GaP2 cu concentrația electronilor liberi de $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ și $2.5 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ pentru structura poroasă GaP1 cu concentrația electronilor liberi de $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Aceste câmpuri electrice locale conduc la fluctuații de potențial similare celor induse de neomogenități conform modelului prezentat în Figura 1.7. Barierele de potențial E_b pentru purtătorii de sarcină fotoexcitați pot fi determinate din analiza dependenței de temperatură a valorii medii a timpului de viață al purtătorilor de sarcină. Deoarece în acest caz recombinarea purtătorilor de sarcină este determinată de necesitatea depășirii barierei de potențial E_b , timpul de viață al purtătorilor excitați este descris de către dependența $\tau = \tau_0 \exp(E_b/kT)$, iar concentrația lor staționară este $\Delta n = \alpha \beta I \tau_0 \{E_b(\Delta n)/kT\}$, unde α și β sunt coeficientul de absorbție și randamentul cuantic, respectiv; I este intensitatea luminii, iar τ_0 este timpul de recombinare atunci când înălțimea barierei de potențial este egală cu zero.

Valoarea E_b pentru proba poroasă GaP1 s-a dovedit a fi egală cu 110 meV (Figura 3.11), iar pentru proba poroasă GaP2 ea este în jur de 210 meV (Figura 3.12). Pentru corelarea dintre câmpurile electrice locale E , amplitudinea fluctuațiilor de potențial Δ și dimensiunile porilor d poate fi propusă o formulă empirică similară celei, care leagă fluctuațiile de potențial cu gradul de compensare al cristalelor semiconductoare:

$$\Delta \sim E \sim (d)^{-1/2}, \quad (3.1)$$

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.

Evident că separarea purtătorilor de sarcină excitați creează câmpuri electrice opuse barierelor de potențial existente, ceea ce conduce la descreșterea amplitudinii reliefului de potențial. Prin urmare, dependența $\Delta n(I)$ este sublinară cu excepția regiunii lineare la valori foarte joase ale intensității luminii, unde valoarea Δn este prea joasă ca să schimbe semnificativ valoarea E_b . La valori înalte ale intensității luminii, Δn este saturată.

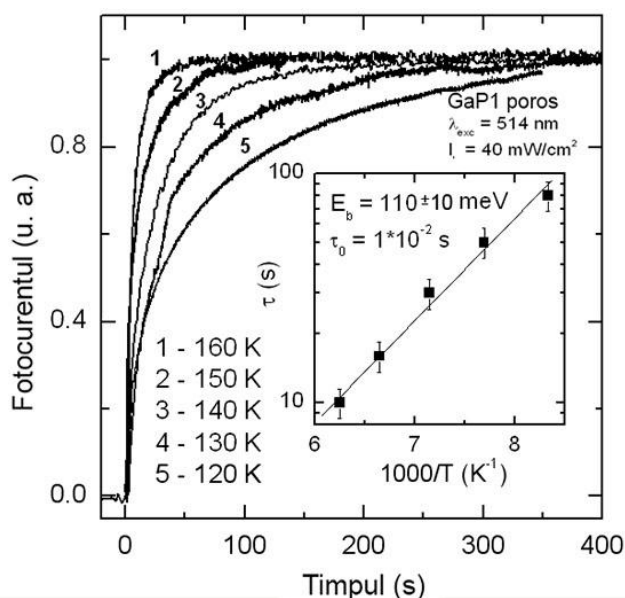


Fig. 3.11. Relaxarea FC normalizată pentru proba poroasă GaP1 la diferite temperaturi. Inserată este dependența de temperatură a timpului de relaxare instantaneu.

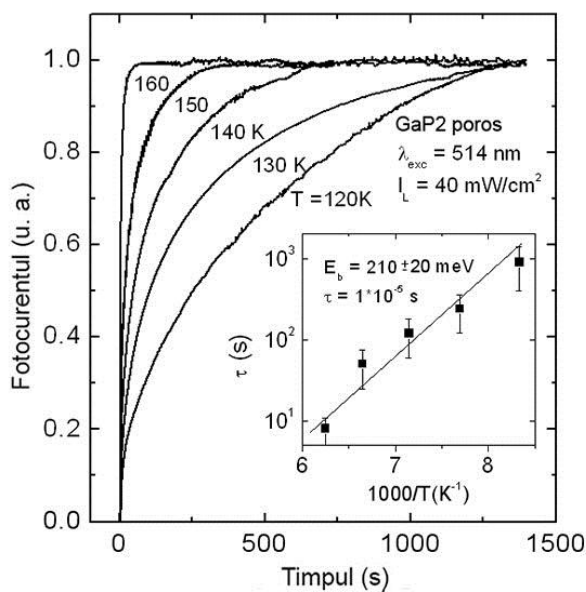


Fig. 3.12. Relaxarea FC normalizată pentru proba poroasă GaP2 la diferite temperaturi. Inserată este dependența de temperatură a timpului de relaxare instantaneu.

După cum se vede din Figura 3.7 și Figura 3.9, componenta lentă a relaxării este departe de saturație în proba poroasă GaP1 la temperatura 150 K la excitare cu intensitatea de 125 mW ($I_0/40$), iar la temperatura de 125 K în aceleași condiții de excitare ea este aproape de saturație. Cu creșterea intensității de excitare de la 125 mW până la 500 mW, fotocurentul crește de doar 2.3 ori la temperatura de 125 K. Efectul de saturație este și mai pronunțat în proba GaP2, așa că fotocurentul este practic totalmente saturat la temperatura de 125 K la puterea de excitare de 125 mW (Figura 3.10).

Rezultatele acestui studiu demonstrează că mecanismul responsabil de FCR în probele nanostructurate de GaP și GaN este diferit. În straturile masive și în nanomembrane de GaN atât efectele FCR și SO, cât și luminescența galbenă sunt determinate de defecte punctiforme

metastabile, doar că concentrația defectelor responsabile de SO și luminescența galbenă este mai înaltă în nanomembrane decât în straturile masive, conform modelului prezentat în Figura 3.3. Efectul FCR în materialul GaP masiv și nanoporos este datorat barierelor de potențial distribuite aleatoriu, care este asociat cu gradul înalt de dopare cu Te și compensarea parțială în probele masive, pe de o parte, și este determinat de morfologia materialului nanostructurat în probele poroase, pe de altă parte. Amplitudinea fluctuațiilor de potențial și, respectiv, bariera de potențial pentru recombinarea purtătorilor de sarcină fotoexcitați este mai joasă în materialul masiv cu gradul de compensare de 80%, utilizat în aceste experimente, decât în materialul nanoporos. Totodată, acești parametri cresc cu descreșterea dimensiunilor porilor, după cum este ilustrat în modelul din Figura 3.13.

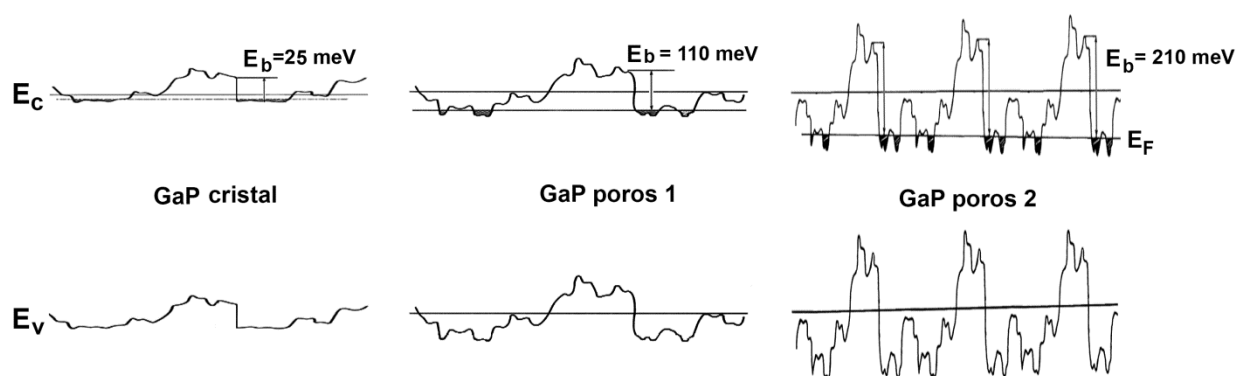


Fig. 3.13. Modelul fluctuațiilor de potențial responsabile de relaxarea fotoconductibilității de lungă durată și fotoconductibilitatea remanentă în probele masive și cele poroase de GaP.

3.3. Relaxarea fotoconductibilității în fosfură de indiu nanostructurată

Figurile 3.14 și 3.15 arată relaxarea FC într-o probă poroasă de InP la temperatura $T = 150$ K și 120 K, respectiv [170,171]. Putem vedea că, ca și în cazul probelor poroase de GaP, relaxarea FC constă din două componente: rapidă și lentă, iar componenta lentă manifestă aceleași caracteristici inerente RFCLD ca și în probele de GaP:

- timp de relaxare lung;
- relaxarea asimetrică la includerea și la stingerea luminii;
- dependența timpului de relaxare la includerea luminii de intensitatea iluminării și independența lui de intensitatea radiației la stingerea luminii;
- activarea termică a timpului de relaxare instantaneu.

La temperaturi joase timpul de relaxare poate fi atât de lung, încât se manifestă fenomenul FCR după cum se observă din Figura 3.15. După cum s-a menționat mai sus, acest comportament se explică în baza modelului barierelor de potențial cu distribuție spațială, formarea căreia este

preconizată în mod natural în probele poroase.

Figura 3.16 prezintă relaxarea FC măsurată pe o probă poroasă de InP la diferite temperaturi la o densitate de excitare optică fixă 0.5 W/cm^2 . După cum s-a menționat mai sus, relaxarea FC în intervalul de temperaturi de la temperatura camerei până la 100 K se explică în cadrul modelului cu bariere de potențial distribuite spațial. Însă, la temperaturi mai joase mecanismul de relaxare a FC se schimbă, după cum se vede din curba 4 măsurată la 30 K. La această temperatură, se observă fenomenul fotoconductibilității negative, care nu poate fi explicat în cadrul modelului cu bariere de potențial distribuite spațial. FC negativă a fost anterior observată în materiale nanostructurate eterogene așa ca nanocristale de Ge încorporate în matrice dielectrică de Al_2O_3 sau [72], heterostructuri Ge/Si cu puncte cuantice, sau filme nanostructurate cu nanoparticule metalice [71-74].

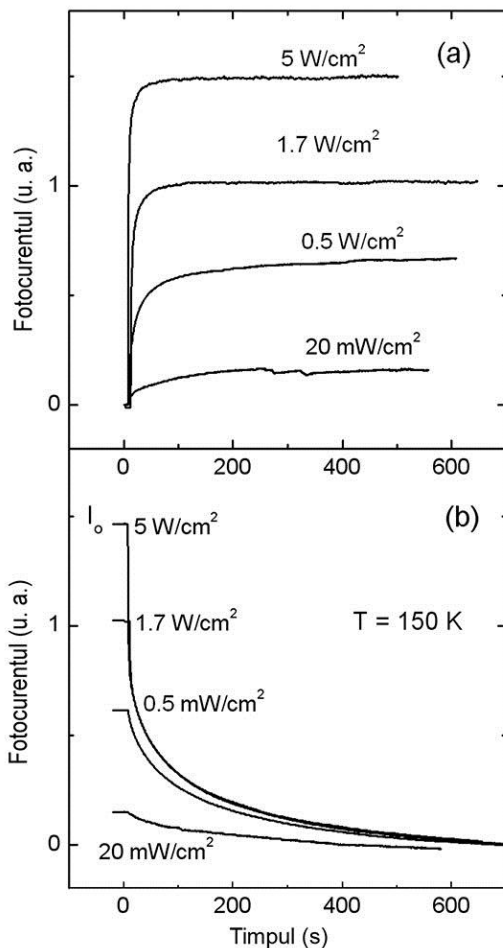


Fig. 3.14. Relaxarea FC în probă poroasă de InP la diferite densități de excitare optică la temperatura $T=150 \text{ K}$. a) la includerea iluminării; b) la stingerea iluminării.

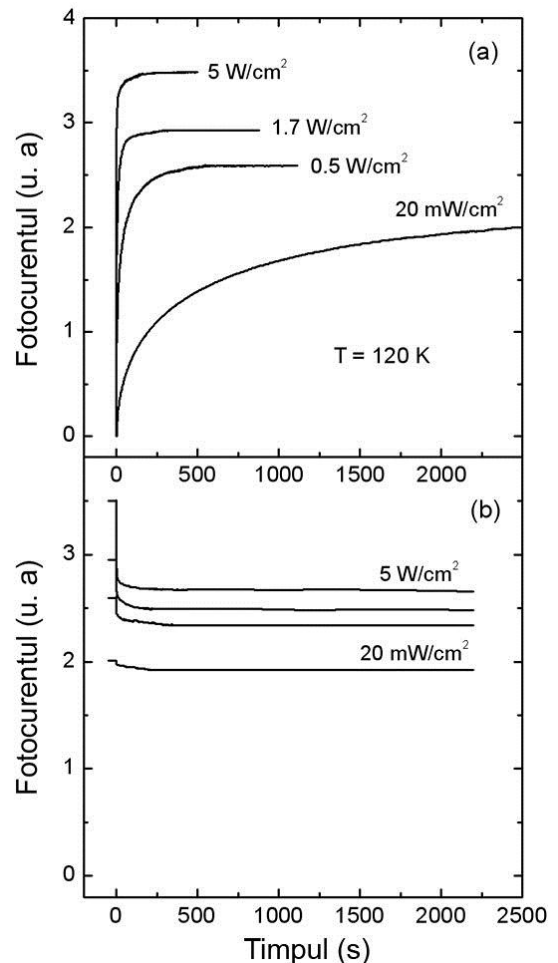


Fig. 3.15. Relaxarea FC în probă poroasă de InP la diferite densități de excitare optică la temperatura $T=120 \text{ K}$. a) la includerea iluminării; b) la stingerea iluminării.

Straturile poroase investigate în această lucrare reprezintă de asemenea nanostructuri eterogene compuse din scheletul poros de InP și porii umpluți cu aer. Fotoconductibilitatea negativă în filme nanostructurate cu nanoparticule metalice de obicei este explicată în termenii unui nou canal de împrăștiere datorită interacțiunii dintre electroni și rezonanțele plasmonilor de suprafață excitați în structuri nanometrice [74]. Mai mult decât atât, s-a arătat că plasmonii de suprafață sunt excitați nu numai în nanostructuri metalice, dar și în straturi nanoporoase de Si, sau în nanofire de InP [75,76]. Deci, excitarea plasmonilor de suprafață și apariția unui canal nou de împrăștiere a purtătorilor de sarcină pot explica observarea FC negative în straturile poroase de InP la temperaturi joase.

Comportamentul relaxării fotocurentului într-o membrană ultrasubțire de InP este cu totul diferit de cel observat în probele poroase, după cum se vede din Figura 3.16. În comparație cu materialul poros, nu se observă FCR în membrana ultrasubțire chiar și la temperaturi foarte joase (30 K). În comparație cu proba poroasă, în nanomembrană nu se observă nici fotoconductibilitate remanentă, nici negativă chiar și la temperaturi joase de 30 K. Trebuie de menționat că timpul de relaxare descrește cu descreșterea temperaturii de la 300 K până la 200 K, spre deosebire de cazul materialului poros.

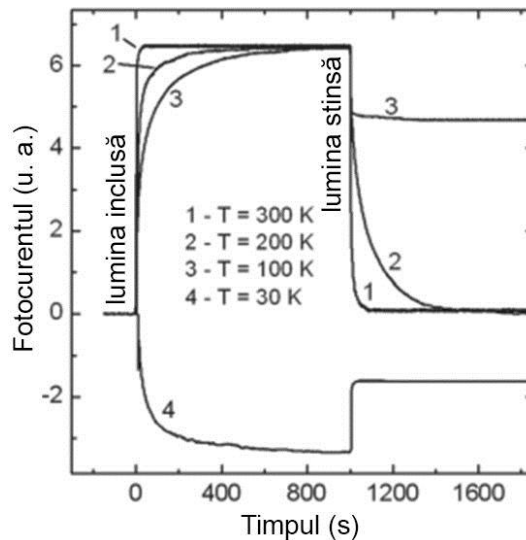


Fig. 3.16. Fotocurentul măsurat la diferite temperaturi într-un strat poros de InP la densitatea de excitare de 0.5 Wcm^{-2} .

Trebuie de menționat că membrana este totalmente epuizată de purtători de sarcină, datorită grosimii mici în comparație cu grosimea stratului săracit de sarcină L_D . Prin urmare, ea este omogenă din punct de vedere a distribuției purtătorilor liberi, iar relaxarea FC nu este guvernată de existența barierelor de potențial. Datorită suprafeței extrem de mari a membranei în comparație cu volumul ei, procesul de relaxare a FC este guvernat în acest caz de stările de suprafață. Influența

mediului ambiant asupra fotoconductibilității, după cum se observă din comparația curbei 1 măsurate în aer și curba 2 măsurată în vid (Figura 3.17) confirmă această ipoteză. Descreșterea rezistenței electrice (creșterea curentului) în vid, care este cauzată de către desorbția oxigenului de la suprafață, a fost observată anterior și în alți semiconductori, după cum s-a discutat în capitolul 1.

Pe de altă parte, relaxarea FC în membrana ultrasubțire este diferită și de cea inerentă materialului masiv inițial (Figura 3.18). În materialul masiv, relaxarea FC este similară celei observate în proba poroasă, doar că timpul de relaxare este mult mai scurt. Relaxarea FC este de asemenea asimetrică în raport cu secvențele de includere/stingere a luminii, timpul de tranziție după stingerea luminii fiind dependent de intensitatea luminii (durata lui scade cu creșterea intensității luminii), iar timpul de relaxare după stingerea luminii este independent de intensitatea luminii. Această înseamnă că, spre deosebire de membrana ultrasubțire, relaxarea FC în materialul masiv inițial de InP este guvernată de barierele de potențial cauzate de neomogenități. Însă, natura acestor fluctuații de potențial este diferită de cea inerentă probei poroase. Atunci când fluctuațiile de potențial în proba poroasă sunt induse de porozitate, formarea barierele de potențial distribuite aleatoriu în materialul masiv InP este datorată nivelului înalt de dopare și compensării parțiale.

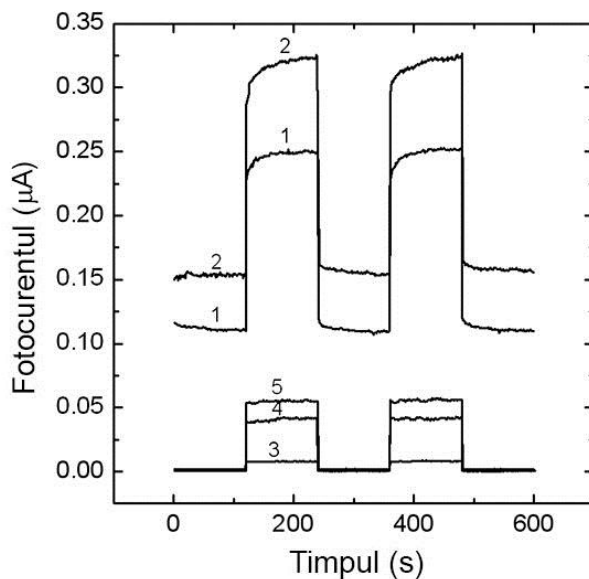


Fig. 3.17. Fotocurentul măsurat la diferite temperaturi în proba cu morfologia din Figura 2.2: 1 - 300 K în aer; 2 - 300 K în vid; 3 - 200 K, 4 - 100 K; 5 - 30 K.

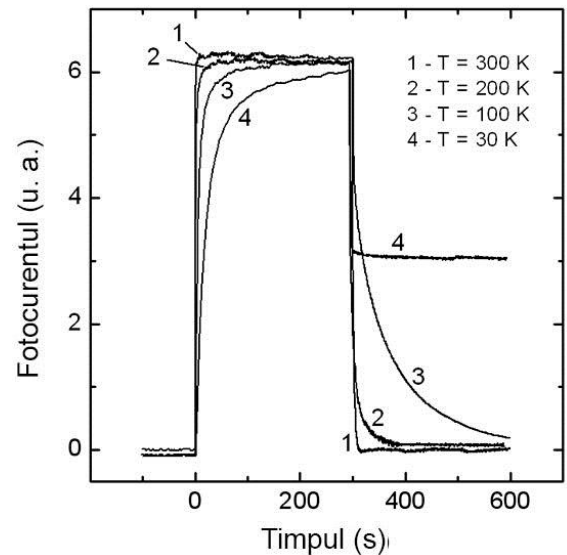


Fig. 3.18. Fotocurentul măsurat la diferite temperaturi în proba masivă de InP la puterea de excitare de 0.5 W/cm^2 .

După cum s-a menționat mai sus, amplitudinea reliefului de potențial în semiconductorii dopați depinde de gradul de compensare ca $(1-K)^{-1/3}$. Cu descreșterea temperaturii gradul de compensare crește, iar relieful de potențial devine mai pronunțat, ceea ce conduce la FCR după cum o demonstrează curba 4 din Figura 3.18. Însă, o FCR pronunțată se observă în proba masivă de InP doar la temperaturi mult mai joase decât 100 K (de exemplu, la 30 K), iar în proba poroasă FCR se manifestă la temperaturi mai înalte decât 100 K (de exemplu, la 120 K, după cum este arătat în Figura 3.15(b)). Aceasta înseamnă că amplitudinea fluctuațiilor de potențial induse de porozitate este mai mare în comparație cu cea indusă de către dopare și compensare în materialul masiv, ceea ce indică la un grad redus de compensare în plachetele de InP utilizate.

Dependența de temperatură a curentului de întuneric și a fotosensibilității, definită ca raportul dintre fotocurent ΔI și curentul de întuneric I_{dark} , este analizată din graficul Arrenius prezentat în Figura 3.19 pentru membrana ultrasubțire de InP. Descreșterea abruptă a conductibilității electrice cu mai mult de două ordine de mărime cu descreșterea temperaturii de la 300 K până la 200 K (până la $1000/T = 5$) și dependența de temperatură a conductibilității în acest diapazon de temperaturi demonstrează un caracter de activare (vezi linia punctată din Figura 3.19). Descreșterea conductibilității la temperaturi mai joase decât 200 K este mult mai lentă.

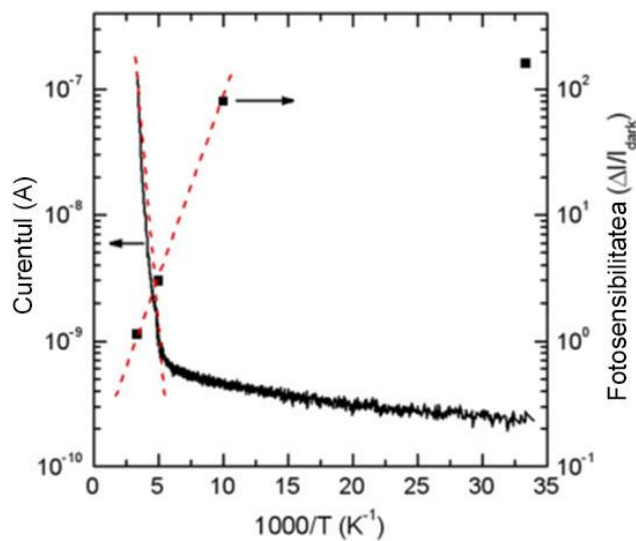


Fig. 3.19. Dependenta de temperatură a curentului la întuneric (curba solidă, axa din stânga) și a fotosensibilității (pătrate, axa din dreapta) în membrana ultrasubțire de InP. Liniile punctate sunt prezentate pentru a evidenția caracterul de activare al conductibilității și fotosensibilității la temperaturi înalte.

Deoarece membrana este epuizată de purtători de sarcină, putem presupune că comportamentul observat al conductibilității și fotoconductibilității este determinat de către stările

de suprafață. Trebuie de menționat că conductibilitatea prin stările de suprafață a fost anterior investigată în nanomembrane de siliciu [172]. Fotoconductibilitatea demonstrează o creștere exponențială cu descreșterea temperaturii de la 300 K până la 100 K. Însă, energia de activare a acestei dependențe este mai joasă decât energia de activare a conductibilității la întuneric, deoarece există câteva canale de excitare a FC. Unul dintre aceste canale este legat de excitarea perechilor electron-gol în volumul membranei prin excitarea intrinsecă cu migrația ulterioară a purtătorilor către suprafață. Un alt canal este asociat cu excitarea purtătorilor direct către stările de suprafață. Însă, natura stărilor de suprafață în membrana ultrasubțire de InP și implicarea lor în procesele de excitare și relaxare a FC rămâne încă neelucidată.

Putem trage concluzia că predominarea suprafețelor atât în straturi poroase cât și în membrane ultrasubțiri de InP conduce la diferite mecanisme ale relaxării FC (creșterii și descreșterii FC) în funcție de morfologia probei și de temperatură. În stratul poros de InP mecanismul predominant este legat de existența fluctuațiilor de potențial, care induc bariere de potențial în intervalul de temperaturi de la 100 K până la 300 K. la temperaturi sub 100 K este posibil ca mecanismul predominant să fie determinat de excitarea plasmonilor de suprafață și apariția unui nou canal de împrăștiere a purtătorilor de sarcină, care conduce la FC negativă. Pe de altă parte, procesele de relaxare a FC sunt guvernate de către stările de suprafață în membrane ultrasubțiri de InP. Spre deosebire de aceasta, relaxarea FC în probe masive de InP este guvernată de barierele de potențial induse de fluctuațiile de potențial cauzate de gradul înalt de dopare și compensare parțială, chiar și la temperaturi mult mai joase decât 100 K, iar FC negativă nu se observă, deoarece plasmonii de suprafață nu pot fi excitați în proba masivă. Prezența a două componente (rapidă și lentă) în relaxarea FC, precum și efectul FCR și FC negative, care conduc la apariția câtorva stări de conductibilitate a fost de asemenea observată în probe poroase de GaP, sugerând că aceste efecte facilitează elaborarea dispozitivelor optoelectronice de memorie și comutatoare cu câteva stări [48].

Aceste rezultate demonstrează posibilitățile de dirijare cu FCR în structurile poroase de InP prin schimbarea morfologiei lor. În probele poroase de InP cu grosimea pereților scheletului poros comparabilă cu diametrul porilor, purtătorii fotoexcitați trebuie să depășească barierele de potențial induse de porozitate pentru a recombină, ceea ce conduce la RFCLD la temperaturi înalte și la FCR la temperaturi joase. Fenomenul FCR este observat și în probe masive de InP la temperaturi joase. Însă, barierele de potențial sunt mai joase în acest caz în comparație cu probele poroase, iar natura fluctuațiilor de potențial, care produc aceste bariere de potențial, este diferită de cea inerentă probelor poroase, ea fiind determinată de gradul înalt de dopare și de compensarea parțială. Deoarece barierele de potențial pentru recombinarea purtătorilor fotoexcitați sunt mai

joase în plachetele masive, FCR este observată la temperaturi mai joase în comparație cu straturile poroase. Relaxarea FC în membrane ultrasubțiri de InP este diferită de cea inerentă probelor masive sau poroase. Fotoconductibilitatea remanentă este stinsă în membrane ultrasubțiri de InP, procesele de relaxare a FC fiind guvernate de stările de suprafață în acest caz.

3.4. Relaxarea fotoconductibilității în structuri granulare și nanofire de ZnO

Relaxarea FC în structuri microgranulare de ZnO. Forma semnalului de excitare a FC aplicat la diodă emițătoare de lumină inclusă în instalația cu schema ilustrată în Figura 2.8 din capitolul 2 este arătată în Figura 3.20(a), iar fotorăspunsul probei microgranulare de ZnO cu morfologia ilustrată în Figura 2.4(a) din capitolul 2 este arătată în Figura 3.20(b).

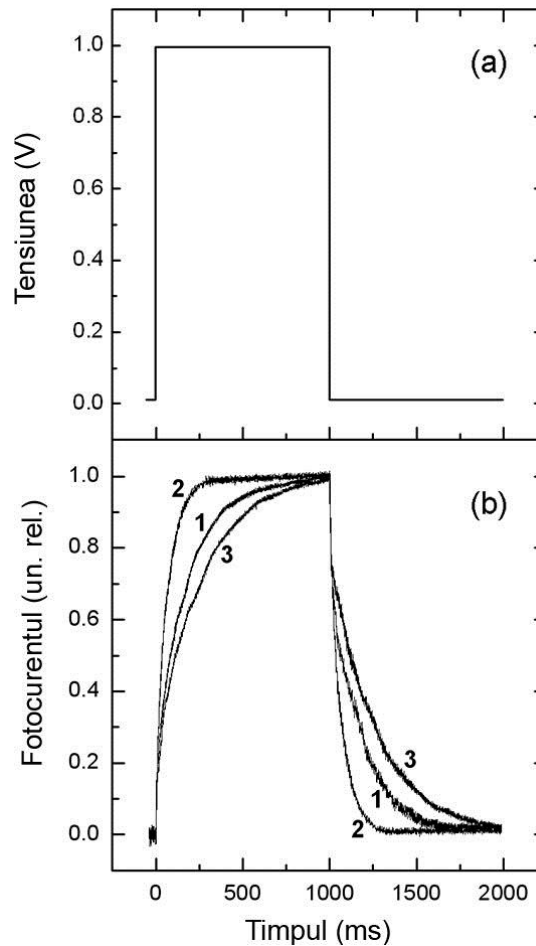


Fig. 3.20. Impulsul de excitare (a) și răspunsul FC măsurat la o probă microgranulară de ZnO la temperatura de 100 K (curba 1), 150 K (curba 2) și 230 K (curba 3).

Din Figura 3.20(b) se observă că relaxarea FC este aproape simetrică din punct de vedere a creșterii și descreșterii. Forma curbilor de relaxare nu depinde de direcția polarizării aplicate la contacte. Analiza acestor curbe de relaxare arată că timpul de relaxare descrește de la aproape 200

ms la 100 K până la 50 ms la 150 K cu o creștere ulterioară până la 300 ms la 230 K. Deci, se observă o dependență nemonotonă a timpului de relaxare a FC de temperatură

O dependență mai detaliată a timpului de relaxare în graficul Arrhenius este prezentată în Figura 3.21.

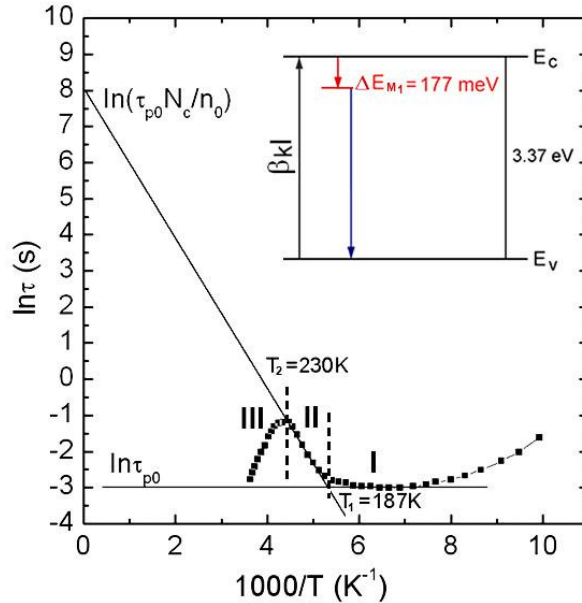


Fig. 3.21. Dependența de temperatură a timpului de relaxare a FC pentru o probă microgranulară de ZnO. Inserată este schema nivelului energetic al centrului de captare ΔE_{M1} , βkI reprezintă intensitatea fototranzițiilor din banda de valență în banda de conducție, unde β este randamentul cuantic, iar I este intensitatea iluminării.

Timpul de relaxare a fost determinat, pentru fiecare punct experimental prezentat în Figura 3.21, din analiza relaxării FC măsurată la temperatura respectivă.

Această formă a dependenței timpului de relaxare de temperatură poate fi explicată în modelul recombinării purtătorilor de sarcină într-un semiconductor cu un tip de centre de captură, care joacă rolul de centre de recombinare. Pentru astfel de model, timpul de relaxare este constant și egal cu timpul de viață al purtătorilor de sarcină minoritari (golurilor) τ_p , în diapazonul de temperaturi joase (I, în Figura 3.21) până la temperatura, la care nivelul Fermi intersectează nivelul energetic al centrului de captură ($T_1 = 187$ K). Cu creșterea ulterioară a temperaturii, timpul de viață crește exponențial în intervalul de temperaturi (II) [173]:

$$\tau = \frac{\tau_{p0}}{n_0} N_c e^{\frac{-\Delta E_{M1}}{kT}} = \frac{\tau_{p0}}{n_0} \frac{2}{h^3} (2\pi m_n k)^{3/2} T^{1/2} e^{\frac{\Delta E_{M1}}{kT}} = \text{const} T^{1/2} e^{\frac{-\Delta E_{M1}}{kT}}, \quad (3.2)$$

unde N_c este densitatea efectivă de stări din banda de conducție, iar n_0 este concentrația electronilor liberi.

Creșterea exponențială are loc până la temperatura $T_2 = 230$ K, după care urmează descreșterea exponențială a timpului de viață în intervalul de temperaturi (III).

Pentru punctul de trecere de la intervalul (I) la intervalul (II), $T_1 = 187$ K, nivelul Fermi coincide cu nivelul centrului de captare, prin urmare [173]:

$$\Delta E_{M_1} = kT_1 \ln \frac{N_c}{n_0} \quad (3.3)$$

Din formula (3.2) reiese că extrapolând segmentul (II) până la intersecția cu ordonata obținem valoare $\ln(\tau_{p0}N_c/n_0)$, iar determinând valoare τ_{p0} din segmentul (I), deducem valoarea $\ln(N_c/n_0)$, care este egală cu 11. Prin urmare, conform formulei (3.3) putem determina poziția nivelului energetic al centrului de captură $\Delta E_{M_1} = 177$ meV, care este inserată în Figura 3.21. În această figură, βI este intensitatea fotogenerării din banda de valență în banda de conducție, unde β este randamentul cuantic, iar I este intensitatea iluminării.

Acest model cu un singur tip de centre de captură explică în principiu forma dependenței măsurate a timpului de relaxare al fotoconductibilității de temperatură. Însă există câteva indicii la posibilitatea implicării și a altor centre de captură în procesul de recombinare al purtătorilor de sarcină fotoexcitați – a centrelor de alipire. Printre aceste indicii putem menționa următoarele (i) timpul de relaxare ($\sim 50 \div 300$ ms) prea lung pentru un proces guvernat de centre de recombinare, (ii) valorile prea apropiate ale temperaturilor T_1 și T_2 pentru o poziție a nivelului energetic al centrului de recombinare situată la 177 meV sub banda de conducție, (iii) valoarea prea joasă a temperaturii $T_2 = 230$ K, care trebuie să corespundă tranziției la conductibilitatea intrinsecă, (iv) creșterea timpului de relaxare cu descreșterea temperaturii de la 150 K până la 100 K.

Aceste observații, de rând cu prezența a două componente în relaxarea fotoconductibilității, cu diferite durate ale timpului de relaxare, indică la implicarea adăugătoare a unui centru de captare, care joacă rolul de centru de alipire. Este cunoscut faptul că centrele de alipire conduc la lungirea timpului de relaxare al fotoconductibilității [173]:

$$\tau' = \tau_n \left(1 + \frac{M_2}{N_{cM_2}} \right) = \tau_n \left(1 + \frac{M}{N_c} e^{\frac{\Delta E_{M_2}}{kT}} \right) \quad (3.4)$$

unde M_2 este concentrația centrelor de alipire, iar N_{cM_2} este densitatea efectivă de stări din banda de conducție redusă la nivelul centrului de alipire.

Implicarea centrelor de alipire de tip α sau β poate fi apreciată după raportul amplitudinii componente lente în relaxarea fotoconductibilității către amplitudinea totală. Pentru centrele de alipire de tip α , în relaxarea fotoconductibilității predomină componenta lentă, iar pentru centrele de alipire de tip β această componentă constituie o contribuție nesemnificativă. Ținând cont de

forma curbei de relaxare a fotoconductibilității prezentată în Figura 3.20b, putem presupune participarea centrelor de alipire de tip α . Însă determinarea concentrației și naturii chimice a acestor centre este dificilă. Aceste rezultate pot fi explicate prin transportul de sarcină în structuri microgranulare de ZnO datorită percolației (interconexiunilor) dintre granule, iar relaxarea FC este guvernată de procesele din volumul granulelor cu o implicare esențială a centrelor de captură.

Relaxarea fotoconductibilității de lungă durată în nanofire de ZnO. Procesele de relaxare a FC în nanofire de ZnO demonstrează un alt caracter în comparație cu structurile microgranulare. Figura 3.22 prezintă curbele de creștere și descreștere a FC într-un masiv de nanofire de ZnO cu morfologia ilustrată în Figura 2.4(b) din capitolul 2. În primul rând, timpul de relaxare este cu două ordine de mărime mai mare în nanofire. Un timp de relaxare atât de lung nu poate fi explicat prin efectele centrilor de captură în volumul materialului. Modelele cu bariere de potențial microscopice (atomare) la defecte cu relaxarea puternică a rețelei de tipul DX de asemenea n-au fost raportate în ZnO. Pe de altă parte, efectele de curbura ale benzilor energetice la suprafață sunt acceptate pe larg ca origine a relaxării de lungă durată și a FCR în nanofire de ZnO, după cum s-a discutat în capitolul 1.

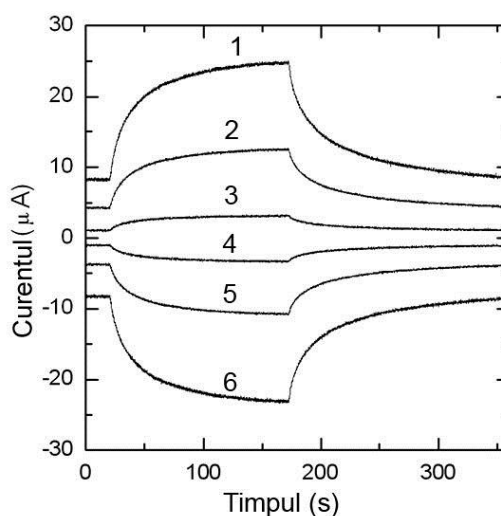


Fig. 3.22. Curbele de creștere a FC după iluminarea cu radiație UV cu densitatea de excitare 250 mW/cm^2 (la secunda 20) și descreșterea FC după întreruperea iluminării (la secunda 170) într-un masiv de nanofire de ZnO la temperatura camerei în aer la diferite tensiuni de polarizare aplicate (de sus în jos, curbele au fost măsurate cu tensiunea de polarizare de 5, 3, 1, -1, -3, -5 V, respectiv).

Faptul că forma curbelor de relaxare nu este afectată de schimbarea direcției de polarizare a tensiunii aplicate la contacte este un indiciu al caracterului ohmic al contactelor depuse. Percolația nanofirelor orientate aleatoriu asigură căile de curgere a curentului prin masivul de nanofire, iar

raportul enorm al suprafeței către volum sugerează importanța primordială a efectelor de suprafață și a moleculelor de oxigen, deoarece măsurările sunt efectuate în aer. Este cunoscut faptul că fotorăspunsul oxidului de zinc în aer este guvernat de către adsorbția (în întuneric) și desorbția (la iluminare cu radiație UV) a moleculelor de oxigen, după cum s-a discutat în capitolul 1. La întuneric, moleculele de oxigen adsorbite la suprafața ZnO captează electronii liberi din semiconductorul de tip n : $O_2(g) + e^- \rightarrow O_2^-(ad)$. Aceasta produce un strat de sărăcire la suprafața nanofirului, care rezultă în curbura benzilor energetice în sus în apropierea suprafeței. Datorită raportului mare suprafață/volum, adsorbția O_2 reduce semnificativ conductibilitatea nanofirelor. Iluminarea UV cu energia fotonilor mai mare decât E_g generează perechi electron-gol în ZnO. Golurile migrează către suprafața de-a lungul pantei de potențial, create de către curbura benzilor, și recombina cu electronii captați la centrele de captură O_2 , eliberând în așa mod oxigenul de la suprafață: $O_2^-(ad) + h^+ \rightarrow O_2(g)$. Electronii desperecheați sunt colectați la anod sau recombina cu golurile generate atunci când moleculele de oxigen sunt readsorbite și ionizate la suprafață. Efecte similare asupra FCR și SO a FC cauzate de către localizarea purtătorilor la suprafață și reducerea puternică a recombinării golurilor cu electronii captați la suprafață au fost observate în nanofire de GaN și în membrane nanoperforate de GaN [54,174].

3.5. Luminescența, fotoconductibilitatea și fotodectoare de bandă largă în baza nanomaterialelor hibride 3D flexibile aerografite-ZnO

Morfologia. Nanomaterialele hibride sub formă de combinații a câtorva componente cu trăsături individuale diferite la scară nanometrică sunt niște candidați foarte importanți din punct de vedere al aplicațiilor, deoarece, în formă hibridă, majoritatea proprietăților dorite se acumulează sinergetic, adesea conducând la apariția unor caracteristici cu totul deosebite [175,176]. În lucrarea dată este explorată combinarea materialelor anorganice (cristalitelor de ZnO) cu cele carbonice (aerografitul) în arhitecturi 3D, toate componentele de scară nanometrică în acest caz fiind obținute prin tehnologii simple și cost-efective, spre deosebire de procedurile complexe și scumpe de integrare cu utilizarea strategii complicate „bottom-up”, „top-down”, sau a fasciculului de ioni focalizat [177]. În continuare sunt prezentate rezultatele investigațiilor legate de prepararea arhitecturilor ierarhice 3D aerografite-ZnO nanocristalin (AG/ZnO) în rezultatul depunerii oxidului de zinc prin metoda pulverizării magnetron pe scheletul flexibil de aerografite și demonstrarea că materialul hibrid obținut are o largă perspectivă din punct de vedere al proprietăților optice, cum ar fi emiterea luminii, fotodectia de bandă largă și împrăștierea luminii.

Rețelele de aerografite și materialele hibride au fost fabricate după tehnologia descrisă în

capitolul 2 și în [178]. Figura 3.23(a) prezintă o ilustrație schematică a unui micro-tetrapod de aerografrit înainte și după depunerea nano-tetrapodelor de ZnO pe acest schelet, iar Figurile 3.23(b,c) arată morfologia aerografritului inițial și a nanomaterialului hibrid (AG/ZnO). Aerografritul este format din interconexiuni ale tuburilor din grafit cu diametrul la scară micrometrică și pereți de grosime nanoscopică (~ 15 nm). Investigațiile anterioare au demonstrat că rețelele hibride aerografrit/GaN pot suporta densități extreme de încărcare cu nanocristalite semiconductoare pe suprafața specifică enormă, fără deformare structurală vizibilă [179].

Evoluția morfologiei și microstructurii depunerilor de ZnO cu creșterea duratei pulverizării magnetron a fost studiată cu microscopia electronică de scanare și rezultate corespunzătoare sunt prezentate în Figura 3.24(a-i). depunerea unui film cu grosimea de 10 nm cu tratamentul ulterior a probelor la 490°C are ca rezultat formarea cristalitelor nanoscopice, care se observă clar în imaginea SEM de rezoluție înaltă, vezi Figura 3.24(c). Cu creșterea timpului de depunere, suprafața exterioară a rețelei nanotubulare de aerografrit devine acoperită cu un film continuu de ZnO nanocristalin, vezi Figura 3.24(d-f). După cum se vede din Figura 3.24(f), filmul depus de ZnO cu grosimea de 150 nm are o structură nano-granulară cu dimensiunile granulelor în jur de 100 nm.

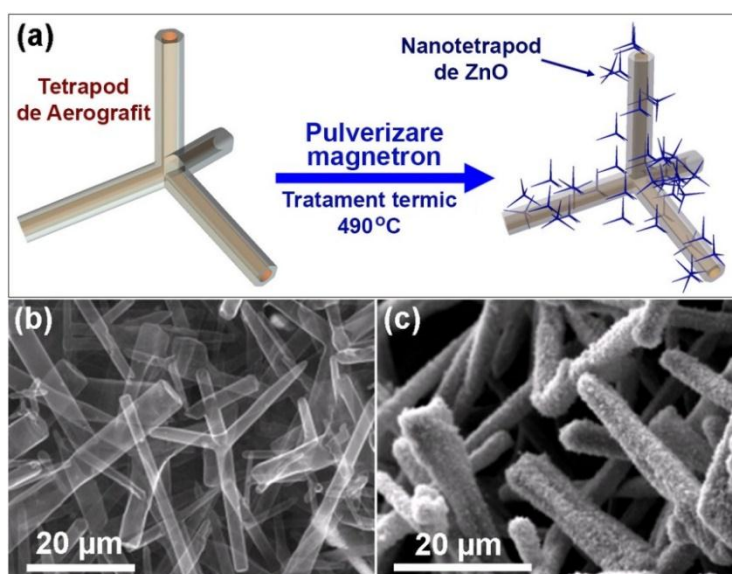


Fig. 3.23. Nano- și micro-tetrapode goale în interior din aerografrit ca șablon universal pentru creșterea nanomaterialelor hibride 3D: (a) conceptul de fabricare a șablonului de AG cu nanotetrapode de ZnO (ZnO-nT) cu utilizarea unui proces de pulverizare la temperaturi ridicate. Prin schimbarea timpului de depunere putem dirija cu morfologia nanostructurilor depuse. (b,c) imaginile SEM tipice, care demonstrează morfologia șablonului de AG înainte și după depunerea nanostructurilor de ZnO timp de 2 ore.

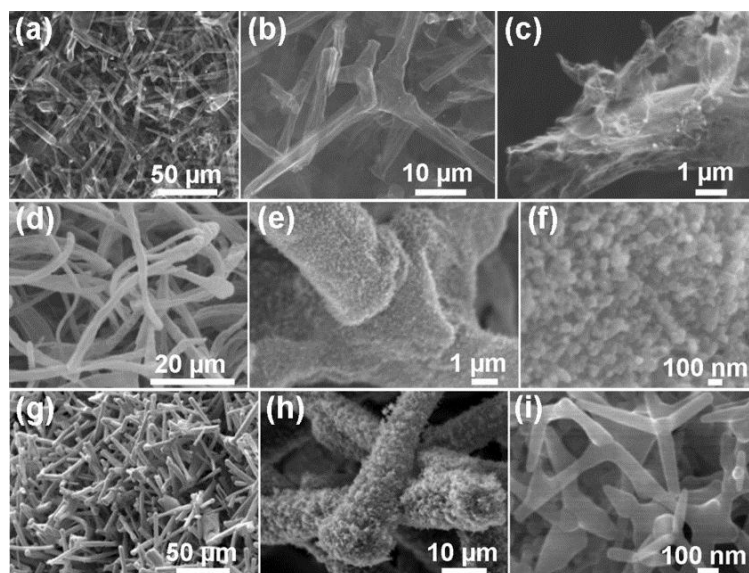


Fig. 3.24. Imaginile SEM măsurate cu detectarea electronilor secundari la tensiunea de operare de 20 kV, care demonstrează morfologia rețelei de AG acoperită cu diferite tipuri de nanostructuri de ZnO. (a-c) imaginile SEM ale șabloanelor AG decorate cu nanodoturi separate de ZnO obținute după 3 minute de depunere (scara crește de la stânga la dreapta). (d-f) creșterea timpului de depunere până la 30 minute conduce la acoperirea totală a tuburilor de AG cu nanocristale de ZnO. (g-i) la creșterea timpului de depunere până la 3 ore, are loc creșterea nanotetrapodelor de ZnO, care conduc la formarea materialului hibrid sub formă de rețele ierarhice auto-asamblate din nanotetrapode de ZnO pe arhitecturi de AG.

Depunerea filmelor cu grosimea de 1 μm sau mai mare este acompaniată de schimbarea considerabilă a morfologiei și a micro-structurii straturilor depuse de ZnO (Figurile 3.24(g-i)). În așa caz, partea exterioară a filmului depus de ZnO se dovedește a fi de o porozitate înaltă, în principal datorită formării tetrapodelor de ZnO de scară micro-metrică, vezi imaginea de rezoluție înaltă din Figura 3.24(i). Trebuie de menționat că diametrul picioarelor tetrapodelor este în jur de 100 nm sau mai mic. Prezintă interes faptul că la timpuri de depunere mai mari de 3 ore cu un tratament ulterior al probelor la 490 $^{\circ}\text{C}$ are loc formarea tetrapodelor de scară micrometrică slab legate de arhitecturile hibride AG/ZnO, ceea ce deschide posibilități de detașare a micro-tetrapodelor și plasarea lor pe un alt suport printr-o simplă scuturare a rețelei preparate de AG/ZnO (vezi Figura 3.25). Acest rezultat deschide căi de fabricare dirijată a tetrapodelor de ZnO de scară micrometrică cu grosimea picioarelor sub 100 nm. Aici trebuie de menționat că dimensiunile tetrapodelor/multipodelor inițiale folosite la fabricarea rețelei de AG era de câteva zeci de micrometri, iar dimensiunile transversale ale picioarelor era de sacă micrometrică.

Ca și în cazul depunerilor de GaN [179], rețeaua de aerografrit suportă o încărcătură mare cu nanocristalite de ZnO, în pofida grosimii mici a pereților (de cca 15 nm) structurii microtubulare

de grafit. Rezultatele obținute arată că depunerea ZnO are loc doar pe suprafața externă a structurii microtubulare de grafit, spre deosebire de cazul depunerilor de GaN prin epitaxia hibridă din fază de vapori, unde creșterea micro- și nano-cristalelor are loc pe ambele suprafețe (interioară și exterioară) [179].

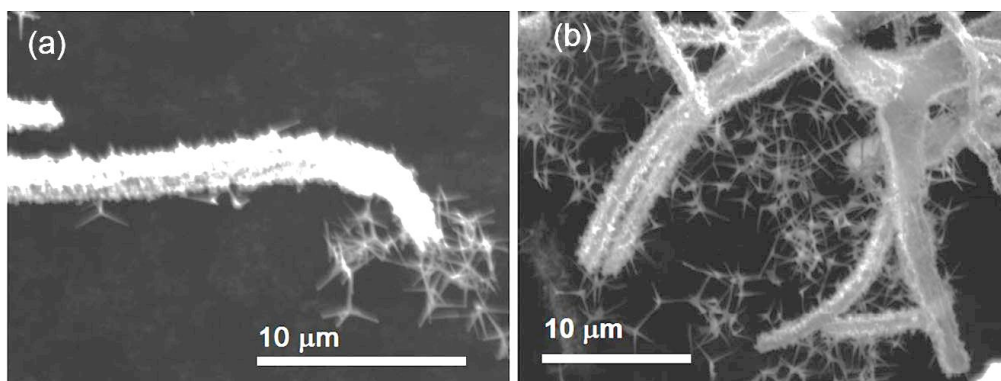


Fig. 3.25. Imaginile SEM ale structurilor hibride AG/ZnO și micro-tetrapodele de ZnO detașate.

Catodoluminescența. Calitatea cristalină a depunerilor pe scheletul de AG a fost cercetată cu spectroscopia împrăștierii Raman. Trebuie de menționat că spectrul Raman al materialului masiv ZnO cu structura wurtzit este caracterizat prin prezenta următoarelor moduri de vibrație: $A_1(\text{TO})$ la 379 cm^{-1} ; $E_1(\text{TO})$ la 410 cm^{-1} ; $E_2(\text{high})$ la 439 cm^{-1} și $E_1(\text{LO})$ la 591 cm^{-1} [180]. Conform spectrelor micro-Raman prezentate în Figura 3.26, aceste moduri de vibrație sunt inerente și depunerilor nanocristaline de ZnO pe AG. Deplasarea picului LO către valori joase ale numărului de undă în ZnO nanocristalin în comparație cu materialul masiv poate fi atribuită încălzirii locale a probei indusă de fasciculul laser focalizat. Încălzirea locală poate explica de asemenea deplasarea modului $E_2(\text{high})$ în ZnO nanocristalin (438.1 cm^{-1}) în comparație cu materialul masiv. De rând cu picurile menționate mai sus, mai sunt două picuri de frecvență joasă situate la 278 și 331 cm^{-1} , ultimul fiind observat anterior și atribuit la procesul Raman de ordinul secund cu implicarea fononilor acustici [181].

Ținând cont de faptul că oxidul de zinc este un material optoelectronic important, a fost efectuată o caracterizare detaliată a catodoluminescenței arhitecturilor AG/ZnO. Figura 3.27(a) ilustrează imaginile SEM și imaginile CL pancromatice ale unui fragment din rețeaua AG/ZnO după depunerea unui strat ZnO de 10 nm la 90°C cu tratament ulterior la 490°C , iar Figura 3.27(b,c) arată imaginea SEM și imaginile CL color-compozite ($360 + 400 + 525 \text{ nm}$) ale structurilor hibride AG/ZnO cu grosimea stratului de ZnO depus de 150 nm și $1 \mu\text{m}$, respectiv. Analiza spectrelor CL ilustrată în Figura 3.27(d,e,f) indică la existența câtorva etape la formarea nano/micro-structurilor de ZnO pe scheletul de AG. La prima etapă, se formează nanodoturi de

ZnO la interfață, după cum se vede din Figura 3.27(a). Aceste nanodoturi, de rând cu stratul de interfață sunt puternic dopate cu carbon. Se poate concluziona că stratul de interfață reprezintă de fapt un nanocompozit, care constă din două faze: ZnO și carbon.

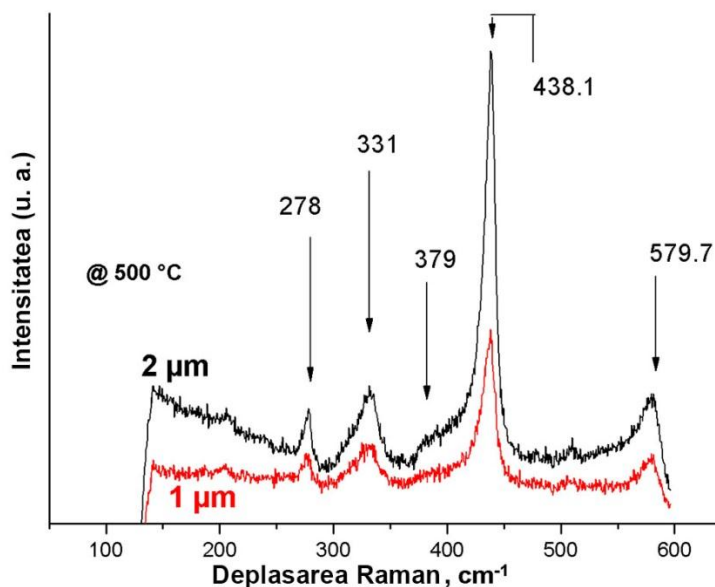


Fig. 3.26. Spectrele micro-Raman măsurate pe rețele AG-ZnO. Cu creșterea grosimii straturilor depuse (roșu – 1 μm , negru 2 μm) picurile Raman devin mai proeminente demonstrând creșterea calității nanocristaline cu creșterea timpului de depunere.

O bandă CL foarte slabă este emisă de la nanodoturile de ZnO și stratul de suprafață în diapazonul spectral vizibil, după cum se vede din Figura 3.27(d). Cu creșterea grosimii stratului granular de ZnO, gradul de dopare cu carbon descrește și apare emisia în diapazonul UV al spectrului, după cum se vede din Figura 3.27(e). Raportul intensităților luminescenței UV către cea din diapazonul vizibil crește în stratul de sus format din nanotetrapode. Aceasta indică la descreșterea nivelului de dopare cu creșterea distanței de la interfața AG/ZnO, care poate fi atribuită difuziei limitate a carbonului.

Analiza spectrului de CL din Figura 3.27(e) arată că emisia UV/violetă constă din două benzi situate în jur de 3.28 eV și 3.10 eV, iar emisia din diapazonul vizibil este compusă din cel puțin două benzi situate în jur de 1.8 – 1.9 eV și 2.2 – 2.3 eV, respectiv.

Cu creșterea grosimii stratului de ZnO depus, banda de emisie de la 3.1 eV dispare, iar intensitatea benzii roșii de la 1.8 – 1.9 eV descrește substanțial (Figura 3.27(f)). S-a arătat anterior că banda UV la 3.28 eV reprezintă o superpoziție a liniei de emisie non-fonon și a replicilor fononice a emisiei excitonilor liberi [182]. Prezența emisiei excitonilor liberi este un indiciu al calității înalte a nanotetrapodelor de ZnO. Cât privește banda de emisie de la 3.1 eV, luminescența

din această regiune spectrală a fost anterior atribuită recombinării, care implică atomi interstițiali de Zn (Zn_i) cu maximumul la 2.9 eV sau vacanțe de Zn (V_{Zn}) cu maximum la 3.06 eV [183].

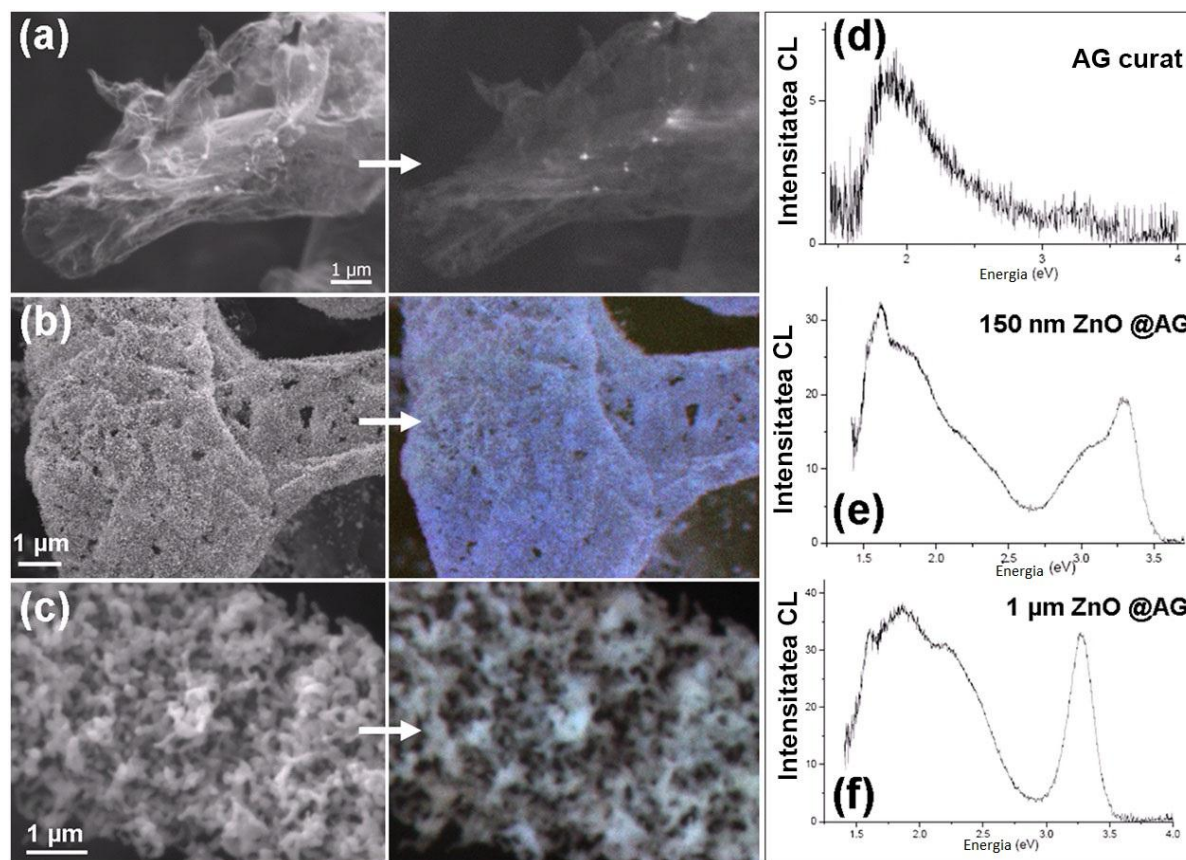


Fig. 3.27. Studiul CL în rețele hibride AG/ZnO. Cu creșterea timpului de depunere, creșterea structurilor de ZnO variază de la nanodoturi separate de ZnO până la rețele ierarhice auto/asamblate din nanotetrapode. (a-c) imaginile SEM ale rețelelor de AG acoperite cu ZnO la diferite durate de depunere (de la durate scurte până la durate îndelungate) și imaginile micro-CL respective (marcate cu săgeată la dreapta, vezi textul pentru explicații). Spectrele CL corespunzătoare AG acoperit cu nanodoturi de ZnO, 150 nm ZnO @AG, and 1 μm ZnO @ AG, sunt arătate în (d)-(e), respectiv. Creșterea intensității benzii de emisie excitonice UV pentru filmul de ZnO de 1 μm (f) este o indicație clară a creșterii nanostructurilor cristaline cu creșterea timpului de depunere.

În afară de aceasta, o bandă de luminescență albastră/violetă în jur de 3.0 eV a fost observată în nanoparticule de ZnO modificate cu carbon, și această emisie a fost atribuită carbonului absorbit la vacanțe de O^{2-} existente în cantități mari la suprafața nanoparticulelor de ZnO, creând în așa mod substituții ale oxigenului cu carbon (Co) [184]. S-a sugerat că emisia albastră/violetă poate proveni de la recombinarea electronului din banda de conducție, sau de pe un donor cu nivelul

energetic în apropierea benzii de conducție, cu golul de pe nivelul acceptor Co. Intensificarea luminescenței albastre/violete în jur de 3 eV cu implicarea carbonului a fost observată și în filme de ZnO crescute prin depunerea laser în impuls [185]. Trebuie de menționat că o emisie albastră/violetă similară a fost observată și în GaN dopat cu carbon, și ea a fost atribuită acceptorului C_N [186].

În baza ipotezelor anterioare că banda de luminescență de la 2.9 eV este cauzată de interstițiile de Zn, iar banda de la 3.06 eV este asociată cu vacanțele de Zn, s-a făcut concluzia că impuritatea de carbon contribuie la formarea defectelor native legate de Zn în ZnO și poate genera canale de recombinare radiativă datorită impurității de carbon incorporate în rețeaua cristalină de ZnO.

Prin urmare, următoarele defecte pot fi considerate ca origine a emisie albastre/violete în nanoparticule de ZnO: Zn_i, V_{Zn}, și Co. Însă, interstițiile de Zn au o energie mare de formare în n-ZnO [187]. În plus, ele sunt instabile la temperatura camerei [188] și sunt anihilate la temperaturi de 170 K [189]. Conform lucrării de sinteză McCluskey și Jokela [188], vacanțele de Zn cel mai probabil sunt responsabile de emisia verde la 2.35 eV [190], și nu de cea albastră/violetă. Absența benzii Cl la 3.1 eV în nanotetrapodele mai slab dopate în comparație cu straturile nanogranulare de ZnO puternic dopate cu carbon de la interfața AD/ZnO confirmă această ipoteză despre defectele Co ca sursă a emisie albastre/violete în nanomaterialul investigat.

Cât privește banda CL în jur de 1.9 eV, care de asemenea pare a fi legată de impuritatea de carbon, ea poate fi asociată cu complexul de defecte 2Co-V_O-Zn_i cu nivelul energetic situat la 1.9 eV sub banda de conducție a ZnO, conform calculelor teoretice ale lui Lu și coautorii [191]. Emisia verde la 2.3 eV nu este afectată de doparea cu carbon a probelor, deoarece raportul intensității ei către intensitatea emisie excitonice la 3.28 eV este practic același în nanotetrapode și în nanogranule de ZnO (comparați Figura 3.27(e) și 3.27(f)). În legătură cu aceasta, emisa de la 2.3 eV poate fi atribuită defectelor intrinseci, cel mai probabil vacanțelor de Zn, după cum sa menționat mai sus. Deși în lucrările timpurii se credea că luminescența verde în ZnO provine de la impuritatea de Cu, vacanțele de oxigen (V_O) sau oxigenul antistructural (O_{Zn}), analiza efectuată ulterior de către a arătat că luminescența verde nu provine de la vacanțele de oxigen [188].

Banda de CL largă din Figura 3.27(f) a fost descompusă în câteva picuri (arătate în Figura 3.28) și ele sunt în bună concordanță cu nivele defectelor menționate în banda interzisă a oxidului de zinc.

Trebuie de menționat că așa defecte ca O_{Zn}, Zn_O și O_i au energia de formare înaltă și de aceea ele, cel mai probabil, nu sunt prezente în concentrații semnificative în condiții normale [188]. În Figura 3.29 este prezentată schema nivelelor energetice ale defectelor responsabile de benzile CL observate în proba hibridă.

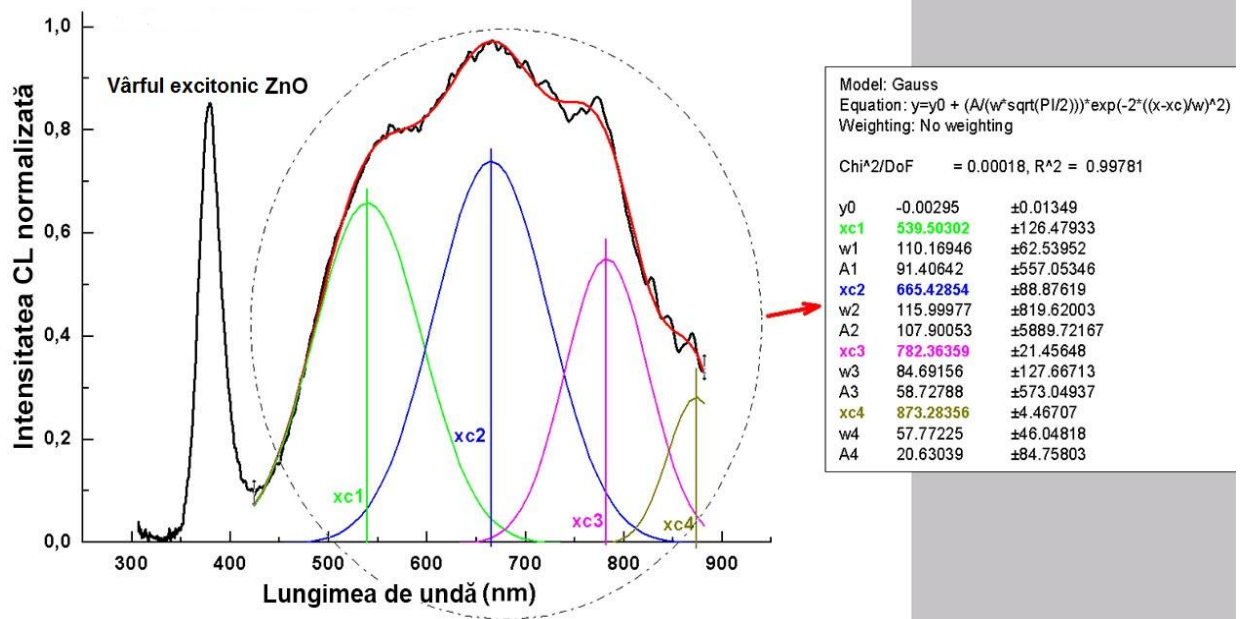


Fig. 3.28. Descompunerea benzii de CL din Figura 3.27(f) în câteva picuri. Se observă existența luminescenței semnificative în regiunea infraroșie a spectrului, care se datorează contribuției defectelor intrinseci și impurității de carbon în ZnO.

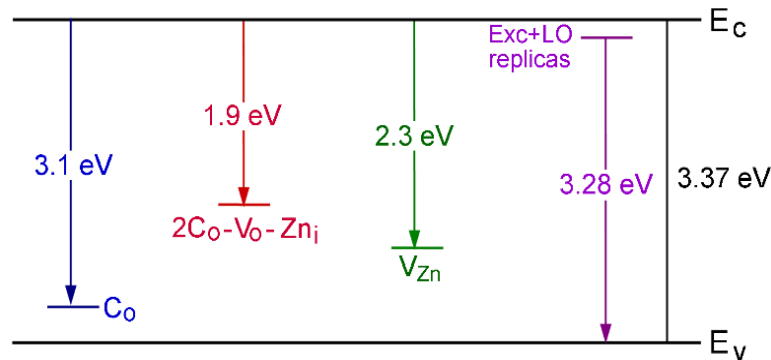


Fig. 3.29. Schema nivelelor energetice ale defectelor responsabile de benzile CL.

Fotoconductibilitatea și fotodectoare de bandă largă în baza nanomaterialelor hibride 3D flexibile aerografite-ZnO. Fotodectia este o aplicație importantă pentru majoritatea nanostructurilor în baza semiconductorilor oxidici cu bandă interzisă largă, dar aceste materiale de regulă manifestă sensibilitate în diapazonul UV al spectrului. Însă, ar fi foarte util, dacă diapazonul de fotodectie al acestor materiale ar fi extins, lucru care ar fi posibil prin fabricarea structurilor hibride. Pentru studiul fotodectiei a fost fabricat un dispozitiv electronic în baza rețelei hibride AG/ZnO (conceptul acestui dispozitiv este descris în capitolul 2), iar caracteristicile curent-tensiune (Figura 3.30) au fost măsurate în diferite condiții (întuneric/iluminare, aer vid), punând în evidență o dependență puternică de condițiile ambiante.

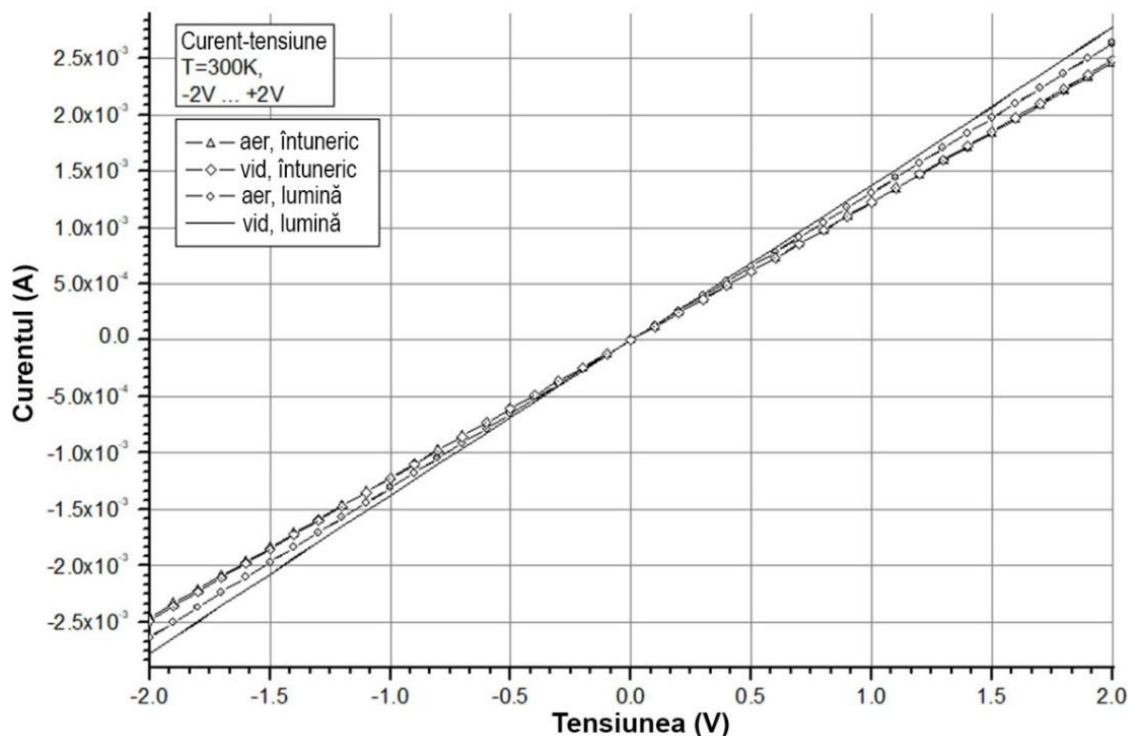


Fig. 3.30. Caracteristicile curent-tensiune pentru o structură hibridă AG/ZnO .

Măsurările fotosensibilității pentru diferite diapazoane spectrale (Figura 3.31) demonstrează că nanomaterialul hibrid AG/ZnO manifestă o fotosensibilitate înaltă într-un diapazon spectral larg de la lungimi de undă UV până la IR (până la 2.5 μm). Deci, acest material are un potențial de aplicare ca fotodetector universal (ceea ce nu este tipic pentru dispozitivele în baza materialelor cu bandă interzisă largă). Aceste rezultate indică la faptul că diferite straturi ale nanomaterialului hibrid sunt responsabile de catodoluminescență pe de o parte și fotoconductibilitatea de bandă largă (de la UV până la IR) pe de altă parte. Semnalul principal al CL provine de la stratul de sus de tetrapode cu o calitate cristalină înaltă, 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. Pe de altă parte, raportul imens suprafață/volum al nanomaterialului sugerează importanța efectelor de suprafață și a moleculelor de oxigen pentru fotoconductibilitate, după cum s-a discutat în paragraful precedent.

Din Figura 3.31 se observă că conductibilitatea în aer este mai joasă decât cea măsurată la presiuni reduse. Cammi și Ronning au explicat această descreștere prin adsorbția oxigenului la suprafața ZnO și captarea electronilor din banda de conducție [63]. Fotoconductibilitatea este de asemenea mai mare la presiuni reduse, ceea ce este un indiciu la faptul că implementarea fotodetectorilor de bandă largă în baza materialelor hibride Ag/ZnO în diverse dispozitive, de exemplu în sisteme de alarmă de flacără, sau dispozitive pentru cromatografia lichidă de mare

performanță, este mai favorabilă în vid. Însă, trebuie de ținut cont de costurile adiționale legate de evacuarea și încapsularea structurilor de dispozitive. Faptul că fotoconductibilitatea este indusă nu doar de radiația UV, dar și de lumina vizibilă și IR, poate fi explicat prin prezența cantității substanțiale de nivele energetice în banda interzisă a materialului, care pot forma cozi extinse ale densității de stări. După cum s-a menționat mai sus, 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.

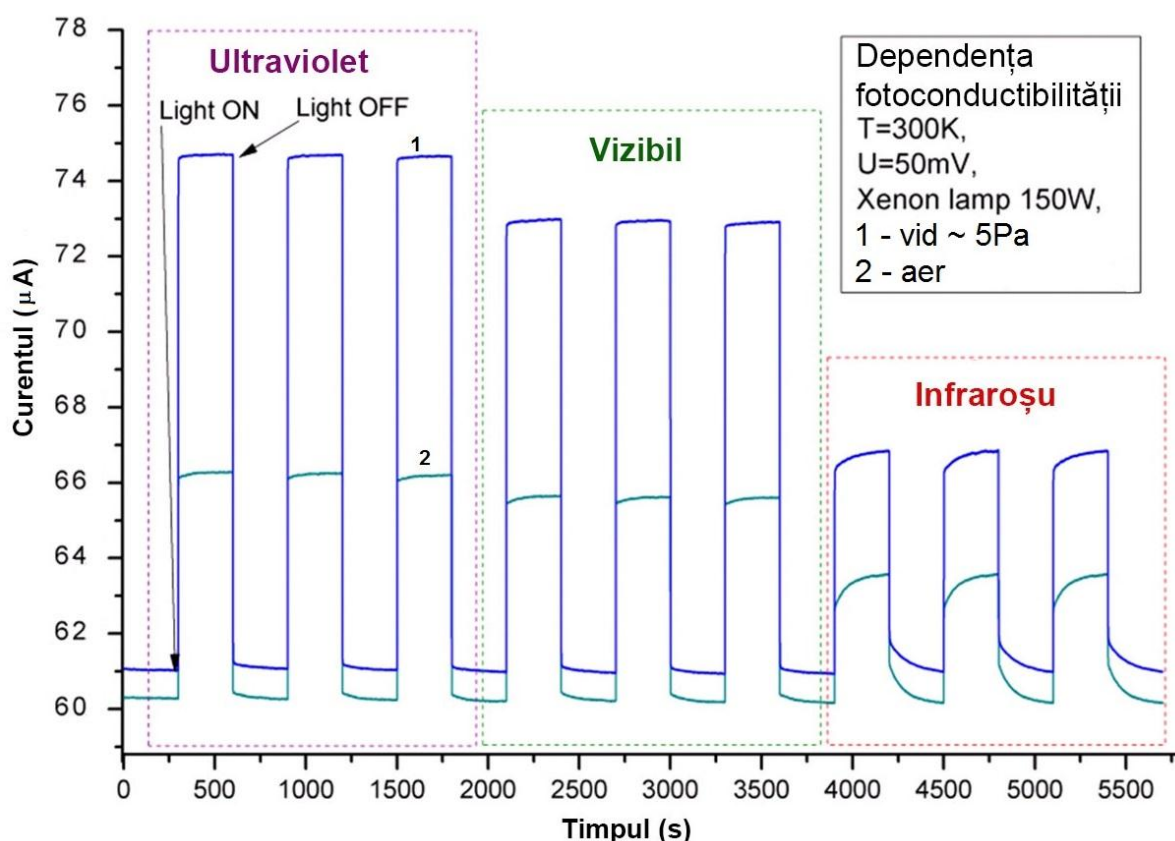


Fig. 3.31. Fotosensibilitatea de bandă largă a materialului hibrid AG/ZnO în regiunile spectrale UV-vizibil-IR .

3.6. Efecte plasmonice asupra fotoluminescenței structurilor poroase și granulare de GaP, InP și ZnO

Fotoluminescența straturilor poroase de GaP acoperite cu filme subțiri de Au și Cu. Filme subțiri de Ag, Au, sau Cu au fost depuse pe suprafața nanostructurată a probelor cu ajutorul unui pulverizator magnetron Cressington pentru a studia efectele plasmonice asupra luminescenței. Filme de aliaj indiu-staniu-oxid (ITO) au fost depuse pe suprafața probelor poroase de InP prin pulverizare de piroliză conform metodei descrise în lucrarea [192].

Spectrul FL a probei poroase de GaP este dominat de o bandă de emisie largă centrată la ~ 1.75 eV și o emisie mai îngustă la ~ 2.2 eV (Figura 3.32(a), curba 1), care, luând în considerare datele prezentate anterior [193-195], sunt atribuite complexului molecular $Zn_{Ga}-O_P$ și/sau $Cd_{Ga}-O_P$, care formează o trapă izoelectronică în GaP, și recombinării electron-gol la perechile Te-C, respectiv, deoarece probele investigate sunt dopate cu telur.

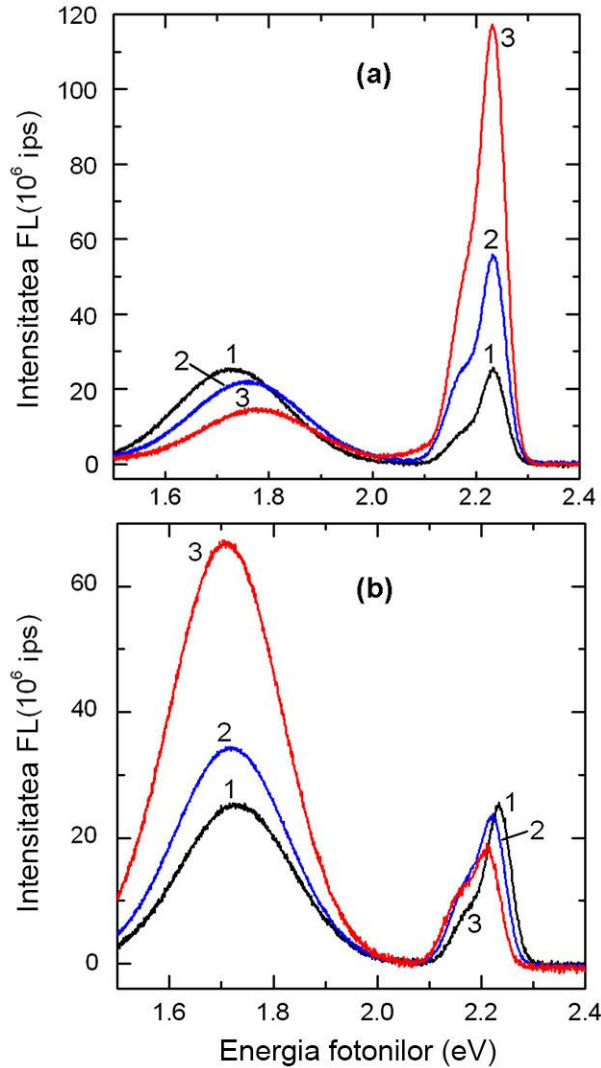


Fig. 3.32. Spectrele FL măsurate la temperaturi joase (10 K) ale probei poroase de GaP1 după anodizare (curba 1) și după acoperire cu un film Au (a) sau de Cu (b) cu grosimea de 10 nm (curba 2) sau 20 nm (curba 3).

Depunerea unui film subțire de Au conduce la creșterea intensității benzii FL la 2.2 eV și descreșterea slabă a intensității benzii la 1.75 eV (Figura 3.32(a)). Anterior s-a arătat că frecvențele de rezonanță a plasmonilor de suprafață (PS) la interfața Au/semiconductor este în jur de 2.3 eV [196], iar densitatea de stări a modurilor PS crește dramatic cu apropierea de frecvența PS. Densitatea mare a stărilor conduce la intensificarea transferului de energie de la perechile electron-gol excitate către plasmoni și creșterea ratelor de emisie spontană. Evident că filmul metalic depus

pe structura poroasă nu este continuu, deoarece grosimea lui este mai mică decât diametrul porilor și grosimea pereților scheletului poros. Aceasta înseamnă că frecvența de rezonanță a plasmonilor poate varia într-un oarecare diapazon. Este cunoscut faptul că energia modurilor plasmonilor de suprafață localizați depinde de forma și dimensiunile structurilor metalice [197]. Aceasta conduce la concluzia că creșterea intensității luminescenței la 2.2 eV este datorată plasmonilor de suprafață, deoarece poziția energetică a benzii FL este aproape de energia de rezonanță a plasmonilor de suprafață la interfața Au/GaP-poros. Pe de altă parte, descreșterea intensității benzii FL la 1.75 eV poate fi atribuită absorbției luminii în filmul metalic. Trebuie de menționat că depunerea filmelor metalice mai groase decât 20 nm conduce la descreșterea integrală a intensității FL.

Depunerea filmelor de Cu pe suprafața probei poroase de GaP, din contra, mărește intensitatea benzii FL la 1.75 eV și atenuază banda FL la 2.2 eV (Figura 3.32(b)), deoarece frecvența de rezonanță a plasmonilor de suprafață la interfața Cu/GaP-poros este mai aproape de poziția benzii FL la 1.75 eV. Efecte similare au fost observate în luminescența suprafețelor poroase de CuGaSe₂ și CuGaS₂ acoperite cu filme de Cu [198-200].

Fotoluminescența straturilor poroase de InP acoperite cu filme subțiri de ITO.

Posibilitatea de a dirija intensitatea FL prin acoperire cu filme conductive a fost demonstrată și pentru straturi poroase de InP. Datorită benzii interzise înguste, energia benzilor FL în diapazonul 0.7 - 1.4 eV este departe de rezonanțele plasmonice pentru metalele utilizate (Ag, Au, Cu). Pe de altă parte, investigațiile anterioare au arătat că rezonanțe ale plasmonilor de suprafață în diapazonul spectral infraroșu apropiat poate fi inerent filmelor subțiri de ITO [201]. Ținând cont de aceasta, a fost investigată influența acoperirilor de ITO asupra luminescenței straturilor poroase de InP. Figura 3.33 prezintă spectrul FL al unui strat poros de InP cu morfologia ilustrată în Figura 2.1(a) din capitolul 2, care este predominant de o bandă de emisie asociată cu recombinarea perechilor donor-acceptor (DA) la 1.38 eV cu replici fononice și o aripă la 1.41 eV asociată cu recombinarea excitonică [202]. Alte două benzi mai largi, observate în spectru la 1.1 eV și 0.75 eV, pot fi explicate respectiv prin formarea în material a unui centru complex, alcătuit din vacanțe de fosfor cu o impuritate acceptor, și a unui centru adânc cu natura neidentificată, ținând cont de datele prezentate anterior [203,204].

Din Figura 3.33 se observă că luminescența infraroșie de la stratul poros de InP este intensificată prin depunerea filmului subțire de ITO, și intensitatea luminescenței crește cu creșterea grosimii filmului de la 10 nm până la 20 nm. Cu cât este mai mare lungimea de undă a benzii FL, cu atât mai proeminentă este creșterea intensității luminescenței. Acest efect demonstrează că intensificarea luminescenței este din nou cauzată de plasmonii de suprafață, care manifestă o rezonanță largă la interfața ITO/InP-poros.

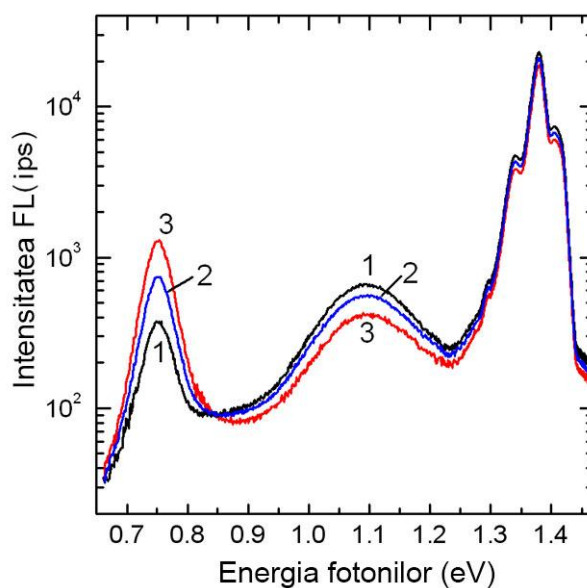


Fig. 3.33. Spectrele FL măsurate la temperaturi joase (10 K) ale probei poroase de InP cu morfologia ilustrată în Figura 2.1, după anodizare (curba 1) și după acoperire cu un film ITO cu grosimea de 10 nm (curba 2) sau 20 nm (curba 3).

Impactul depunerii filmelor subțiri de Ag Au și Cu asupra fotoluminescenței structurilor granulare de ZnO. Figura 3.34 ilustrează un efect similar de intensificare a luminescenței la acoperirea structurilor microgranulare de ZnO cu filme subțiri de Au sau Cu. Calitate optică înaltă a materialului ZnO obținut este demonstrată de spectrul FL, care este predominant de o bandă de emisie asociată cu recombinarea excitonilor legați pe donori neutri D^0X la 3.356 eV și o bandă asociată cu recombinarea perechilor donor-acceptor (DA) la 3.31 eV [205]. Luminescența din diapazonul vizibil reprezintă o combinație a benzilor roșii (în jur de 1.8 eV) și verzi (în jur de 2.4 eV). După cum s-a discutat în paragraful precedent, de obicei, emisia ZnO din diapazonul vizibil este atribuită diferitor defecte, așa ca V_O , V_{Zn} , sau unui defect complex, care implică Zn_i și O_i .

Din Figura 3.34 putem observa că, ca și în probele poroase de GaP, acoperirea suprafeței structurilor microgranulare de ZnO cu filme de Au conduce la intensificarea benzii verzi de luminescență, iar intensitatea benzii roșii crește la acoperirea cu filme de Cu. Acest comportament se explică în termenii efectelor plasmonice, după cum s-a discutat mai sus.

Acoperirea probelor de ZnO cu filme de Ag conduce la descreșterea intensității luminescenței roșii și la creșterea intensității luminescenței verzi, precum și a luminescenței de la marginea benzii interzise asociate cu recombinarea excitonilor și a perechilor donor-acceptor (Figura 3.35), ceea ce este în concordanță cu valoarea energiei de rezonanță a plasmonilor de

suprafață la interfața Ag/semiconductor, raportată anterior a fi situată în diapazonul 2.8 - 3.0 eV [206,207]. Deci, rezultatele acestui studiu demonstrează un efect de bandă largă al acoperirilor de Ag pe suprafața structurilor microgranulare de ZnO.

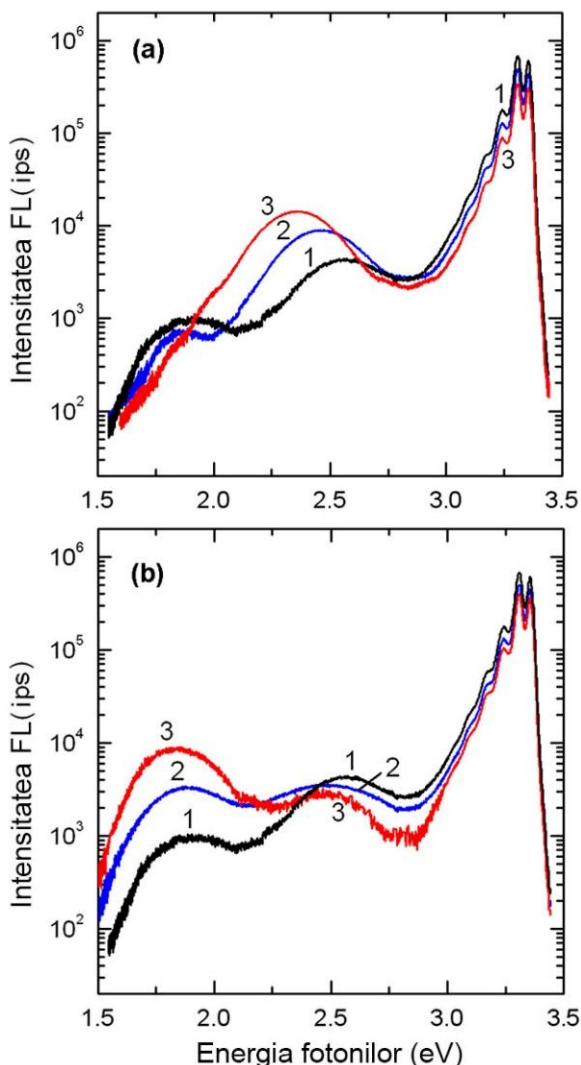


Fig. 3.34. Spectrele FL măsurate la temperaturi joase (10 K) ale probei microgranulare de ZnO fără acoperire metalică (curba 1) și cu acoperire de Au (a) și Cu (b) cu grosimea filmului de 20 nm (curba 2) sau 30 nm (curba 3).

Pentru a explica efectele intensificării benzilor de luminescență la acoperirea nanostructurilor semiconductoare cu filme conductive și legătura lor cu efectele plasmonice, în Tabelul 3.1 sunt rezumate rezultatele analizei poziției benzilor FL care sunt amplificate. Din acest tabel se observă o corelare excelentă între poziția benzii energetice, care se amplifică în diferite nanostructuri semiconductoare la acoperirea cu filme metalice subțiri de Au, Cu, Ag și ITO, și energia de rezonanță a plasmonilor de suprafață pentru nanostructuri din aceste metale, raportată în diverse surse bibliografice.

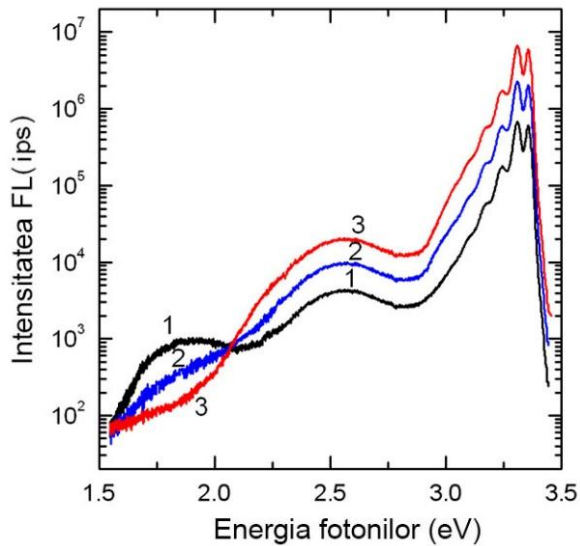


Fig. 3.35. Spectrele FL măsurate la temperaturi joase (10 K) ale probei microgranulare de ZnO fără acoperire metalică (curba 1) și cu acoperirea unui film de Ag cu grosimea de 20 nm (curba 2) sau 30 nm (curba 3).

Tabelul 3.1. Compararea poziției experimentale a benzii FL amplificate prin depunerea filmelor metalice cu energia de rezonanță a plasmonilor de suprafață calculată.

Metalul utilizat	Au	Cu	Ag	ITO
Rezonanța calculată a plasmonilor de suprafață, (eV)	2.3 [92]	1.8 (pentru dimensiunea particulelor de 500 nm [200])	2.9 [92] 2.7 [206]	0.74 [201]
Energia benzii de luminescență amplificată, (eV)	2.2 – 2.3	1.7 – 1.8	2.6 – 3.3	0.75

Energia de rezonanță a plasmonilor de suprafață pentru Au, dedusă din analiza diagramei de dispersie a polaritonilor la interfața Au/material semiconductor este în jur de 2.3 eV. Anume banda de luminescență a straturilor poroase de GaP din diapazonul 2.2 – 2.3 eV este amplificată la acoperirea cu filme subțiri de Au, iar intensitatea benzii de luminescență din diapazonul 2.0 – 2.7 eV în structurile microgranulare de ZnO crește la acoperirea cu filme de Au, totodată poziția maximului acestei benzi se deplasează de la 2.5 eV către 2.3 eV. Poziția benzii FL la 0.75 eV în straturile poroase de InP, care este amplificată la depunerea filmelor subțiri conductive de ITO coincide perfect cu energia calculată de 0.74 eV pentru plasmonii de suprafață în ITO. Banda FL cu maximul la 1.7 eV în straturile poroase de GaP, precum și cea situată la 1.8 eV în structurile microgranulare de ZnO sunt intensificate la acoperirea cu filme subțiri de cupru, iar frecvența de

rezonanță a plasmonilor de suprafață calculată pentru particulele de Cu cu diametrul de 500 nm este în jur de 1.8 eV. Ținând cont de morfologia straturilor poroase preparate în baza materialului GaP și dimensiunile granulelor de ZnO, distribuția statistică a dimensiunilor entităților metalice de Cu formate în rezultatul depunerii filmelor de Cu este estimată a fi situată în diapazonul 300 – 700 nm. Energia de rezonanță a plasmonilor de suprafață pentru Ag, dedusă din analiza diagramei de dispersie a polaritonilor la interfața Ag/material semiconductor este în jur de 2.9 eV, iar valoarea acestei rezonanțe determinată anterior pentru unele nanostructuri cu Ag este de 2.7 eV. Observarea amplificării fotoluminescenței în lucrarea dată într-un diapazon mai larg de la 2.6 eV până la 3.3 eV, care cuprinde valorile calculate confirmă elaborările anterioare, care afirmă dependența energiei de rezonanță a plasmonilor de suprafață de dimensiunile și morfologia nanoparticulelor metalice. După cum s-a menționat mai sus, dimensiunile entităților metalice formate în rezultatul depunerii filmelor pe structurile microgranulare de ZnO sunt estimate a avea o variație în diapazonul 300 – 700 nm.

Această analiză demonstrează o corelație clară între valorile calculate ale energiei de rezonanță a plasmonilor de suprafață și energia benzilor de luminescență amplificate experimental prin acoperirea cu filme subțiri din metale respective. Această corelație se explică prin facilitarea transferului de energie de la perechile excitate electron-gol către excitațiile plasmonice la corespunderea energiei de rezonanță a plasmonilor cu energia benzilor de luminescență.

3.7. Concluzii la Capitolul 3

1. Studiul comparativ al relaxării fotoconductibilității și al luminescenței galbene în nanomembrane ultrasubțiri și în straturi masive de GaN arată creșterea intensității luminescenței galbene și intensificarea stingerii optice a fotoconductibilității remanente în nanomembrane, ceea ce indică la creșterea concentrației defectelor punctiforme responsabile de aceste fenomene în nanomembrane, care conform investigațiilor anterioare pot fi legate de vacanțele de galiu.
2. Particularitățile relaxării fotoconductibilității în straturi nanoporoase de GaP și în cristale masive dopate și parțial compensate se încadrează în mecanismul fotoconductibilității remanente determinat de fluctuațiile spațiale de potențial, care în cazul structurilor nanoporoase sunt determinate de neomogenităților induse de porozitate. Barierele de potențial pentru purtătorii de sarcină fotoexcitați cresc odată cu descreșterea dimensiunilor porilor.
3. În nanomembrana de InP fotoconductibilitatea remanentă nu se observă în diapazonul de

temperaturi de la 30 K până la temperatura camerei, iar relaxarea fotoconductibilității este influențată de mediul ambiant, ca și în cazul nanofirelor de ZnO, ceea ce este un indiciu al influenței stărilor de suprafață și a efectelor de curbură a benzilor energetice asupra procesului de relaxare a fotoconductibilității.

4. Materialele hibride aerografite-ZnO dau dovadă de fotoabsorbție de bandă largă, care are loc în principal datorită prezenței nivelelor de defecte în banda interzisă a componentei de ZnO, indicate și de analiza spectrelor de catodoluminescență, printre care și defectele legate de impuritatea de carbon, incorporată în oxidul de zinc prin difuziune din aerografite. Concentrația acestor defecte crește cu apropierea de interfața aerografite-ZnO. Stările de suprafață la această interfață influențează și procesele de relaxare a fotoconductibilității.
5. Timpul de relaxare al fotoconductibilității în structuri microgranulare de ZnO este cu două ordine de mărime mai scurt în comparație cu cel măsurat în nanofire, iar analiza dependenței lui de temperatură indică la implicarea centrelor de captură în procesul de recombinare al purtătorilor de sarcină fotoexcitați.
6. Fotoluminescența straturilor poroase de GaP și InP, precum și a structurilor microgranulare de ZnO poate fi intensificată prin acoperire cu filme subțiri conductive, fiind înregistrată o corelare evidentă între poziția benzii de luminescență, care se amplifică la acoperirea cu filme metalice subțiri de Au, Cu, Ag și ITO, și energia de rezonanță a plasmonilor de suprafață pentru nanostructuri din aceste metale, raportată în diverse surse bibliografice, ceea ce indică la implicarea plasmonilor de suprafață în aceste procese.

4. CARACTERIZĂRI MORFOLOGICE, ELECTRICE ȘI MAGNETICE ALE STRUCTURILOR FILIFORME DIN MATERIALE SEMICONDUCTOARE ȘI ALIAJE MAGNETICE

4.1. Structuri filiforme din materiale semiconductoare

Aspecte tehnologice și morfologice. Ruta tehnologică pentru formarea nanostructurilor filiforme constă din următoarele proceduri: (a) formarea unui microfir metalic sau semiconductor în izolație de sticlă prin tragere capilară din partea de jos a unui tub din sticlă înmuiat cu o picătură conductivă, care levitează într-un câmp de inducție electromagnetică de frecvență înaltă; (b) asamblarea mecanică a unei preforme sub forma unui pachet de microfibre de aceeași lungime aranjate într-o împachetare densă hexagonală 2D încercuită de un înveliș comun din sticlă; (c) întinderea preformei în condiții de încălzire potrivite pentru reducerea diametrului microfibrelelor împachetate; (d) repetarea procedurii de tăiere-asamblare-întindere cu scopul de reducere în continuare a dimensiunilor transversale ale microfibrelelor până la dimensiuni de zeci de nanometri.

Primul pas al rutei tehnologice este bazat pe procedura de umplere cu topitură conductivă a unui capilar din sticlă tras dintr-un tub de sticlă [154]. În experimentele tipice, câteva grame de metal pentru miez au fost introduse într-un tub din sticlă cu diametrul intern de $8 \div 12$ mm, și cu grosimea pereților de $0.8 \div 1.2$ mm. O sticlă compatibilă este selectată pentru a asigura o valoare minimă a tensiunii de interfață dintre sticlă și topitură. Microfibrele produse sunt caracterizate printr-un miez conductiv cu diametrul de $1 \div 12$ μm și un înveliș din sticlă cu grosimea de $5 \div 20$ μm , lungimea ajungând până la câțiva kilometri. Pachetul de microfibre asamblat mecanic avea lungimea de $10 \div 20$ cm și era introdus într-un tub de sticlă închis la un capăt cu diametrul intern de $3 \div 6$ mm și grosimea pereților de $1 \div 2$ mm. Numărul total de bucăți într-un pachet de regulă nu depășea 30,000. Ar fi de așteptat că, prin alegerea raportului $v_1/v_{\text{int}} \sim 2000$ (unde v_1 este viteza de deplasare în jos a preformei, iar v_{int} este viteza de întindere) să putem reduce diametrul microfibrelelor până la dimensiuni nanometrice. Însă, experimentele au demonstrat că acest lucru nu este posibil datorită valorii limitate a viscozității sticlei, care rezultă în discontinuitatea nanofibrelelor. Prin urmare, procesul de subțiere a preformei este realizat în câteva cicluri. Raportul de scalare k_i pentru reducerea diametrului preformei variază de la un ciclu la altul, așa că subțierea totală K a preformei supuse la n cicluri de întindere (de regulă $1 < n < 6$) și diametrul ei final D sunt determinate din relația $K = k_1 \cdot k_2 \cdot \dots \cdot k_n$ și $D = D_0/K$, unde D_0 este diametrul inițial al preformei.

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. S-a demonstrat că așa situație se realizează ușor în preforme cu micro/nanofire din metale/semiconductori, care se cristalizează la temperaturi mai joase decât temperatura de solidificare a sticlei. Însă, atunci când materialul miezului se cristalizează înainte de solidificarea sticlei în timpul procesului de subțiere, așa cum are loc în Ge, forțele de întindere a sticlei vâscoase pot cauza ruperea mecanică a miezului cristalin solidificat. Pentru a evita astfel de rupturi, este important de a utiliza sticle de temperaturi înalte, de exemplu Vycor, care dau dovadă de o viscozitate suficientă în timpul solidificării miezului. O soluție alternativă ar fi descreșterea forțelor de întindere așa ca tensiunea în miezul solidificat să rămână sub limita de duritate, deși aceasta conduce la scăderea considerabilă a vitezei de întindere.

Atunci când fabricarea nanostructurilor filiforme implică topirea materialului miezului (după cum are loc în Ge) raportul dintre forța de întindere a preformei F și viscozitatea dinamică η_g a sticlei este determinat de către următoarea formulă semi-empirică, obținută ținând cont de caracterul reologic al fluxului în partea de întindere conică a preformei [150]:

$$\frac{F}{\eta_g} = C \frac{v_{int} - v_1}{h} [D_E^2 - D_I^2 (1 - \chi) - d^2 N \chi] \quad (4.1)$$

unde v_1 este viteza de deplasare în jos a preformei, v_{int} este viteza de întindere, 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, 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 ($700 \leq C \leq 1300$).

Reieșind din arhitectura preformei și viscozitatea sticlei η_g determinate de temperatura în soba cilindrică, din Ecuația (4.1) poate fi calculată forța de întindere F necesară pentru întinderea preformei la orice ciclu de subțiere.

Procesul tehnologic și instalația sunt ilustrate în Figura 4.1. Pentru a supune preforma la întindere, capătul de sus este fixat la fider, care controlează mișcarea în jos, iar partea de jos este plasată în încălzitorul tubular (Figura 4.1(c)). Încălzitorul tubular trebuie să încălzească pachetul de microfibre până la temperatura de înmuiere a sticlei și topirea miezului microfibrelelor. Pentru fiecare pereche sticlă-material este necesar de a găsi combinația optimală a temperaturii și forței de întindere.

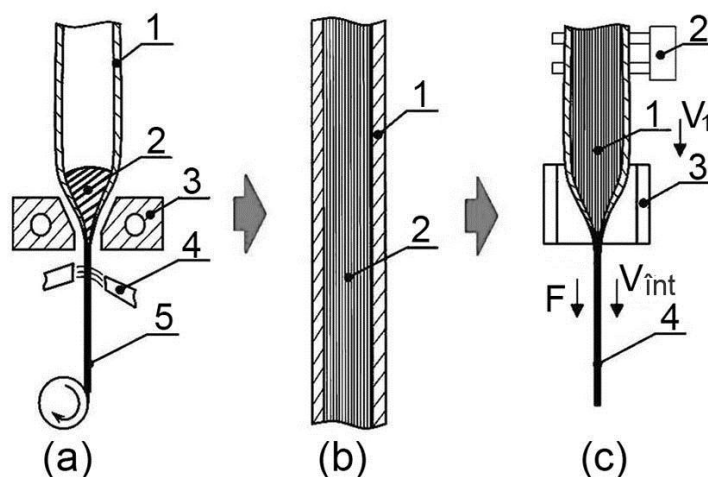


Fig. 4.1. Ilustrarea schematică a pașilor principali ai rutei tehnologice: (a) formarea microfîrului semiconductor în izolație de sticlă prin tragere capilară din partea de jos a tubului de sticlă: 1 – tub de sticlă; 2 – semiconductor topit; inductor de frecvență înaltă; 4 – jet de lichid; 5 – microfîr încapsulat în sticlă; (b) asamblare mecanică a unui pachet din microfîre încapsulate în sticlă, tăiate de aceeași lungime: 1 – tub comun din sticlă; 2 - pachet de microfîre semiconductoră împachetate dens în izolație de sticlă; (c) Întinderea preformei obținute în condiții adecvate de încălzire: 1 – preforma supusă întinderii, 2 – mecanismul de alimentare, care dirijează deplasarea în jos a preformei cu viteza v_1 ; 3 - încălzitor tubular; 4 – întinderea pachetului de nanofire cu viteza v_{int} .

S-a demonstrat că, pentru a asigura continuitatea miezului în nanostructurile filiforme, parametrii principali, inclusiv tensiunea superficială σ_m a materialului miezului, forța de întindere F și viscozitatea sticlei η_g trebuie să satisfacă următoarea inegalitate empirică [153]:

$$A \leq \frac{\eta_g v_{int} [D_E^2 - D_I^2(1 - \chi) - d^2 N \chi]}{\sigma_m Nd^2} + \frac{F}{h \sigma_m [D_E^2 - D_I^2(1 - \chi) - d^2 N \chi]} \leq B \quad (4.2)$$

Limita de jos a parametrului adimensional A determină condițiile de suprimare a nano/micropicăturilor semiconductoră, care conduc la apariția rupturilor, iar limita de sus B este legată de limita de duritate a nanostructurii filiforme la viscozitatea sticlei de ordinul $\eta_g \sim 10^5$ kg/(m·s).

Inegalitatea (4.2) arată că anume creșterea forței de întindere a preformei F și viscozitatea sticlei η_g se opun influenței destructive a tensiunii superficiale σ_m a materialului miezului topit. Trebuie de menționat că expresia (4.1) impune restricții asupra viscozității componentelor sticlei ale nanostructurii filiforme, valoarea optimală a căreia este în intervalul de la $3 \cdot 10^4$ până la $2 \cdot 10^5$ kg/(m·s).

Cu utilizarea acestei tehnologii au fost obținute nanostructuri filiforme (NSF) din Ge. Prin

repetarea proceselor de tăiere-asamblare-întindere este posibilă atingerea integrării a sutelor de mii, sau chiar până la un milion de nanofire încapsulate în sticlă. Figura 4.2(a) ilustrează distribuția nanofirelor de Ge încapsulate în sticlă într-un pachet după câteva cicluri de întindere. Diametrul nanofirelor de Ge în aceste pachete este de aproximativ 50 nm [153]. Studiul spectrului împrăștierii Raman în structurile filiforme din Ge a demonstrat prezența modului fononului optic de gradul întâi Ge-Ge la $297,9 \text{ cm}^{-1}$ cu lățimea la jumătate de maximum a picului micro-Raman de 8 cm^{-1} (Figura 4.2d). Micro-împrăștieria Raman a fost studiată la temperatura camerei în secțiunea transversală a micro-fibreii, cu focalizarea radiației laserului pe suprafață, unde câteva nanofire de Ge iese din învelișul de sticlă [150]. Deplasarea în jos a frecvenței fononului optic în comparație cu valoarea caracteristică germaniului cristalin (300 cm^{-1} [209]) reflectă existența tensiunilor de întindere cauzate de diferența coeficienților de dilatare termică a germaniului și a sticlei.

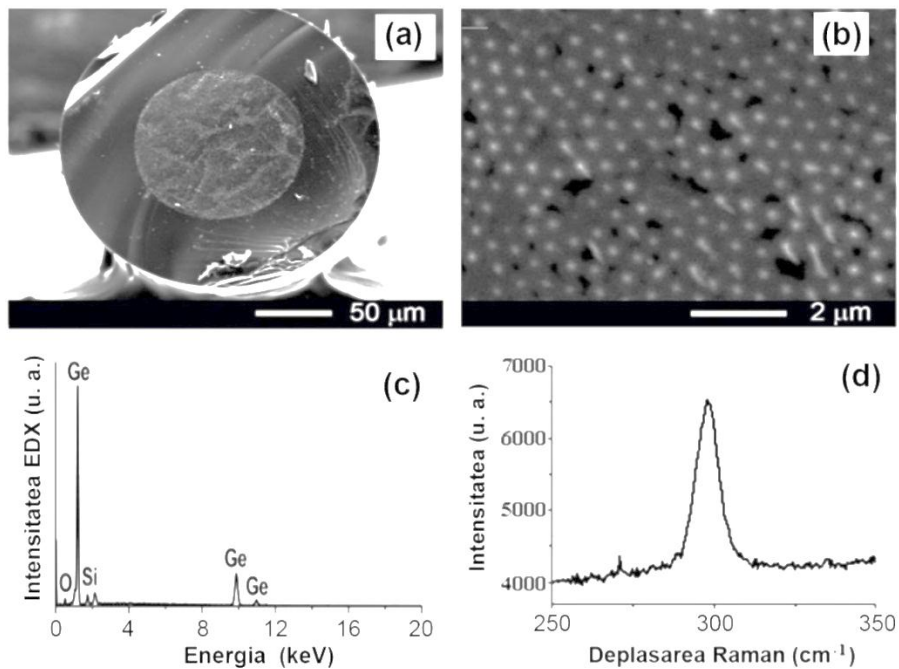


Fig. 4.2. Vederea de ansamblu (a), distribuția spațială a nanofirelor încapsulate în sticlă (b), rezultatele analizei EDX (c) și spectrul împrăștierii micro-Raman (d) a nanostructurii filiforme de Ge după multiple cicluri de întindere.

Trebuie de menționat că în condiții tehnologice speciale, poate fi obținută o distribuție 2D quasi-hexagonală a nanofirelor în pachet, după cum este ilustrat în Figura 4.2(b) pentru NSF de Ge. Pentru a analiza gradul de ordonare a structurilor produse a fost generat numeric tabloul de difracție prin Transformarea Fourier Directă (TFD) a imaginii SEM. În așa mod, tabloul de difracție poate fi obținut prin calcularea TFD 2D de la matricea de pixel a imaginii SEM [208].

Transformata Fourier 2D a imaginii din Figura 4.2(b) reprezintă un inel difuz, după cum se vede din Figura 4.3, care este caracteristic pentru domeniile policristaline de pori, adică pentru structuri cu ordonare la distanțe scurte [153].

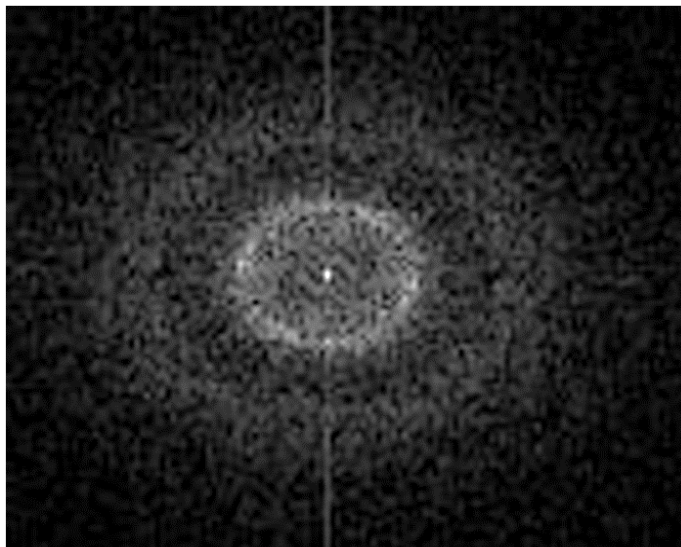


Fig. 4.3. Transformata Fourier 2D a imaginii din Figura 4.2(b).

Magnetosensibilitatea și efectul RGM în nanofire de Ge co-dopate cu In și Sb. Un alt avantaj al acestei tehnologii se referă la posibilitatea de a încorpora nanofire din diferite materiale, sau cu diametre diferite în NSF, care furnizează grade adiționale de libertate pentru utilizarea proprietăților lor termoelectrice sau magnetice. Miezul nanofirelor în NSF are diametrul de la 50 până la 150 nm, care este comensurabil cu lungimea de difuziune în semiconductori, de exemplu cu cea din InSb compensat cu Ge.

Micro-nano-structuri filiforme au fost preparate din Ge co-dopat cu impurități donoare și acceptoare (In și Sb) până la concentrații de ordinul $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Însă, fiecare nanomiez în așa structuri are proprietăți identice, în particular valori identice ale vitezei de recombinare de suprafață a purtătorilor de sarcină, pe toată suprafața cilindrică a interfeței semiconductor-sticlă. Pentru a realiza efectul recombinării galvano-magnetice (RGM) este necesar de a asigura o diferență a vitezelor de recombinare a purtătorilor la suprafețele opuse ale miezului. Pentru aceasta s-a propus o modificare a tehnologiei de preparare a nanostructurilor și microstructurilor filiforme cu diametrul miezului semiconductor de 0.5 – 1.5 μm . Esența acestei tehnologii constă în crearea unui gradient lateral de temperatură în regiunea de cristalizare a miezului nanofirului în timpul întinderii preforme cu o acțiune simultană adițională a forței perpendiculare pe direcția de întindere a nanostructurii. Aceasta conduce la pierderea proprietăților de simetrie axială a nanofirelor și la apariția defectelor uni-direcționale adiționale de suprafață, de exemplu sub formă de nanodendrite,

la interfața micro-nano-miezului semiconductor/sticlă, precum și a altor ne-uniformități transversale, de exemplu a distribuției ne-uniforme a impurităților de-a lungul direcției diametrale. Ca rezultat apar condiții pentru realizarea efectului RGM în NSF fără înlăturarea anvelopei de sticlă a întregii NSF și a izolației de sticlă a fiecărui nanofir, și, cel mai important, fără un tratament special a suprafeței fiecărui micro-nano-fir semiconductor.

Au fost efectuate experimente tehnologice de modelări preliminare pentru procesul de turnare a microfirului de Ge. Într-un caz a fost setat doar un gradient lateral de temperatură în regiunea de cristalizare a miezului. În alt caz, a fost aplicată o forță laterală adițională la nanofirul obținut (Figura 4.4).

Au fost obținute probe cu lungimea de 5 mm din microfibre produse prin această tehnologie, și a fost investigat efectul RGM în aceste probe. Contactele la capetele plate au fost preparate prin depunere chimică a Ni cu sudura ulterioară a firelor de Cu. Măsurătorile au fost efectuate pe probe polarizate cu un curent stabilizat la 1-3 mA într-un câmp magnetic alternativ de 4 kA/m (inducția $B = 5 \text{ mT}$) a unui solenoid la frecvența de 70 Hz. Semnalul de ieșire a fost măsurat sub forma unei tensiuni alternative proporționale cu inducția câmpului magnetic. Sensibilitatea atinsă a fost de 5.6 V/T și 8.0 V/T pentru regimurile fără aplicarea și cu aplicarea forței laterale adiționale, respectiv. Sensibilitatea este potrivită pentru aplicații practice.

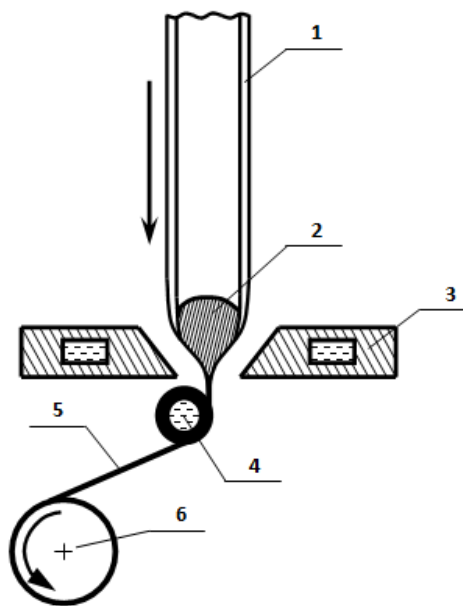


Fig. 4.4. Schema producerii microfivelor cu gradient lateral de temperatură în regiunea de formare.

1 – tub din sticlă, 2 – micro-baie, 3 – inductor, 4 – dispozitiv pentru crearea gradientului lateral de temperatură, 5 – microfivul întins, 6 – rolă de înmagazinare.

O tehnologie similară cu regimul aplicat pentru producerea microfivelor cu gradient lateral de temperatură fără forță laterală adițională a fost folosită pentru obținerea NSF în bază de

microfire de Ge compensat. Gradientul transversal de temperatură în regiunea de formare a fost de la $4 \cdot 10^5$ până la $1 \cdot 10^6$ °C/m, și acest gradient creștea cu descreșterea diametrului total al structurii supuse întinderii.

Au fost preparate 6 structuri filiforme cu diametrul miezului din Ge de la 1.5 μm până la 350 nm. Numărul micro-nano-firelor în toate structurile filiforme preparate era în jur de 6400 ± 5 . În mod similar cu experimentele cu microfire de Ge, probele cu lungimea de 5 mm au fost supuse unui tratament special (lustruirea oblică a capetelor, decaparea sticlei la capete, tratarea cu clorură de paladiu, etc) și au fost depuse contacte ohmice.

Rezistența probelor era în diapazonul de la 15 kΩ până la 120 kΩ în funcție de gradul de subțiere a preforme inițiale. Conductibilitatea electrică a miezului nu a fost determinată exact, deoarece nu a fost posibil de a estima procentul micro-nano-firelor din pachet, la care lipsea contactul. Măsurările au fost efectuate în câmpul magnetic alternativ al unui solenoid, ca și în cazul probei cu microfire. Efectul RGM a fost observat în toate probele, deși sensibilitatea era mai joasă decât cea măsurată în probe cu microfire. Aceste observații confirmă ipoteza cu referință la condițiile ne-identice pentru purtătorii de sarcină la suprafețele laterale opuse ale micro- și nano-miezurilor izolate și separate ale structurii filiforme. Figura 4.5 prezintă dependența raportului semnalului de ieșire către inducția câmpului magnetic în funcție de curentul prin probă.

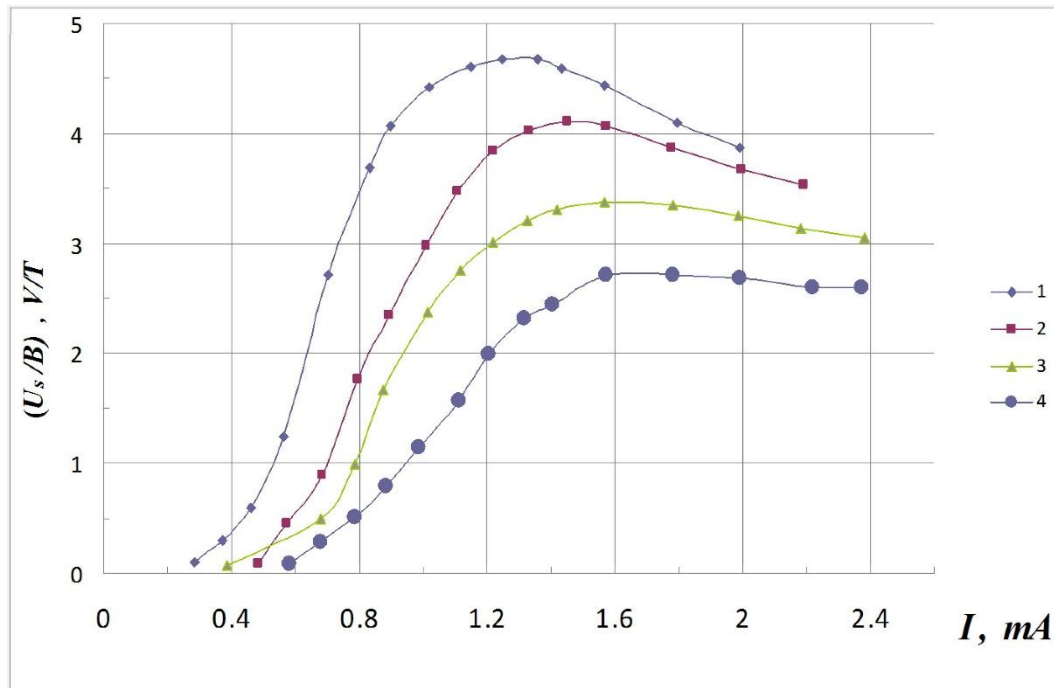


Fig. 4.5. Dependența magnetosensibilității U_s/B de curentul prin probă cu efect de RGM în pachete filiforme cu miez din Ge. Diametrul miezului este de: 1 – 450 nm, 2 – 740 nm, 3 – 980 nm, 4 – 1250 nm.

Descreșterea sensibilității U_s/B cu creșterea curentului este datorată supraîncălzirii probei și descreșterii rezistenței. Sensibilitatea probelor în raport cu câmpul magnetic crește cu descreșterea diametrului micro-nano-miezului structurii filiforme. Aceasta are loc datorită creșterii rezistenței probei, precum și datorită apropierii diametrului d de valoarea lungimii de difuziune λ_D în miezurile probei obținute. Aceasta indică la doparea puternică a miezului de germaniu cu impurități din sticlă în timpul procedurilor de subțiere consecutive, datorită contactului îndelungat la temperaturi ridicate (de circa 980 °C).

4.2. Nanostructuri filiforme cu incluziuni alungite din materiale magnetice

Aspecte morfologice. Problema cu prepararea NSF din materiale magnetice constă în temperatura relativ înaltă de topire a aliajelor magnetice (peste 1150 °C). Aceasta conduce la necesitatea de a utiliza sticle cu viscozitate înaltă și temperaturi de înmuiere ridicate pentru izolarea microfiredelor inițiale. NSF cu incluziuni magnetice cu dimensiuni sub-micronice au fost obținute prin topire și întinderea firelor inițiale din aliaje de Ni cu viteza de 0.2 – 0.4 mm/s pentru izolația din sticlă C33-2, și 0.2 – 0.4 m/s pentru sticla SYMAX (temperatura de topire este de 1150 °C și 1240 °C, respectiv). Formarea variațiilor în diametrul firului este observată deja la prima fază de asamblare a microfiredelor în pachet în condiții de vid și topire. Această variație este ilustrată în insertul din Figura 4.6(a), care prezintă secțiunea longitudinală a preforme intermediare folosite la producerea NSF.

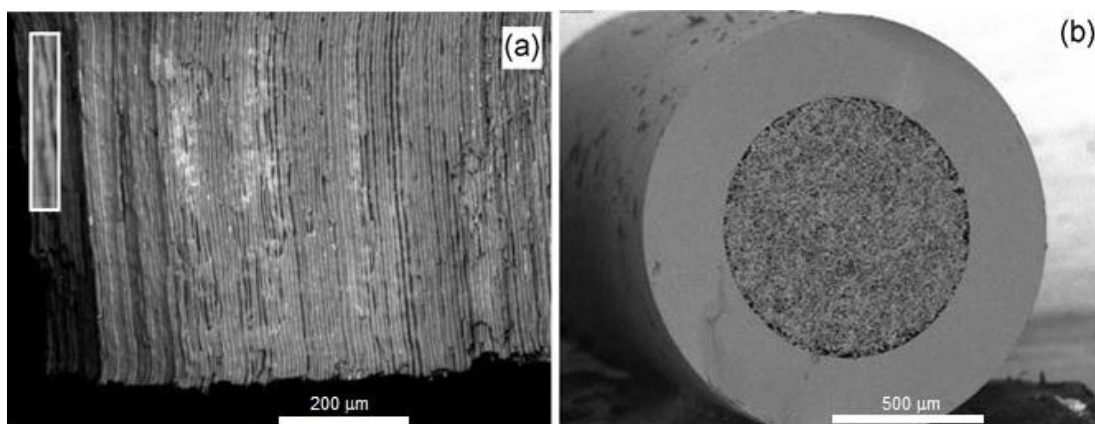


Fig. 4.6. Imaginea SEM a secțiunii longitudinale (a) și transversale (b) a preforme după asamblarea și compresia pachetului de microfiredede și întinderea lor primară cu topirea izolației din sticlă.

Secțiunea transversală a preforme după întinderea primară este arătată în Figura 4.6(b), iar secțiunea transversală după ciclurile intermediare de întindere a preforme este arătată în Figura

4.7. În Figura 4.7 se observă microcapilarele, care sunt întinse consecutiv în nanocapilare. Unele dintre aceste capilare sunt umplute cu materialul inițial, iar altele sunt deșarte. Numărul de nanocapilare împlute descrește cu creșterea numărului ciclurilor de întindere în rezultatul ruperilor noi ale nanofirelor, care apar în procesul de întindere.

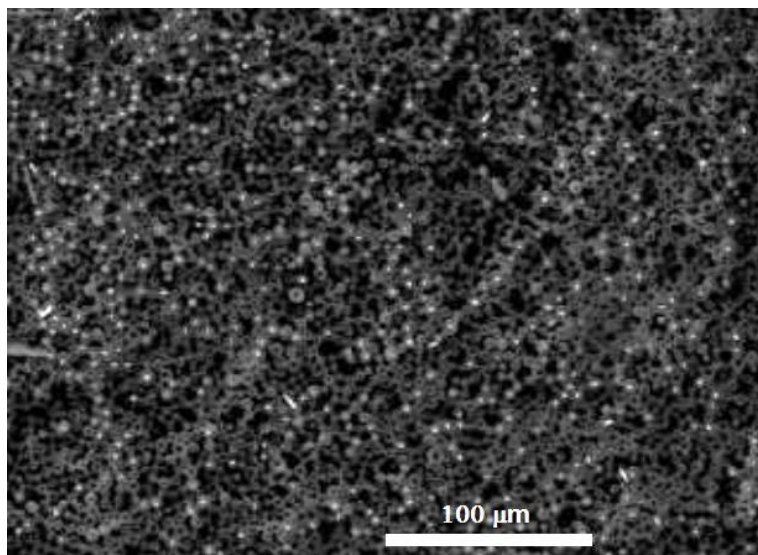


Fig. 4.7. Imaginea SEM a NSF din Fe-Ni-Si-B în secțiune transversală după trei cicluri de întindere.

Măsurarea proprietăților magnetice. Principalul neajuns al tehnologiei constă în viteza joasă de răcire a preformeii întinse și, respectiv, a NSF la ciclul final de întindere. Chiar și pentru NSF cu diametrul de 250 μm , la viteza de întindere de 0.4 m/s, viteza de răcire rămâne a fi cu două ordine de mărime mai joasă decât viteza tipică de răcire a unui microfîr turnat cu structură amorfă sau nanocristalină.

Proprietățile magnetice îmbunătățite ale microfîrelor amorfe sau nanocristaline se manifestă chiar și în pofida unui procentaj înalt al aditivilor de amorfizare (Si, B) și a altor elemente non-magnetice din aliajele utilizate. Așa proprietăți au fost obținute datorită omogenității aliajului asigurată de către viteza înaltă de răcire și solidificare, atunci când segregarea elementelor non-magnetice este redusă.

Microfîrele inițiale, precum și NSF produsă în baza lor au fost investigate cu instalația descrisă în capitolul 2. Figura 4.8(a) prezintă semnalul colectat la bobinele măsurătoare cu microfîre inițiale cu bi-stabilitate magnetică, un curent sinusoidal fiind aplicat la bobinele de baleiaj, iar bucla de histerezis reconstruită în corespundere cu algoritmul descris în capitolul 2 este arătată în Figura 4.8(b). Proprietățile magnetice ale NSF produce în baza microfîrelor magnetice sunt mult mai slabe. În rezultat, semnalul în bobinele măsurătoare este de asemenea

slab după cum este arătat prin curba 2 din Figura 4.9(a). Pentru a putea reconstrui bucla de histerezis, arătată în Figura 4.9(b), este necesar de a amplifica acest semnal.

Trebuie de mărit viteza de răcire pentru a păstra calitate magnetică a NSF obținute, care poate fi atinsă prin creșterea vitezei de întindere și, respectiv, a forței de întindere, și/sau prin descreșterea viscozității sticlei alegând mărci de sticlă cu temperatură mai joasă de topire, și prin creșterea temperaturii de lucru.

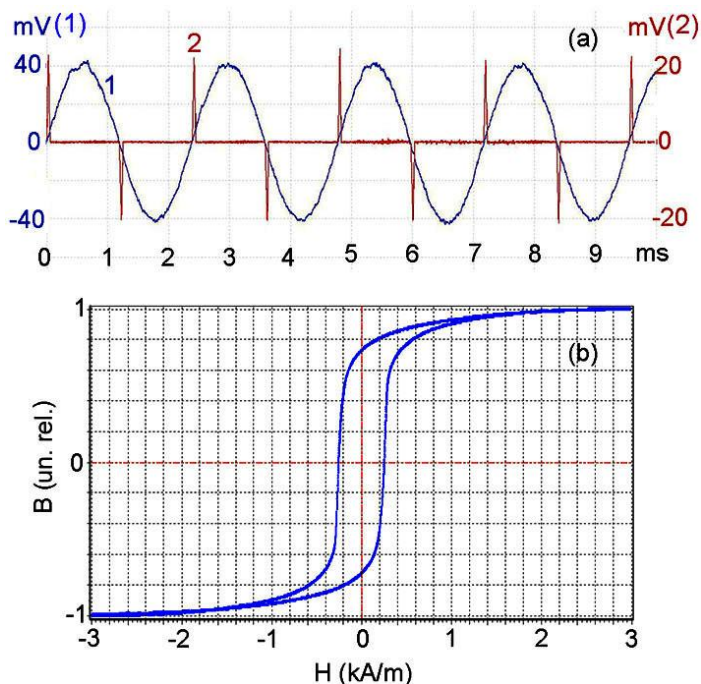


Fig. 4.8. (a) Oscilograma semnalului din bobinele de baleiaj (curba 1, forma sinusoidală) și din bobinele măsurătoare (curba 2, picuri înguste) măsurată pentru microfibre inițiale din aliaj de Fe-Ni-Si-B cu bi-stabilitate magnetică. (b) bucla de histerezis reconstruită.

Analiza literaturii sugerează că viteza minimă de răcire pentru fire cu diametrul de 100-200 μm trebuie să fie în jur de 3-4 m/s, în funcție de compoziție. Deoarece aceste condiții nu au fost totalmente satisfăcute în experimente, semnalul din bobinele măsurătoare este mai slab pentru NSF și bucla de histerezis este înclinată după cum se observa din Figura 4.9(b).

Experimentele au fost efectuate cu NSF preparate prin deformare plastică a metalului la temperaturi mai joase decât temperatura de topire a microfirului inițial în baza aliajului de Fe ($T_1 = 0.6 - 0.8 T_{\text{melt}}$). Temperatura de topire a aliajului este $T_1 = 1170^\circ\text{C}$, iar temperatura de lucru este de $T_1 = 720 - 750^\circ\text{C}$, iar viscozitatea sticlei SIMAX este $(1.6 - 8.7) \cdot 10^5 \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$ în aceste condiții. Aceste aliaje sunt caracterizate prin bucle de histerezis dreptunghiulare și forță coercitivă, care variază în diapazonul $(50 < H_c < 800) \text{ A}/\text{m}$. Figura 4.10 prezintă dependența formei coercitive medii (H_c) a microfivelor preparate din aliaj de $\text{Fe}_{76}\text{Co}_{4.5}\text{Si}_7\text{B}_{12.5}$ în funcție de parametrii geometrici.

Putem observa că dependența $H_c(d)$ este puternic influențată de raportul D/d .

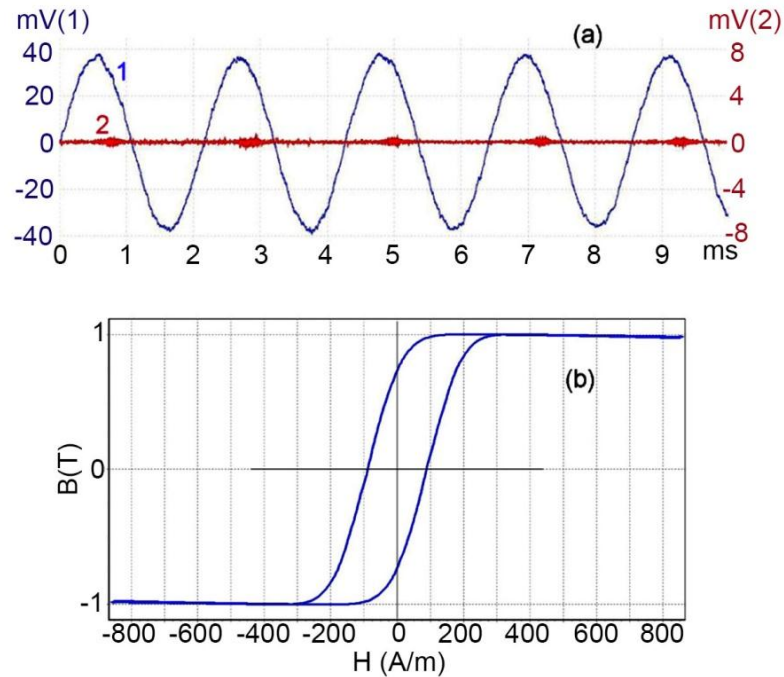


Fig. 4.9. (a) Oscilograma semnalului din bobinele de baleiaj (curba 1) și din bobinele măsurătoare (curba 2) măsurată pentru NSF produse în baza microfiredelor din aliaj de Fe-Ni-Si-B cu bi-stabilitate magnetică. (b) bucla de histerezis reconstruită.

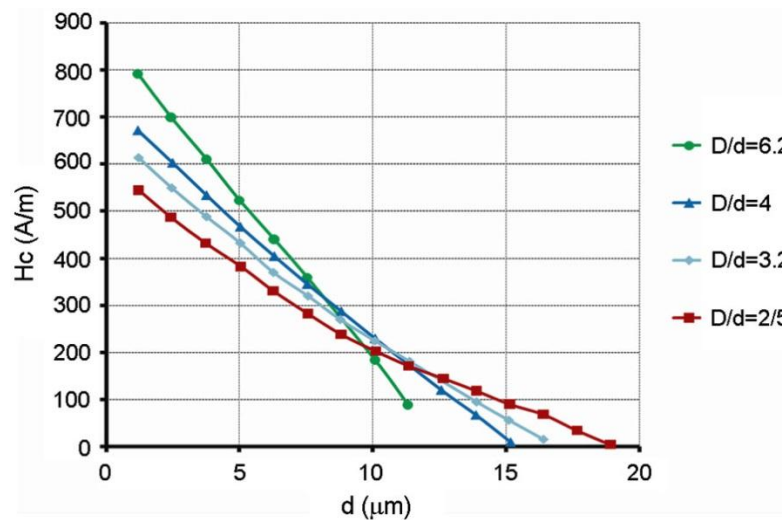


Fig. 4.10. Dependența forței coercitive medii a microfiredelor preparate din aliaj de $\text{Fe}_{76}\text{Co}_{4.5}\text{Si}_7\text{B}_{12.5}$ în funcție de parametrii geometrici (d este diametrul miezului microfirului magnetic, D este diametrul total cu izolația din sticlă).

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. De exemplu, pentru microfibre din aliaj de Fe cu diametrul de 5 μm , lungimea minimală a segmentului, care manifestă bi-stabilitate magnetică, este în jur de 2 mm.

O altă problemă interesantă este investigarea interacțiunii a câtorva microfibre cu forțe coercitive diferite, atunci când ele sunt asamblate într-un pachet. Trei tipuri de microfibre 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, respectiv, notate ca probe A, B, și C. Figura 4.11(a-c) arată impulsurile de remagnetizare pentru microfibre individuale, iar Figura 4.11(d) și 4.11(e) demonstrează impulsurile de remagnetizare pentru două și trei microfibre respectiv. Analiza figurii 4.11 arată că câmpul de start (valoarea căruia este aproape de forța coercitivă) descrește atunci când două sau trei microfibre interacționează, descreșterea fiind mai pentru microfibre făcute dintr-un aliaj în bază de Fe. De asemenea s-a observat că tratamentul termic al microfibrelelor în baza aliajului de Fe la temperaturi de 280 - 320 $^{\circ}\text{C}$ conduce la descreșterea câmpului de start. Pe de altă parte, tratamentul termic nu influențează caracterul interacțiunii microfibrelelor magnetice. Pentru microfibre în baza aliajelor de Co, intervalul temperaturilor tratamentului termic este chiar mai jos (200 - 230 $^{\circ}\text{C}$).

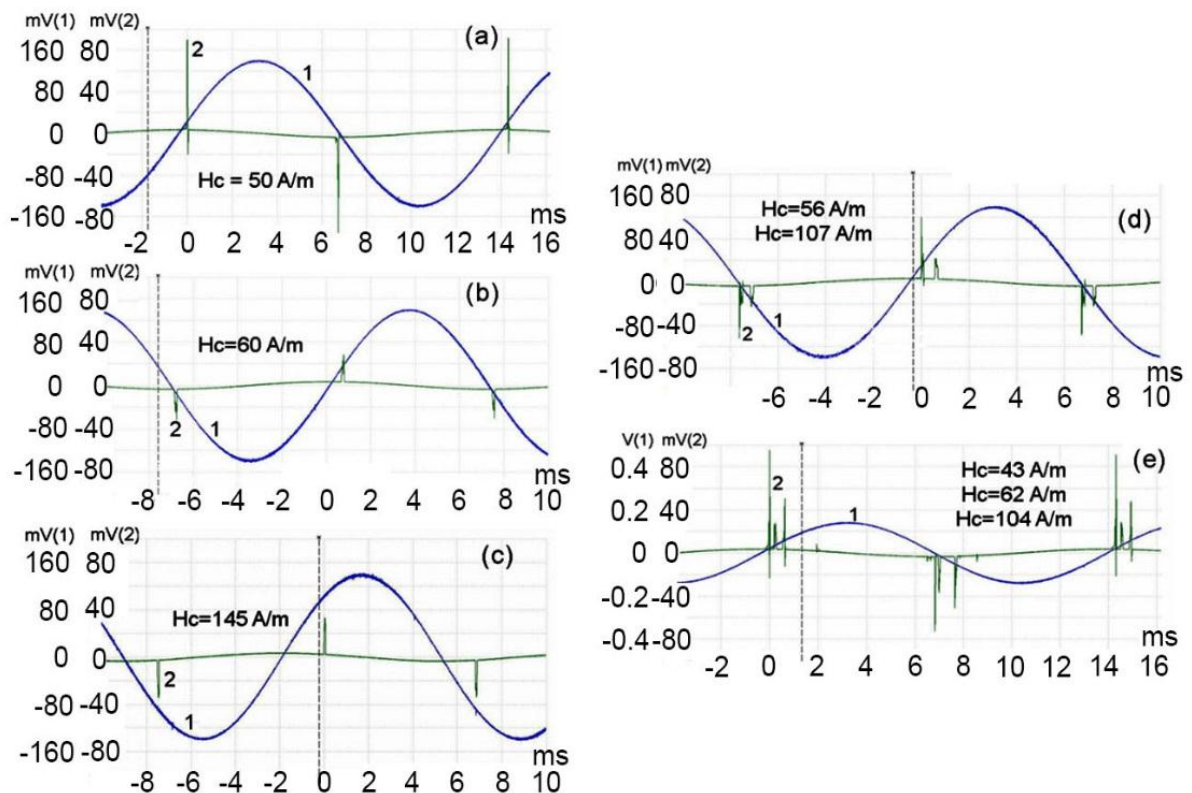


Fig. 4.11. Impulsurile de remagnetizare pentru microfibre individuale (a-c), pentru microfibre A și B asamblate într-un pachet (c), și pentru microfibre A, B, și C asamblate într-un pachet (e). Curba 1 este semnalul în bobinele de baleiaj, iar curba 2 este semnalul în bobinele măsurătoare.

Figura 4.12 prezintă bucla de histerezis pentru două microfibre, care interacționează în câmp magnetic de 200 A/m (curba 1) și 800 A/m (curba 2). Au fost investigate pachete asamblate dintr-un număr mare de microfibre 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). Diametrul miezului era în jur de 9-10 μm și 20-21 mm pentru microfibrele din material magnetic moale și dur, respectiv. Rezultatele măsurătorilor remagnetizării în pachete asamblate din 200 segmente de nanofire din material moale și 100 segmente de nanofire din material magnetic dur preparate în baza aliajelor de Fe cu o creștere graduală a câmpului magnetic extern până la 1 kA/m sunt arătate în Figura 4.13.

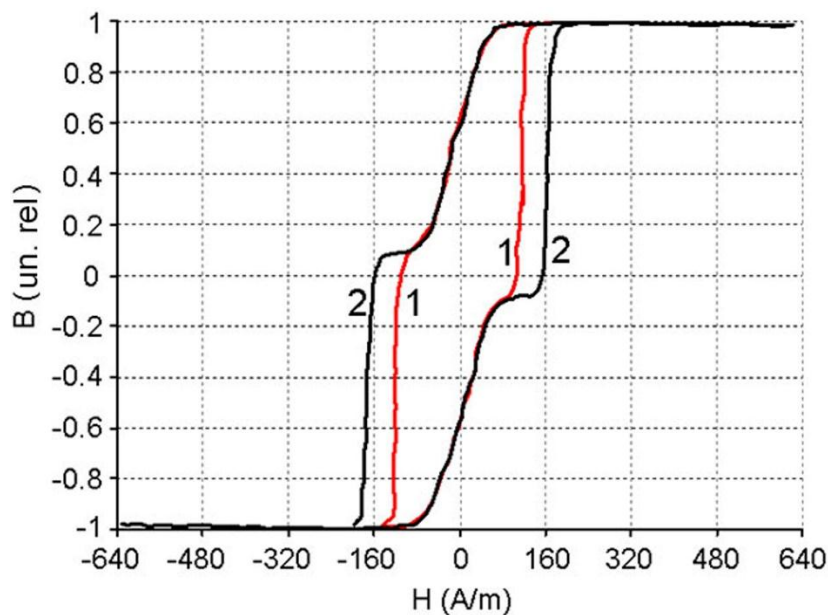


Fig. 4.12. Bucla de histerezis pentru două tipuri de microfibre asamblate într-un pachet pentru magnetic de 200 A/m (1) și 800 A/m (2).

Din Figura 4.13 se vede că impulsuri de remagnetizare de la noi și noi microfibre sunt induse în bobinele măsurătoare cu creșterea intensității câmpului magnetic extern. Valoarea câmpului de start pentru un impuls singular este în jur de 140 A/m, iar durata impulsului de remagnetizare este în jur de 150 μs (Figura 4.13(b)). Pentru două impulsuri de remagnetizare, câmpul de start este de 154 A/ și 180 A/m (Figura 4.13(c)), iar durata impulsurilor este de 150 μs și 800 μs . Intensitatea câmpului de start pentru un grup de impulsuri (Figura 4.13(d)) variază de la 125 A/m până la 775 A/m, durata maximală a impulsurilor este de 850 μs , iar lărgimea întregului pachet de impulsuri este de 2000 μs .

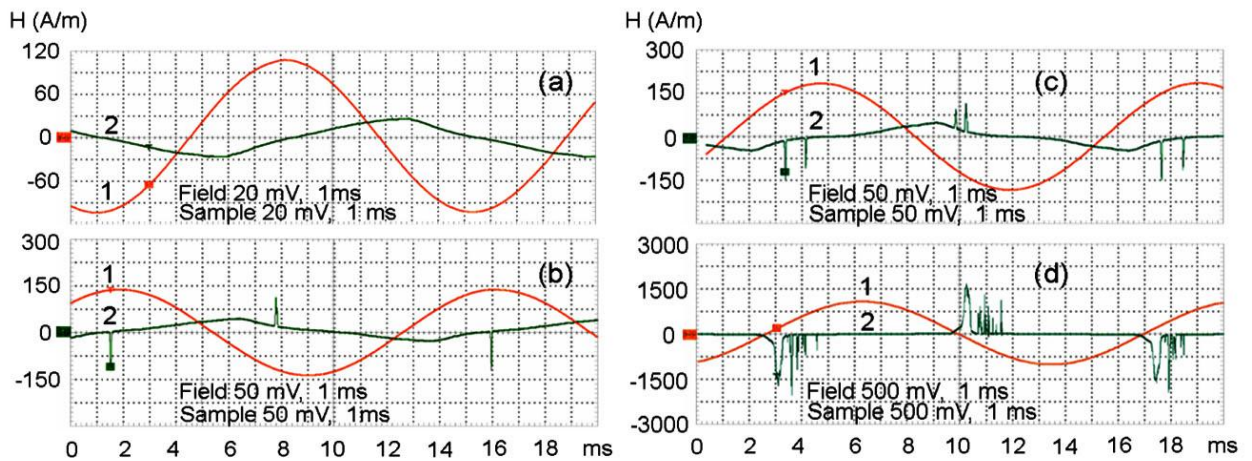


Fig. 4.13. Răspunsul magnetic a unui pachet de microfibre, asamblat după cum se specifică în text, la creșterea câmpului magnetic extern. Curba 1 este semnalul în bobinele de baleiaj, iar curba 2 este semnalul în bobinele măsurătoare.

Un efect interesant (efectul Wiegand) [210] a fost observat pentru un pachet de microfibre cu valori apropiate ale forței coercitive plasate într-un câmp magnetic puternic (Figura 4.14). Acest efect constă în combinarea câmpurilor de start ale tuturor microfibrelelor din pachet, care are ca rezultat formarea unui singur impuls de remagnetizare scurt ($150 \mu\text{s}$). Semnalul din bobinele măsurătoare crește până la 5V pentru un pachet de microfibre plasat într-un câmp de 8000 A/m , iar semnalul de la microfibre singulare în timpul remagnetizării separate uzuale nu depășește 100 mV . Acest efect poate găsi aplicații în diverse dispozitive pentru tehnologii de automatizare și măsurare.

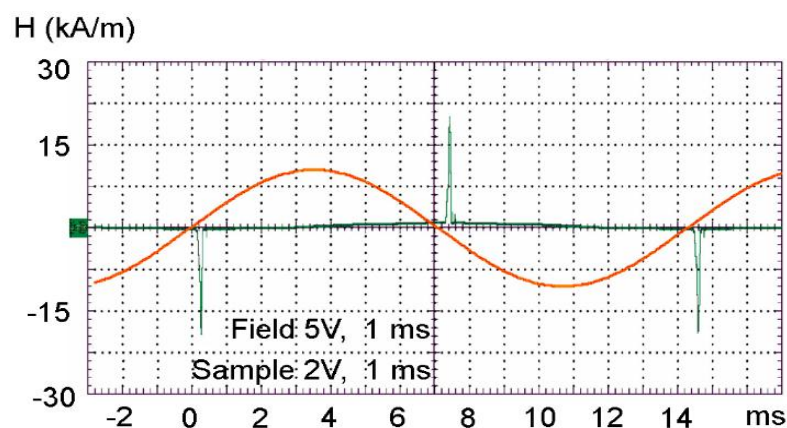


Fig. 4.14. Răspunsul magnetic a unui pachet de microfibre cu valori apropiate ale câmpului de start.

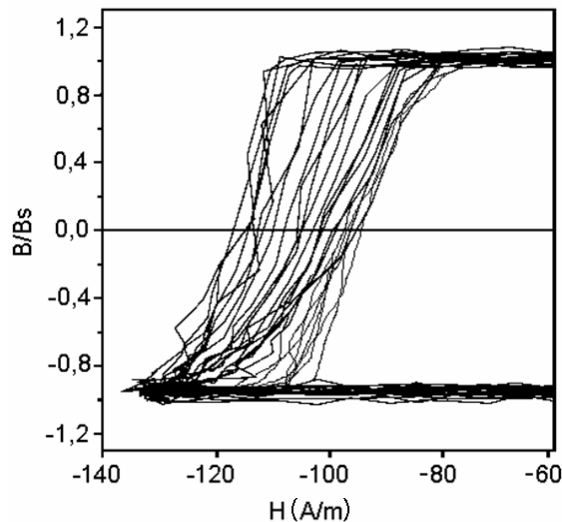


Fig. 4.15. Un segment al buclei de histerezis a unui microfir magnetic bi-stabil cu miez din aliaj de $\text{Fe}_{63}\text{Co}_5\text{B}_{15}\text{Si}_{12}\text{C}_5$, care demonstrează fluctuațiile câmpului de start la repetarea ciclurilor de remagnetizare.

Microfirele și NSF magnetice elaborate sunt de perspectivă pentru aplicații în calitate de etichete magnetice cu securitate ridicată și imunitate împotriva contrafacerii. Aceste aplicații sunt bazate pe introducerea unui segment de microfir cu bi-stabilitate magnetică și forță coercitivă definită într-un obiect, care urmează a fi protejat (de exemplu un purtător de plastic sau hârtie). Remagnetizare rapidă (de la 1 ms până la 100 ms) a miezului microfirului se produce la aplicarea unui câmp magnetic variabil extern la acest obiect, atunci când intensitatea câmpului magnetic atinge valoarea „câmpului de start” (aproape de forța coercitivă H_c), iar semnalul de tensiune este indus în bobina măsurătoare. Circuitul electronic a unui dispozitiv de decodare analizează aceste semnale și determină dacă câmpul de start obținut corespunde cu cel specific pentru etichetă. Dacă în etichetă este inserat un pachet de microfire, atunci dispozitivul de citire analizează secvența de impulsuri indusă cu creșterea câmpului magnetic a bobinei de baleiaj. S-a observat că unele fluctuații ale câmpului de start sunt inerente microfirelor produse (Figura 4.15), care depind de geometria microfirelor, compoziția lor, structura miezului, și starea domeniilor magnetice în microfir.

S-a propus de a utiliza aceste fluctuații ca un element adițional de codare pentru îmbunătățirea performanțelor de securitate și ridicarea imunității etichetelor în baza segmentelor de microfire magnetice sau NSF. O primă „amprentă digitală” a unei astfel de etichetă este valoarea medie a câmpului de start pentru mai multe cicluri de remagnetizare (de exemplu 60 de cicluri). O altă „amprentă digitală” este deviația pătratică medie a câmpului de start, care atinge valori de 12-15%. Un astfel de dispozitiv permite citirea etichetelor multi-bit.

4.3. Calculul numeric al proprietăților fotonice ale nanostructurilor filiforme și posibile aplicații

Calculul numeric al proprietăților fotonice pentru aplicații în lentile planare. Deoarece în rețelele de nanofire încapsulate în sticlă poate fi atins un oarecare grad de ordonare, ele prezintă interes pentru dezvoltarea elementelor fotonice, în particular pentru lentile plate construite din metamateriale cu indicele de refracție negativ.

Pentru calcularea propagării undelor electromagnetice printr-o placă asamblată din nanofire încapsulate în sticlă a fost utilizată o metodă eficientă și destul de precisă bazată pe împrăștiere multiplă [211]. Inițial, au fost analizate proprietățile de împrăștiere a luminii de către nanofirele individuale de Ge. Anterior a fost propusă o abordare bazată pe conceptul mediului efectiv [212,213] pentru investigarea proprietăților de împrăștiere a luminii ale unor tije individuale. Această metodă constă în utilizarea unui mediu de fond ipotetic cu indicele de refracție variabil, în care este înglobat obiectul studiat. Secțiunea de împrăștiere a acestui obiect este calculată pentru fiecare valoare a indicelui de refracție a mediului de fond și este reprezentată grafic dependența secțiunii de împrăștiere în funcție de indicele de refracție al mediului. Evident că această dependență va avea o descreștere bruscă atunci când indicele de refracție al mediului de fond se apropie de cel al obiectului (tije) investigat. Efectuând calcule pentru diferite lungimi de undă se construiește dependența indicelui de refracție al tije în funcție de lungimea de undă, și se determină intervalul spectral, în care obiectul investigat se comportă ca un material cu indicele de refracție negativ din punct de vedere al proprietăților de împrăștiere a luminii. În această disertație a fost utilizată o metodă simplificată, care constă în analiza unui parametru f , care descrie diferența din punct de vedere al împrăștierii luminii dintre un nanofir încapsulat în sticlă și o tijă cu parametrii geometrici identici, dar construită dintr-un material cu indice de refracție $n = -1$ [153]:

$$f = \max |D_m^{ni} - D_m|_{10 > m > -10}, \quad (4.3)$$

unde D_m^{ni} și D_m sunt niște parametri [211] care determină proprietățile de împrăștiere a luminii ale tije din material cu $n = -1$ și ale nanofirului încapsulat în sticlă, respectiv; m este indicele funcției cilindrice [211].

Calculul a fost efectuat pentru nanofire de Ge cu parametrii geometrici determinați din Figura 4.2(b). adică pentru nanofire cu diametrul de 250 nm încapsulate în înveliș de sticlă cu grosimea de 175 nm, așa că diametrul integral al nanofirului încapsulat este de 600 nm. Parametrii optici ai Ge au fost luați din lucrările [214,215].

Dependența spectrală a parametrului f demonstrează o serie de minime, primele două situate la energia fotonilor de 0.7 eV și 1.14 eV fiind cele mai adânci (Figura 4.16). Este de așteptat

ca la aceste energii ale fotonilor lentilele asamblate din nanofirele investigate să demonstreze cele mai bune proprietăți de focalizare a luminii.

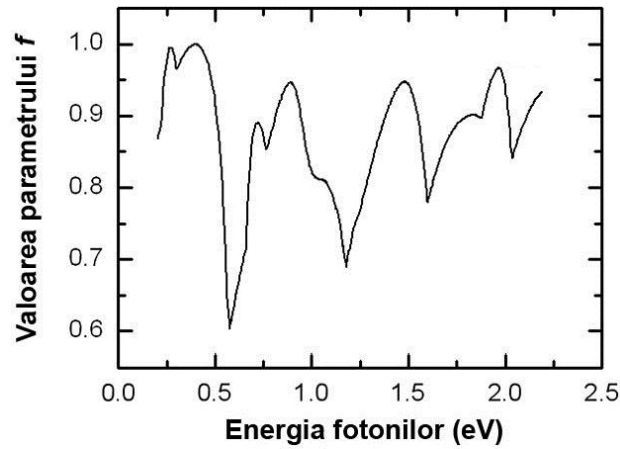


Fig. 4.16. Dependența spectrală a parametrului f pentru nanofire din Ge cu diametrul miezului de 250 nm și grosimea învelișului din sticlă de 175 nm.

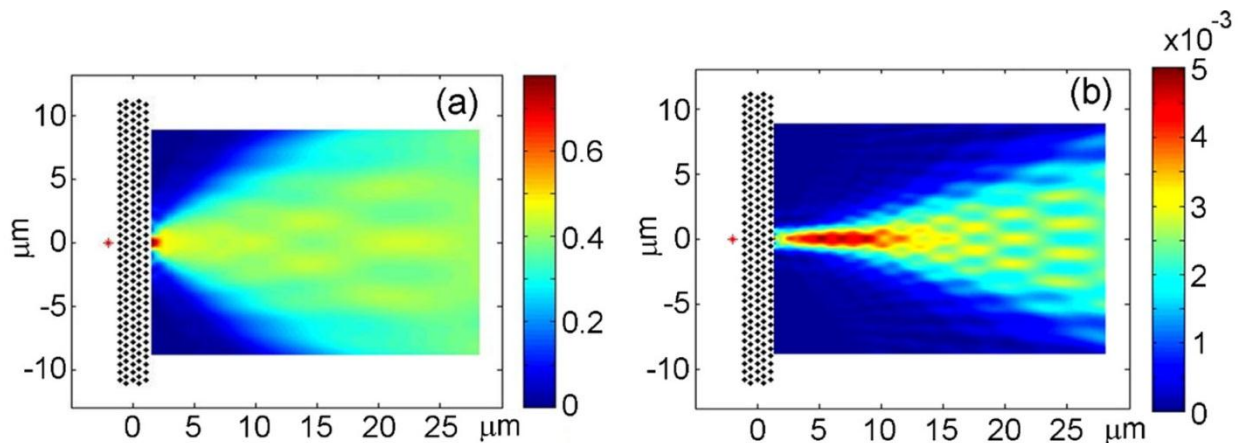


Fig. 4.17. Tabloul intensității câmpului electric în secțiunea transversală a unui sistem 2D sursă- imagine format cu o lentilă plată în baza cristalului fonic cu rețea triunghiulară asamblat din nanofire din Ge cu diametrul miezului de 250 nm și grosimea învelișului din sticlă de 175 nm pentru energia fotonilor de 0.7 eV (a) și 1.14 eV (b).

Proprietățile de focalizare ale lentilelor plate asamblate din nanofirele investigate au fost studiate prin calcularea puterii electromagnetice $T = (E/E_0)^2$, transmise prin lentilă, unde E este amplitudinea câmpului electric a radiației trecute prin lentilă, iar E_0 este amplitudinea câmpului electric fără lentilă. Lungimile de undă ale radiației sunt cele determinate din Figura 4.16.

Lentilele plane asamblate din nanofire de Ge focalizează radiația în apropierea lentilei la energia fotonilor de 0.7 eV, după cum se vede din Figura 4.17(a), iar la energia fotonilor de 1.14 eV proprietățile de focalizare sunt mult mai rele (Figura 4.17(b)). Mai mult ca atât, un efect clar

de „superlentilă” se observă din Figura 4.17(a), adică $S/\lambda^2 < 1$, unde S este aria spotului de focalizare.

Alte aplicații posibile pentru matrice din nanostructuri filiforme. Un avantaj al NSF produse prin întinderea microfiredelor constă în posibilitatea de fabricarea lor din materiale cu temperatură înaltă de topire în comparație cu alte metode cunoscute. Un alt avantaj se referă la particularitățile procesului de preparare a microfiredelor inițial. Datorită vitezei mari de întindere și cristalizare, soluții solide metastabile, chiar și din componente insolubile, pot fi formate în miezul microfiredelor. Limita de solubilitate este extinsă pentru elemente rău solubile (de exemplu pentru $\text{InSb}_{0,85}\text{Bi}_{0,15}$). Distribuția uniformă a componentelor în miezul microfiredelor este păstrată chiar și atunci când are loc segregarea fazelor separate în procesul cristalizării lente în timpul procesului de întindere. Astfel de structuri nano-neuniforme conduc la descreșterea conductibilității termice a NSF formate din materiale termo-electrice, ceea ce rezultă în creșterea factorului de calitate al lor. Coeficientul Seebeck de asemenea crește, de exemplu o valoare de 550-450 $\mu\text{V/K}$ poate fi obținută în diapazonul de temperaturi de 200 – 400 K în probe cu miez din aliaj de $\text{Ge}_{0,94}\text{-Si}_{0,04}\text{-Te}_{0,02}$.

Un alt avantaj al acestei tehnologii constă în posibilitatea încorporării nanofiredelor din diferite materiale sau cu diferite diametre în NSF, ceea ce asigură un grad adăugător de libertate pentru utilizarea proprietăților lor termoelectrice și magnetice.

Spectrul larg al proprietăților electrofizice și mecanice ale NSF asigură implementarea lor în diverse sfere. În primul rând, trebuie de menționat perspectiva aplicațiilor termoelectrice, datorită factorului de calitate îmbunătățit al nanofiredelor. Dispozitivele termoelectrice bazate pe pachete de nanofire sub forma micro-termo-cupluri și micro-coolere pot fi utilizate în medicină pentru diagnostică și tratament al sistemului vascular sanguin. În astfel de aplicații, senzorul termoelectric evidențiază micro-regiunile cu temperatura diferită de cea a anturajului cu 0.1 – 0.01 $^{\circ}\text{C}$, iar micro-coolerul este utilizat pentru a îngheța regiunile respective a țesuturilor pentru o înlăturare ulterioară. NSF pot de asemenea fi utilizate pentru tratamentul hito-termal sau hiper-termal al celulelor canceroase.

Nanofirele separate izolate pot fi asamblate în pachete îmbinate cu tăierea ulterioară în discuri subțiri pentru producerea dispozitivelor termoelectrice planare pentru micro-coolere folosite în circuitele electronice, în termo-generatoare miniaturizate. Sau senzori de radiație termică.

NSF pot fi de asemenea aplicate în calitate de emițătoare cu efect de câmp, în analiza biologică, în elemente multi-electrod pentru tratamentul țesuturilor biologice prin descărcări electrice. Trebuie de menționat de asemenea perspectivele de aplicare a NSF în dispozitive de

memorie de densitate înaltă, sau chiar în calitate de celule de memorie cu logică non-binară pentru noile generații de calculatoare.

4.4. Concluzii la Capitolul 4

1. Tehnologia elaborată asigură posibilități de preparare a firelor din Ge cu diametru sub-micrometric încapsulate în înveliș de sticlă printr-un proces de întindere multiplă. Ruperea nanofirelor poate avea loc în procesul de întindere datorită valorii limitate a viscozității sticlei. Prin urmare, subțierea preformei trebuie efectuată în câteva cicluri de întindere. Continuitatea miezului în NSF este asigurată atunci când este satisfăcută o relația empirică, care leagă parametrii principali ai procesului tehnologic cu parametrii fizici și geometrici ai tubului de sticlă și ai microfirului.
2. Prin repetarea proceselor de tăiere-asamblare-întindere este posibil de a atinge integrarea de până la un milion de nanofire de Ge încapsulate în sticlă. În condiții tehnologice specifice poate fi realizată o distribuție 2D quasi-hexagonală a nanofirelor în pachet, care deschide posibilități pentru aplicații fotonice, în particular în lentile bazate pe cristale fotonice.
3. Studiul deplasării frecvenței fononului optic în nanofire de Ge demonstrează existența tensiunilor de întindere cauzate de diferența coeficienților de dilatare termică a germaniului și a sticlei.
4. Pentru a realiza efectul recombinării galvano-magnetice (RGM) în nanofire de Ge codopate cu In și Sb este necesar de a asigura o diferență a vitezelor de recombinare a purtătorilor la suprafețele opuse ale miezului. Pentru aceasta a fost propusă o modificare a tehnologiei, care constă în 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.
5. Dependența sensibilității elementelor RGM de diametrul miezului demonstrează că tehnologia elaborată deschide posibilități pentru realizarea RGM în structuri filiforme în baza de materiale semiconductoare.
6. Modernizarea instalațiilor tehnologice a permis producerea nanostructurilor filiforme cu incluziuni magnetice alungite, care sunt formate în rezultatul ruperii și întinderii miezului nanofirelor din aliaje magnetice. Ruperile au loc din cauza temperaturii de topire înalte a aliajelor magnetice și a vitezei mari de răcire necesare pentru obținerea NSF cu proprietăți magnetice îmbunătățite, care la rândul lor necesită viteze ridicate de întindere.
7. Investigațiile proprietăților magnetice la complexul experimental dezvoltat au arătat că,

în pofida proprietăților magnetice slabe ale NSF în comparație cu cele ale microfiredor magnetice, este posibil de reconstruit bucele lor de histerezis în baza măsurării impulsurilor induse în bobinele măsurătoare ca rezultat al remagnetizării, și de determinat forța coercitivă.

8. Investigațiile dependenței forței coercitive medii a microfiredor preparate în baza aliajelor de Fe în funcție de parametrii geometrici au demonstrat că ea este influențată de raportul diametrului integral al microfiredorului către diametrul miezului. S-a demonstrat că valoarea forței coercitive, precum și amplitudinea impulsurilor de remagnetizare induse în bobinele de măsurare, descrește cu descreșterea lungimii segmentelor microfiredor și nanofiredor magnetice.
9. Interacțiunea magnetică a câtorva microfiredor cu valori diferite ale forței coercitive, asamblate în pachete, conduce la descreșterea forței coercitive pentru microfiredor individuale. Însă, într-un pachet asamblat din microfiredor cu valori apropiate ale forței coercitive plasate într-un câmp magnetic cu valori mai mari decât 5 kA/m are loc efectul de tip Wiegand, care se manifestă prin formarea unui impuls scurt de remagnetizare singular de amplitudine mărită.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Problema științifică principală soluționată constă în identificarea mecanismelor fotoconductibilității de lungă durată și fotoconductibilității remanente în funcție de dimensionalitatea, compoziția și morfologia nanostructurilor semiconductoare, explorarea efectelor plasmonice pentru intensificarea luminescenței în nanostructuri și a proprietăților fotonice, magnetice și magneto-rezistive în nanostructuri filiforme produse prin metoda de întindere pentru diverse aplicații.

1. S-a demonstrat că prin variația concentrației purtătorilor de sarcină în diapazonul 10^{17} – 10^{18} 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. [165,171].
2. S-a demonstrat creșterea intensității luminescenței galbene și 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 și 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. [164,165].
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. [170,171].
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. [147,156].
5. În materiale hibride aerografite-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/aerografite în rezultatul difuziunii carbonului din aerografite în oxidul de zinc. [157].
 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 fotoluminescență, poziția spectrală a cărora coincide cu energia de rezonanță a plasmonilor de suprafață pentru nanostructuri din metale respective. [195]. Intensificarea fotoluminescenței se explică prin transferul de energie de la perechile excitate electron-gol către excitațiile plasmonice.
 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 și a structurilor cu incluziuni alungite din aliaje magnetice împachetate în microcabluri cu înveliș de sticlă. A fost determinată relația dintre parametrii principali ai componentelor nanostructurilor filiforme și parametrii tehnologici, care asigură continuitatea miezului în nanostructurile filiforme [150,151,153,155].
 8. A fost propusă o metodă nouă de realizare a efectului recombinării galvano-magnetice (RGM) în nanofire de Ge co-dopate cu In și 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 diametrul nanofirului. S-a demonstrat interacțiunea magnetică a câtorva microfibre în baza aliajelor de Fe cu valori diferite ale forței coercitive, asamblate în pachete, și a fost realizat efectul de tip Wiegand într-un pachet de microfibre cu valori apropiate ale forței coercitive [150,155].

RECOMANDĂRI:

1. Pentru fabricarea straturilor poroase de InP cu diametrul porilor aproximativ egal cu grosimea pereților scheletului prin anodizarea plachetelor de InP cu concentrația electronilor de $1.3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ în soluții apoase de HCl, se recomandă de aplicat o tensiune în jur de 5 V în procesul de anodizare, iar pentru obținerea structurilor mozaice din membrane ultrasubțiri (în jur de 10 – 15 nm) tensiunea optimală este în jur de 10 V cu implicarea procesului de fotolitografie [171].

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 $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ cu raportul componentelor 5:20:100 la 25°C cu aplicarea impulsurilor de tensiune cu amplitudinea de 5 V, durata de 0.3 secunde și frecvența de 1 Hz, urmată de tratamentului termic la 500 °C [147].
3. Pentru obținerea tetrapodelor transferabile de ZnO cu dimensiuni nano- și micro-metrice, cu grosimea picioarelor sub 100 nm se recomandă depunerea prin pulverizarea magnetron pe un șablonul de aerografrit montat pe un suport rotativ situat la distanța de 8 cm de la țintă de Zn cu menținerea presiunii de bază de cca $5 \cdot 10^{-5}$ 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 [157].
4. Dispozitivul elaborat în baza structurii de tip TCO/aerografrit-ZnO/SnO₂/Ag poate fi utilizat în calitate de detector de radiație cu bandă largă (de la lungimi de undă UV până la IR de 2.5 μm) [157].
5. Pentru reducerea diametrului microfibrele până la dimensiuni nanometrice în procesul de producere a nanostructurilor filiforme se recomandă 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 $K = k_1 \cdot k_2 \cdot \dots \cdot k_n$ și $D = D_0/K$, unde D_0 este diametrul inițial 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 [151,153].
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 [153].
7. Pentru realizarea efectului 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 [150].

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 microfibre singulare, într-un pachet asamblat din microfibre 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 [155].
9. Microfibrele și NSF dezvoltate sunt de perspectivă pentru aplicații în calitate de etichete magnetice cu securitate sporită și imunitate împotriva contrafacerii [155].
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 [153].

BIBLIOGRAFIE

1. NELSON, R. Long-lifetime photoconductivity effect in n-type GaAlAs. În: *Applied Physics Letters*, 1977, nr. 31, p. 351.
2. LANG, D., LOGAN, R. Large-Lattice-Relaxation Model for Persistent Photoconductivity in Compound Semiconductors. În: *Physical Review Letters*, 1977, nr. 39, p. 635.
3. MIZUTA, M., TACHIKAWA, M., KUKIMOTO, H., MINOMURA, S. Direct Evidence for the DX Center Being a Substitutional Donor in AlGaAs Alloy System. În: *Japanese Journal of Applied Physics*, 1985, nr. 24, p. 143-146.
4. MOONEY, P. Deep donor levels (DX centers) in III-V semiconductors. În: *Journal of Applied Physics*, 1990, nr. 67(3), p.1-26.
5. SIRTORI, C., BARBIERI, S., KRUCK, P., PIAZZA, V., BECK, M., FAIST, J., OESTERLE, U., COLLOT, P., NAGLE, J. Influence of DX Centers on the Performance of Unipolar Semiconductor Lasers Based on GaAs–Al_xGa_{1-x}As. În: *IEEE Photonics Technology Letters*, 1999, Vol. 11, nr. 9, p. 1090.
6. WOLK, J. *DX centers in III-V semiconductors under hydrostatic pressure*. Teza de doctor în fizică, Berkley, SUA, 1992.
7. MAUDE, D., PORTAL, J., DMOWSKI, L., FOSTER, T., EAVES, L., NATHAN, M., HEIBLUM, M., HARRIS, J., BEALL, R. Investigation of the DX center in heavily doped n-GaAs. În: *Physical Review Letters*, 1987, nr. 59, p. 815.
8. CHADI, D., CHANG, K. Energetics of DX-center formation in GaAs and Al_xGa_{1-x}As alloys. În: *Physical review B, Condensed matter*, 1989, nr. 39(14).
9. DOBACZEWSKI, L., KACZOR, P., MISSOUS, M. PEAKER, A., ZYTKIEWICZ, Z. Structure of the DX state formed by donors in (Al,Ga)As and Ga(As,P). În: *Journal of Applied Physics*, 1995, vol. 78 (4).
10. VAN DE WALLE, C. DX-center formation in wurtzite and zinc-blende Al_xGa_{1-x}N. În: *Physical Review*, 1998, vol. 57(4), p. 2033.
11. MCCLUSKEY, M., JOHNSON, N., VAN DER WALLE, C., BOUR, D., KNEISSL, M., WALUKIEWICZ, W. Evidence for oxygen DX centers in AlGa_N. În: *Materials Research Society Symposia Proceedings*, 1998, vol. 512, p. 531-536.
12. MCCLUSKEY, M., JOHNSON, N., VAN DE WALLE, C., BOUR, D., KNEISSL, M., WALUKIEWICZ, W. Metastability of Oxygen Donors in AlGa_N. În: *Physical Review Letters*, 1998, nr. 80(12), p. 4008-4011.
13. WETZELA, C., AMANO, H., AKASAKI, I., AGER, J., GRZEGORY, I., MEYER, B. DX-like behavior of oxygen in Ga_N. În: *Physical review B, Condensed Matter*, 2001, vol.

- 302, p. 23–38.
14. SKIERBISZEWSKI, C., SUSKI, T., LESZCZYNSKI, M., SHIN, M., SKOWRONSKI, M., BREMSER, M., DAVIS, R. Evidence for localized Si-donor state and its metastable properties in AlGaN. *În: Applied Physics Letters*, 1999, nr. 74(25), p.3833-3835.
 15. ARSLAN, E., BUTUN, S., LISESIVDIN, S., KASAP, M., OZCELIK, S., OZBAY, E. The persistent photoconductivity effect in AlGaN/GaN heterostructures grown on sapphire and SiC substrates. *În: Japanese Journal of Applied Physics*, 2008, vol. 103, p. 103701-103707.
 16. SON, N., BICKERMANN, M., JANZEN, E. Shallow donor and DX states of Si in AlN. *În: Applied Physics Letters*, 2011, vol. 98(9).
 17. STALLINGA, P., WALUKIEWICZ, W., WEBER, E., BECLA, P., LAGOWSKI, J. Electron-paramagnetic-resonance study of Se-doped AlSb: Evidence for negative U of the DX center. *În: Physical review B, Condensed matter*, 1995, vol. 52(12), p.8609-8612.
 18. PARK, C., CHADI, D. First-principles study of DX centers in CdTe, ZnTe, and Cd_xZn_{1-x}Te alloys. *În: Physical Review B, Condensed matter*, 1995, vol. 52(16), p. 11884–11890.
 19. PLACZEK-POPKO, E., GUMIENNY, Z., TRZMIEL, J., SZATKOWSKI, J. Evidence for metastable behavior of Ga-doped CdTe. *În: Optica Applicata*, 2008, vol. 38(3), p. 559-566.
 20. KHOSLA, R., BURKEY, B., FISCHER, J., LOSEE, D. Persistent photoconductivity in Cd_{1-x}Zn_xTe:Cl. *În: Solid State Communications*, 1974, nr. 15, p. 1809-1812.
 21. KHATCHATURYAN, K., KAMINSKA, M., WEBER, E. R., BECLA, P., STREET, R. A. Lattice relaxation of DX-like donors in Zn_xCd_{1-x}Te. *În: Physical review B, Condensed Matter*, 1989, vol. 40(9), p. 6304.
 22. SEMALTIANOS, N., KARCEWSKI, G., WOJTOWICZ, T., FURDYNA, J. Persistent photoconductivity and photoionization of deep electron traps in Ga-doped Cd_{1-x}Mn_xTe. *În: Physical Review B, Condensed Matter*, 1993, vol. 47(19), p. 12540–12549.
 23. PLACZEK-POPKO, E., SZATKOWSKI, J., BECLA, P. Photoionization of DX-related traps in indium- and gallium-doped Cd_{1-x} Mn_xTe. *În: Physical review B, Condensed Matter*, 2003, vol. 340, p. 886–889.
 24. PLACZEK-POPKO, E., NOWAK, A., SZATKOWSKI, J., SIERANSKI, K. Capture barrier for DX centers in gallium doped Cd_{1-x} Mn_xTe. *În: Journal of Applied Physics*, 2006, vol. 99(8), p. 083510-083515.
 25. GIBLIN, S., TERRY, I., READ, D., HILLIER, A., BECLA, P. Probing the magnetic ground state of the DX-center in Cd_{1-x}Mn_xTe: In using muon spin relaxation. *În: Physical Review B*, 2006, vol. 73, p. 054421.
 26. NAHM, H., PARK, C., KIM, Y. Bistability of Hydrogen in ZnO: Origin of Doping Limit

- and Persistent Photoconductivity. *Scientific Reports*, 2014, nr. 4, 5 p.
27. LANY, S., ZUNGER, A. Anion vacancies as a source of persistent photoconductivity in II-VI and chalcopyrite semiconductors. *Physical Review B*, 2005, vol. 72(3), 24 p.
 28. LANY, S., ZUNGER, A. Intrinsic DX Centers in Ternary Chalcopyrite Semiconductors. *Physical Review Letters*, 2008, vol. 100, 016401.
 29. CHADI, D., CHANG, K. Self-compensation through a large lattice relaxation in p-type ZnSe. *Applied Physics Letters*, 1989, vol. 55, p. 575-577.
 30. PARK, C., CHADI, D. Bulk lattice instability in II-VI semiconductors and its effect on impurity compensation. *Physical Review Letters*, 1995, vol. 75, p.1134-1137.
 31. PARK, C., ZHANG, S., WEI, S. Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective. *Physical Review B*, 2002, vol.66, 073202 (3p.).
 32. LI, J., LIN, J., JIANG, H., SALVADOR, A., BOTCHKAREV, A., MORKOC, H. Nature of Mg impurities in GaN. *Applied Physics Letters*, 1996, vol.69(10), p. 1474-1476.
 33. HUANG, L., LIN, C., RIEDIGER, M., Roder, R. , TSE, P., RONNING, C., LU, J. Nature of AX Centers in Antimony-Doped Cadmium Telluride Nanobelts. *Nano Letters*, 2015, vol. 15 (2), p. 974–980.
 34. GFROERER, T., HAMPTON, D. G., SIMOV, P., WANLASS, M. AX-type defects in zinc-doped GaA_(1-x)P_(x) on GaAs. *Journal of Applied Physics*, 2010, vol. 107(12), 123719 (4p.).
 35. LANY, S., WOLF, H., WICHERT, Th. DX-centers in CdTe and ZnTe observed by locally sensitive probe atoms. *MRS Online Proceeding Library Archive*, 2003, vol. 763, p. 1.3.1- 1.3.6.
 36. ШЕЙНКМАН, М., ШИК, А. Долговременные релаксации и остаточная проводимость в полупроводниках. *Физика и техника полупроводников*, 1976, т. 10(2), с. 209-233.
 37. SHIK, A. *Electronic properties of inhomogeneous semiconductors*. Gordon and Breach Science Publishers SA, 1995.
 38. JIANG, H., LIN, J. Percolation transition of persistent photoconductivity in II-VI mixed crystals. *Physical Review Letters*, 1990, vol. 64, p. 2547-2550.
 39. JIANG, H., LIN, J. Persistent photoconductivity and related critical phenomena in Zn_{0.3}Cd_{0.7}Se. *Physical review B, Condensed matter*, 1989, vol. 40, p. 10025-10028.
 40. LIN, J., JIANG, H. Relaxation of stored charge carriers in a Zn_{0.3}Cd_{0.7}Se mixed crystal. *Physical review B, Condensed matter*, 1990, vol. 41, p. 5178-5187.
 41. LIN, J., DISSANAYAKE, A., JIANG, H. Electric-field-enhanced persistent

- photoconductivity in a $Zn_{0.02}Cd_{0.98}Te$ semiconductor alloy. *În: Physical review B, Condensed matter*, 1992, vol. 46, p. 3810.
42. JIANG, H., BROWN, G., LIN, J. 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.
 43. QUEISSER, H., THEODOROU, D. Hall-Effect Analysis of Persistent Photocurrents in n-GaAs Layers. *În: Physical Review Letters*, 1979, vol. 43, p. 401-404.
 44. QUEISSER, H., THEODOROU, D. Decay kinetics of persistent photoconductivity in semiconductors. *În: Physical Review B*, 1986, vol.33, p. 4027-4033.
 45. THEODOROU, D., SYMEONIDES, C. Persistent photoconductivity in semiconductors with defect clusters. *În: Physical Review B*, 1988, vol. 37(18), p. 10854-10857.
 46. ZARDAS, G., THEODOROU, D., EUTHZMIOU, P., SZMEONIDES, CH., RIESZ, F., SZENPALL, B. Room temperature persistent photoconductivity in GaP:S. *În: Solid State Communications*, 1998, vol. 105(2), p. 77-79.
 47. HIRSCH, M., WOLK, J., WALUKIEWICZ, W., HALLER, E. Persistent photoconductivity in n-type GaN. *În: Applied Physics Letters*, 1997, vol.71(8), p. 1098-1100.
 48. CALIN, M., URSAKI, V., TIGINYANU, I., SYRBU, L., SHONTEA, V., ESINENCO, D., ALBU, S. Porosity controlled photoelectrical properties of GaP. *În: Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2003, vol.2(1), p. 62-66.
 49. COSSICK, B. Disordered regions in semiconductors bombarded by fast neutrons. *În: Journal of Applied Physics*, 1959, vol. 30, p. 1214.
 50. VAVILOV, V., UKHIN, N. *Radiation effects in semiconductors and semiconductor devices*. Tel-Aviv: Freund Publishing House Ltd, 1977.
 51. STEVENS, K., KINNIBURGH, M., BERESFORD, R. Photoconductive ultraviolet sensor using Mg-doped GaN on Si(111). *În: Applied Physics Letters*, 1995, vol. 66, p. 3518-3520.
 52. BINET, F., DUBOZ, J., ROSENCHER, E., SCHOLZ, F., HARLE, V. Mechanisms of recombination in GaN photodetectors. *În: Applied Physics Letters*, 1996, vol. 69(9), p. 1202-1204.
 53. RAZEGHI, M., ROGALSKI, A. Semiconductor Ultraviolet Detectors. *În: Journal of Applied Physics*, 1996, vol. 79, p. 7433-7473.
 54. CHEN, H., CHEN, R., RAJAN, N., CHANG, F., CHEN, L., CHEN, K., YANG, Y., REED, M. Size-dependent persistent photocurrent and surface band bending in m-axial GaN nanowires. *În: Physical review. B, Condensed matter*, 2011, vol. 84, 7p.

55. ROSE, A. *Concepts in Photoconductivity and Allied Problems*, New York: Krieger Publishing Company, 1978.
56. LIU, L., GORIA, C., LIANG, S., EMANETOGLU, N., LU Y., SHEN, H., WRABACK, M. Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD. *Journal of Electronic Materials*, 2000, vol. 29(1), p. 69-74.
57. KIND, H., YAN, H., MESSER, B., LAW, M., YANG, P. Nanowire Ultraviolet Photodetectors and Optical Switches. *Advanced Materials*, 2002, vol. 14(2), p. 158 - 160.
58. KUMAR, S., GUPTA, V., SREENIVAS, K. Synthesis of photoconducting ZnO nano-needles using an unbalanced magnetron sputtered ZnO/Zn/ZnO multilayer structure. *Nanotechnology*, 2005, vol. 16, p. 1167–1171.
59. SOCI, C., ZHANG, A., XIANG, B., DAYEH, S. A., APLIN, D., PARK, J., BAO, X., LO, Y., WANG, D. ZnO Nanowire UV Photodetectors with High Internal Gain. *Nano Lettres*, 2007, vol. 7(4), p. 1003-1009.
60. SOCI, C., ZHANG, A., BAO, X., KIM, H., LO, Y., WANG, D. Nanowire Photodetectors. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, vol. 10, p. 1430–1449.
61. LI, Q., LIANG, Y., WAN, Q., WANG, T. Oxygen sensing characteristics of individual ZnO nanowire transistors. *Applied Physics Letters*, 2004, vol. 85(26), p. 6389-6391.
62. HULLAVARAD, S., HULLAVARAD, N., LOOK, D., CLAFLIN, B. Persistent Photoconductivity Studies in Nanostructured ZnO UV Sensors. *Nanoscale Research Letters*, 2009, vol. 4, p. 1421–1427.
63. CAMMI, D., RONNING, C. Persistent Photoconductivity in ZnO Nanowires in Different Atmospheres. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2014, vol. 2014(7), p. 1-5.
64. BAO, J., SHALISH, I., SU, Z., GURWITZ, R., CAPASSO, F., WANG, X., REN, Z. Photoinduced oxygen release and persistent photoconductivity in ZnO nanowires. *Nanoscale Research Letters*, 2011, vol. 6(1), p. 404-411.
65. KORNEEVA, A., VORONTSO, E. Thermodynamics and mechanism of carbothermal reduction of thin oxide-films on metals. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 1972, vol. 46, p. 1551.
66. GURWITZ, R., COHEN, R., SHALISH, I. Interaction of light with the ZnO surface: Photon induced oxygen “breathing,” oxygen vacancies, persistent photoconductivity, and persistent photovoltage. *Journal of Applied Physics*, 2014, vol. 115, p. 033701-033710.
67. SHARMA, P., SREENIVAS, K. Analysis of ultraviolet photoconductivity in ZnO films prepared by unbalanced magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 2003, vol.

- 93(7), p. 3963-3970.
68. VIANA, E., GONZALEZ, J., RIBEIRO, G., DE OLIVEIRA, A. Photoluminescence and High Temperature Persistent Photoconductivity Experiments' in SnO₂ Nanobelts. *În: The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, vol. 117 (15), p. 7844–7849.
 69. PANOV, V., PANOVA, G., SHEINKMAN, M. Long duration relaxation of photoconductivity caused by photostimulated diffusion on grain boundaries of cadmium sulfide films. *În: Physics and Technics of Semiconductors*, 1992, vol. 26(1), p. 95-101.
 70. MOORE, J., THOMPSON, C. A Phenomenological Model for the Photocurrent Transient Relaxation Observed in ZnO-Based Photodetector Devices. *În: Sensors*, 2013, vol.13, p. 9921-9940.
 71. WAN, Q., WANG, T., LIN, C. Third-order optical nonlinearity and negative photoconductivity of Ge nanocrystals in Al₂O₃ dielectric. *În: Nanotechnology*, 2003, vol. 14, p. 15-17.
 72. WANG, S, LIU, W., ZHANG, M., SONG, Z., LIN, C., DAI, J., LEE, P., CHAN, H., CHOY, C. 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.
 73. YAKIMOV, A., DVURECHENSKII, A., NIKIFOROV, A., PCHELYAKOV, O. Negative interband photoconductivity in Ge/Si heterostructures with quantum dots of the second type. *În: JETP Letters*, 2000, vol. 72, p. 186-189.
 74. 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.
 75. LO, S., MURPHY, T. Terahertz surface plasmon propagation in nanoporous silicon layers. *În: Applied Physics Letters*, 2010, vol. 96(20), p. 201104.
 76. JOYCE, H., DOCHERTY, C., GAO, Q., TAN, H., JAGADISH, C., LLOYD-HUGHES, J., LAURA, M., HERZ, L., JOHNSTON, M. Electronic properties of GaAs, InAs and InP nanowires studied by terahertz spectroscopy. *În: Nanotechnology*, 2013, vol. 24(21), 214006 (7p.).
 77. FARADAY, M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light, *În: Philosophical Transactions of the Royal Society*, 1857, vol. 147, p. 145-181.
 78. VOLIANI, V. *Update on gold nanoparticles, From cathedral windows to nanomedicine*. Shawbury: Smithers Rapra Technology, 2013, 156 p.

79. LIM, D., JEON, K., KIM, H., NAM, J., SUH, Y. Nanogap-engineerable Raman-active nanodumbbells for single-molecule detection. *In: Nature Materials*, 2010, vol. 9(10), p. 60-67.
80. NOGINOV, M. Demonstration of a spaser-based nanolaser. *In: Nature*, 2009, vol. 460, p. 1110-1112.
81. STANDRIDGE, S., SCHATZ, G., HUPP, J. Distance Dependence of Plasmon-Enhanced Photocurrent in Dye-Sensitized Solar Cells. *In: Journal of the American Chemical Society*, 2009, vol. 131, p. 8407-8409.
82. ANKER, J., HALL, W., LYANDRES, O., SHAH, N., ZHAO, J., VAN DUYNE, R. Biosensing with plasmonic nanosensors. *In: Nature materials*, 2008, vol. 7, p. 442-453.
83. WILLETS, K., VAN DUYNE, R. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *In: Annual Review of Physical Chemistry*, 2007, vol. 58(1), p. 267-297.
84. GARCIA, M. Surface Plasmons in metallic nanoparticles: Fundamentals and applications. *In: Journal of Physics D Applied Physics*, 2011, vol. 44(28), p. 283001.
85. NJOKI, P., LIM, I., MOTT, D., PARK, H., KHAN, B., MISHRA, S., SUJAKUMAR, R., LUO, J., ZHONG, C. Size Correlation of Optical and Spectroscopic Properties for Gold Nanoparticles. *In: The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, vol. 111(40), p. 14664-14669.
86. LINK, S., EL-SAYED, M. Optical properties and ultrafast dynamics of metallic nanocrystals. *In: Annual Review of Physical Chemistry*, 2003, vol. 54, p. 331-366.
87. LINK, S., EL-SAYED, M. Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. *In: International Reviews in Physical Chemistry*, 2000, vol. 19(3), p. 409-453.
88. RIOUX, D., MEUNIER, M. Seeded Growth Synthesis of Composition and Size-Controlled Gold-Silver Alloy Nanoparticles. *In: The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, vol. 119(23), p. 13160-13168.
89. MERTENS, H., KOENDERINK, A. F., POLMAN, A. Plasmon-enhanced luminescence near noble-metal nanospheres: Comparison of exact theory and an improved Gersten and Nitzan model. *In: Physical review B Condensed matter*, 2007, vol. 76, p. 115123 (12 p.).
90. OKAMOTO, K., SCHERER, A., KAWAKAMI, Y. Surface plasmon enhanced light emission from semiconductor materials. *In: Physica status solidi*, 2008, vol. 5(9), p. 2822-2824.
91. GU, X., QIU, T., ZHANG, W., CHU, P. Light-emitting diodes enhanced by localized surface plasmon resonance. *In: Nanoscale Research Letters*, 2011, vol. 6, p. 199.

92. OKAMOTO, K. *Surface Plasmon Enhanced Solid-State Light-Emitting Devices*. In: Wang Z.M., Neogi A. et al. *Nanoscale Photonics and Optoelectronics, Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology*, 2010, vol. 9, p. 27-46.
93. YE H, D., CHEN, C., LU, Y., HUANG, C., YANG, C. Formation of various metal nanostructures with thermal annealing to control the effective coupling energy between a surface plasmon and an InGaN/GaN quantum well. In: *Nanotechnology*, 2007, vol. 18(26), p. 265402.
94. YE H, D., HUANG, C., CHEN, C., LU, Y., YANG, C. Localized surface plasmon induced emission enhancement of a green light-emitting diode. In: *Nanotechnology*, 2008, vol. 19(34), p. 345201.
95. 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. In: *Physica Status Solidi (a)*, 2007, vol.204(6), p. 2103–2107.
96. CHO, C., KWON, M., LEE, S., HAN, S., KANG, J., KANG, S., LEE, DO., PARK, S. Surface plasmon-enhanced light-emitting diodes using silver nanoparticles embedded in p-GaN. In: *Nanotechnology*, 2010, vol. 21(20), p. 205201.
97. CHENG, P., LI, D., YUAN, Z., CHEN, P., YANG, D. Enhancement of ZnO light emission via coupling with localized surface plasmon of Ag island film. In: *Applied Physics Letters*, 2008, vol. 92(4), p. 041119.
98. CHENG, P., LI, D., LI, X., LIU, T., YANG, D. Localized surface plasmon enhanced photoluminescence from ZnO films: Extraction direction and emitting layer thickness. In: *Journal of Applied Physics*, 2009, vol. 106(6), p. 063120.
99. TAN, H., YOU, J., ZHANG, S., GAO, H., YIN, Z., BAI, Y., ZHANG, X., ZHANG, X., QU, S. Enhancement of ZnO ultraviolet emission by surface plasmon coupling using a rough NiSi₂ layer synthesized by ion implantation. In: *Chinese Journal of Semiconductors*, 2011, vol. 32(10), p. 102002.
100. LIU, K., TANG, Y., CONG, C., SUM, T., HUAN, A., SHEN, Z., WANG, L., JIANG, F., SUN, X., SUN, H. Giant enhancement of top emission from ZnO thin film by nanopatterned Pt. In: *Applied Physics Letters*, 2009, vol. 94(15), p. 151102.
101. HWANG, S., SHIN, D., KIM, C., HONG, S., KIM, M., KIM, J., LIM, K., KIM, S., CHOI, S., AHN, K., KIM, G., SIM, S., HONG, B. Plasmon-Enhanced Ultraviolet Photoluminescence from Hybrid Structures of Graphene/ZnO Films. In: *Physical Review Letters*, 2010, vol. 105, p. 127403.
102. PAPIERSKA, J., WITKOWSKI, B. S., DERKACHOVA, A., KORONA, K. P.,

- BINDER, J., GALKOWSKI, K., WACHNICKI, L., GODLEWSKI, M., DIETL, T., SUFFCZYNSKI, J. Modification of Emission Properties of ZnO Layers due to Plasmonic Near-Field Coupling to Ag Nanoislands. *In: Plasmonics*, 2013, vol. 8, p. 913–919.
103. LIN, H., CHENG, C., CHOU, Y., HUANG, L., CHEN, Y., TSEN, K. Enhancement of band gap emission stimulated by defect loss. *In: Optics Express*, 2006, vol. 14(6), p. 2372-2379.
104. LIN, G., ZHANG, Q., LIN, X., ZHAO, D., JIA, R., GAO, N., ZUO, Z., XU, X., LIU, D. Enhanced photoluminescence of gallium phosphide by surface plasmon resonances of metallic nanoparticle. *In: RSC Advances*, 2015, vol. 5, p. 48275-48280.
105. MOKKAPATI, S., JAGADISH, C. III-V compound SC for optoelectronic devices. *In: MaterilasToday*, 2009, vol. 12(4), p. 22-32.
106. JOYCE, H., GAO, Q., TAN, H., JAGADISHA, C., KIM, Y., ZOU, J., SMITH, L., JACKSON, H., YARRISON-RICE, J., PARKINSON, P., JOHNSTON, M. III–V semiconductor nanowires for optoelectronic device applications. *In: Progress in Quantum Electronics*, 2011, vol. 35, p. 23–75.
107. KACHI, T. Recent progress of GaN power devices for automotive applications. *In: Japanese Journal of Applied Physics*, 2014, vol. 53(10), p. 100210.
108. FLACK, T., PUSHPAKARAN, B., BAYNE, S. GaN Technology for Power Electronic Applications: A Review. *In: Journal of Electronic Materials*, 2016, vol. 45(6), p. 2673–2682.
109. ÖZGÜR, Ü., HOFSTETTER, D., MORKOÇ, H. ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects. *In: Proceedings of the IEEE*, 2010, vol. 98(7), p. 1255-1268.
110. DJURISIC, A., NG, A., CHEN, X. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications. *In: Progress in Quantum Electronics*, 2010, vol. 34(4), p. 191-259.
111. KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A., JESIONOWSKI, T. Zinc Oxide – From Synthesis to Application: A Review. *In: Materials*, 2014, vol. 7(4), p. 2833-2881.
112. HE, H., TAO, N. Electrochemical Fabrication of Metal Nanowires. *In: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Edited by H. S. Nalwa, Volume X, 2003, 18p.
113. MAURER, T., GAUTROT, S., OTT, F., CHABOUSSANT, G., ZIGHEM, F., CAGNON, L., FRUCHART, O. Ordered arrays of magnetic nanowires investigated by polarized small-angle neutron scattering. *In: Physical review. B, Condensed matter*, 2014, vol. 89, p. 184423.

114. METZGER, R., KONOVALOV, V., SUN, M., ZANGARI, G., XU, B., BENAKLI, M., DOYLE, W. Magnetic Nanowires in Hexagonally Ordered Pores of Alumina. *În: IEEE Transactions on Magnetics*, 2000, vol. 36(1), p. 30-35.
115. KALSKA-SZOSTKO, B., WYKOWSKA, U., SATULA, D. Magnetic nanowires (Fe, Fe-Co, Fe-Ni) – magnetic moment reorientation in respect of wires composition. *În: Nukleonika*, 2015, vol. 60(1), p. 63-67.
116. CAO, Y., WEI, G., GE, H., YU, Y. Synthesis and Magnetic Properties of NiCo Nanowire Array by Potentiostatic Electrodeposition. *În: International journal of electrochemical science*, 2014, vol. 9, p. 5272-5279.
117. WINKLER, N., LEUTHOLD, J., LEI, Y., WILDE, G. Large-scale highly ordered arrays of freestanding magnetic nanowires. *În: Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, p. 16627-16632.
118. CHU, S., INOUE, S., WADA, K., KURASHIMA, K. Fabrication of integrated arrays of ultrahigh density magnetic nanowires on glass by anodization and electrodeposition. *În: Electrochimica Acta*, 2005, vol. 51, p. 820–826.
119. SARKAR, J., KHAN, G. G., BASUMALLICK, A. Nanowires: properties, applications and synthesis via porous anodic aluminium oxide template. *În: Bulletin of Materials Science*, 2007, vol. 30(3), p. 271–290.
120. LAVIN, R., DENARDIN, J. C., CORTES, A., GOMEZ, H., CORNEJO, M., GONZALEZ, G. Magnetic Properties of Cobalt Nanowire Arrays. *În: Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2010, vol. 521, p. 293–300.
121. SULITANU, N. Highly functional magnetic nanowires through electrodeposition. *În: Nanoengineered Nanofibrous Materials*, 2004, p. 363-376.
122. ADEYEYE, A., GOOLAUP, S. Magnetic nanowire Arrays. *În: Handbook of Nanophysics. Nanotubes and Nanowires*, 2010, p. 22-1 – 22-22.
123. CHIEN, C., SUN, L., TANASE, M., BAUER, L., HULTGREN, A., SILEVITCH, D., MEYER, G., SEARSON, P., REICH, D. Electrodeposited magnetic nanowires: arrays, field-induced assembly, and surface functionalization. *În: Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2002, vol. 249, p. 146–155.
124. OHGAI, T., MIZUMOTO, M., NOMURA, S., KAGAWA, A. Electrochemical Fabrication of Metallic Nanowires and Metal Oxide Nanopores. *În: Materials and Manufacturing Processes*, 2007, vol. 22(4), p. 440-443.
125. GERNGROSS M., CARSTENSEN J., FOLL H., ADELUNG R. FFT-impedance spectroscopy analysis of the growth of magnetic metal nanowires in ultrahigh aspect ratio

- InP membranes. *În: Semiconductor Science and Technology*, 2016, vol.31, p. 014005.
126. PIRAUX, L., DUBOIS, S., FERAIN, E., LEGRAS, R., OUNADJELA, K., GEORGE, J., MAURICE, J., FERT, A. Anisotropic transport and magnetic properties of arrays of sub-micron wires. *În: Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1997, vol. 165, p. 352-355.
 127. PIRAUX, L., DUBOIS, S., MARCHAL, C., BEUKEN, J., FILIPOZZI, L., DESPRES, J., OUNADJELA, K., FERT, A. Perpendicular magnetoresistance in Co/Cu multilayered nanowires. *În: Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1996, vol. 156, p. 317-320.
 128. VOEGELI, B., BLONDEL, A. DOUDIN, B., ANSERMET, J. Electron transport in multilayered Co/Cu nanowires. *În: Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1995, vol. 151, p. 388-395.
 129. FERT, A., PIRAUX, L. Magnetic nanowires. *În: Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, vol. 200, p. 338 - 358.
 130. PIRAUX, L., DUBOIS, S., DUVAIL, J., OUNADJELA, K., FERT, A. Arrays of nanowires of magnetic metals and multilayers: Perpendicular RGM and magnetic properties. *În: Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1997, vol. 175, p. 127-136.
 131. DUBOIS, S., BEUKEN, J., PIRAUX, L., DUVAIL, J., FERT, A., GEORGE, J., MAURICE J. Perpendicular giant magnetoresistance of NiFe/Cu and Co/Cu multilayered nanowires. *În: Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1997, vol. 165, p. 30-33.
 132. ARAVAMUDHAN, S., SINGLETON, J., GODDARD, P., BHANSALI, S. Magnetic properties of Ni-Fe nanowire arrays: effect of template material and deposition conditions. *În: Journal of Physics D Applied Physics*, 2009, vol. 42, p. 115008.
 133. BANERJEE, S., DAN, A., CHAKRAVORTY, D. Synthesis of conducting nanowires. *În: Journal of Materials Science*, 2002, vol. 37, p. 4261-4271.
 134. DRESSELHAUS, M., LIN, Y., RABIN, O., BLACK, M., KONG, J., DRESSELHAUS, G. Nanowires. *În: Springer Handbook of Nanotechnology*, Ed. Von Bharat Bhushan, Springer, 2006, p. 113-160.
 135. DASGUPTA, N., SUN, J., LIU, C., BRITTMAN, S., ANDREWS, S., LIM, J., GAO, H., YAN, R., YANG, P. Semiconductor Nanowires – Synthesis, Characterization, and Applications. *În: Advanced Materials*, 2014, vol. 26, p. 2137–2184.
 136. SHI, J., WANG, X. Functional semiconductor nanowires via vapor deposition. *În: Journal of Vacuum Science & Technology B Microelectronics and Nanometer Structures*, 2011, vol. 29(6), p. 060801.

137. LU, W., LIEBER, C. Semiconductor nanowires. *În: Journal of Physics D Applied Physics*, 2006, vol. 39(21), p. 387-406.
138. RAWTANI, D., SAJAN, T., TWINKLE, A., AGRAWAL, Y. Emerging strategies for synthesis and manipulation of nanowires: A review. *În: Reviews on advanced materials science*, 2015, vol. 40, p. 177-187.
139. FANG, M., HAN, N., WANG, F., YANG, Z., YIP, S., DONG, G., HOU, J., CHUEH, Y., HO, C. III–V Nanowires: Synthesis, Property Manipulations, and Device Applications. *În: Journal of Nanomaterials*, 2014, vol.2014(6), 14p.
140. MARTIN, J., NOGUES, J., LIU, K., VICENT, J., SCHULLER, I. Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties. *În: Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1997, vol. 165, p. 30-33.
141. FERNANDEZ-PACHECO, A., SERRANO-RAMON, L., MICHALIK, J., IBARRA, M., DE TERESA, J., O'BRIEN, L., PETIT, D., LEE, J., COWBURN, R. Three dimensional magnetic nanowires grown by focused electron-beam induced deposition. *În: Scientific Reports*, 2013, vol. 3, p. 1492.
142. ZHUKOV, A., ZHUKOVA, V. *Magnetic properties and applications of ferromagnetic microwires with amorphous and nanocrystalline structure*. New York: Nova Science Publishers, 2009.
143. MAKHNOVSKIY, D., FRY, N. On different tag reader architectures for bistable microwires. *În: Sensors and Actuators A Physical*, 2011, vol. 166, p. 133-140.
144. 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.
145. TIGINYANU, I., POPA, V., VOLCIUC, O. Surface-charge lithography for GaN microstructuring based on photoelectrochemical etching techniques. *În: Applied Physics Letters*, 2005, vol. 86, p.174102.
146. TIGINYANU, I., POPA, V., STEVENS-KALCEFF, M. Membrane-assisted revelation of the spatial nanoarchitecture of dislocation networks. *În: Materials Letters*, 2011, vol. 65(2), p. 360-362.
147. ZALAMAI, V., BURLACU, A., POSTOLACHE, V., RUSU, E., URSAKI, V., TIGINYANU, I. Nanostructured ZnO produced from ZnTe for random laser applications. *În: Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2010, nr. 9(3-4), p. 308-313.
148. 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.
149. MISHRA, Y. K. et al. Fabrication of Macroscopically Flexible and Highly Porous 3D Semiconductor Networks from Interpenetrating Nanostructures by a Simple Flame Transport Approach. În: *Particle and Particle Systems Characterization*, 2013, vol. 30, p. 775–783.
 150. IOISHER, A., BADINTER, E., MONAICO, E., POSTOLACHE, V., HARTNAGEL, H., LEPORDA N., TIGINYANU I. Integration of Ge Nanowire Arrays in Glass Micro-Fibers. În: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2011 vol. 47 p. 5.
 151. 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.
 152. IOISHER, A., BADINTER, E., TIGINYANU, I., Method of filiform nanostructures fabrication. În: Patent of the Republic of Moldova N 4046, May 2010.
 153. 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.
 154. DONALD, I. Production, properties and applications of microwire and related products. În: *Journal of Materials Science*, 1987, vol. 22, p. 2661.
 155. 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.
 156. 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.
 157. TIGINYANU, I., GHIMPU, L., GROTRUP, J., POSTOLACHE, V., MECKLENBURG, M., STEVENS-KALCEFF, M., URSAKI, V., PAYAMI, N., FEIDENHANSL, R., SCHULTE, K., ADELUNG, R., MISHRA, Y. 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.
 158. MAKHNOVSKIY, D., FRY, N., ZHUKOV, A. On different tag reader architectures for bistable microwires. În: *Sensors and Actuators A*, 2011, vol. 166, p. 133.

159. URSAKI, V., TIGINYANU, I., RICCI, P., 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.
160. CHEN, H., CHEN, Y., LEE, M., FENG, M. Yellow luminescence in n -type GaN epitaxial films. *În: Physical Review B*, 1997, vol. 56, p. 6942.
161. REDDY, C., BALAKRISHNAN, A., OKUMURA, H., YOSHIDA, S. The origin of persistent photoconductivity and its relationship with yellow luminescence in molecular beam epitaxy grown undoped GaN. *În: Applied Physics Letters*, 1998, vol. 73, p. 244.
162. HUANG, Z., MOTT, D., SHU, P., ZHANG, R., CHEN, J., WICKENDEN, D. Optical quenching of photoconductivity in GaN photoconductors. *În: Journal of Applied Physics*, 1997, vol. 82, p. 2707.
163. LIN, T., YANG, H., CHEN, Y. Optical quenching of the photoconductivity in n-type GaN. *În: Journal of Applied Physics*, 2000, vol. 87, p. 3404.
164. POPA, V., BRANISTE, T., STEVENS-KALCEFF, M., 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.
165. POSTOLACHE, V. A comparative study of Persistent Photoconductivity in GaP and GaN nanostructures. *În: 2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, Aprilie 18-20 2013, Chişinău, Republica Moldova.
166. LI, Q., WANG, G. Spatial Distribution of Defect Luminescence in GaN Nanowires. *În: Nano Letters*, 2010, vol. 10, p. 1554.
167. SHKLOVSKII, B., EFROS, A. Impurity band and conductivity of compensated semiconductors. *În: Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki*, 1971, vol. 60, p. 867.
168. REMIAH, R., SANTOS, M. Analysis of persistent photoconductivity due to potential barriers. *În: Journal of Electronic Materials*, 1992, vol. 21, p. 731.
169. URSAKI, V., TIGINYANU, I., RICCI, P., ANEDDA, A., FOCA, E., SYRBU, N. Temperature dependence of Raman scattering in porous gallium phosphide. *În: Journal of Physics: Condensed Matter*, 2001, vol. 13, nr. 20, p. 4579.
170. POSTOLACHE, V., MONAICO, E., BORODIN, E., LUPAN, O., URSAKI, V., ADELUNG, R., NIELSH, K., TIGINYANU, I. Photoconductivity Relaxation in Nanostructured InP. *În: 8th International Conference on Microelectronics and Computer*

- Science*, 2014, Chişinău, Republica Moldova, p. 94.
171. 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.
 172. ZHANG, P., NORDBERG, E., PARK, B., CELLER, G., KNEZEVIC, I., EVANS, P., ERIKSSON, M., LAGALLY, M. Electrical conductivity in silicon nanomembranes, În: *New Journal of Physics*, 2006, vol. 8, p. 200.
 173. РЫБКИН, С. *Фотоэлектрические явления в полупроводниках*. Москва: Издательство физико-математической литературы, 1963.
 174. VOLCIUC, O., BRANISTE, T., TIGINYANU, I., STEVENS-KALCEFF, M., EBELING, J., ASCHENBRENNER, T., HOMMEL, D., URSAKI, V., GUTOWSKI, J. The impact of nanoporation on persistent photoconductivity and optical quenching effects in suspended GaN nanomembranes, În: *Applied Physics Letters*, 2013, vol. 103, p. 243113.
 175. ALENEZI, M., HENLEY, S., EMERSON, N., SILVA, S., RAVI, P. From 1D and 2D ZnO nanostructures to 3D hierarchical structures with enhanced gas sensing properties, În: *Nanoscale*, 2014, vol. 6, p. 235.
 176. ANANTHANARAYANAN, A., WANG, X., ROUTH, P., SANA, B., LIM, S., KIM, D., LIM, K., LI J., CHEN P. Facile Synthesis of Graphene Quantum Dots from 3D Graphene and their Applications for Fe³⁺ Sensing. În: *Advanced Functional Materials*, 2014, vol. 24, p. 3021.
 177. HÖLKEN, M., MISHRA, Y., GORB, S., ADELUNG, R., BAUM, M. Complex shaped ZnO nano- and microstructure based polymer composites: mechanically stable and environmentally friendly coatings for potential antifouling applications. În: *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, vol. 18, p. 7114.
 178. CHEN, Y., TSE, W., CHEN, L., ZHANG, J. Ag nanoparticles-decorated ZnO nanorod array on a mechanical flexible substrate with enhanced optical and antimicrobial properties. În: *Nanoscale Research Letters*, 2015, 10, 106.
 179. SCHUCHARDT, A., BRANISTE, T. MISHRA, Y., DENG, M., MECKLENBURG, M., STEVENS-KALCEFF, M., RAEVSCHI, S., SCHULTE, K., KIENLE, L., ADELUNG, R., TIGINYANU, I. Three-dimensional Aerographite-GaN hybrid networks: single step fabrication of porous and mechanically flexible materials for multifunctional applications. În: *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, p. 8839.

180. ALIM, K., FONOBEROV V., SHAMSA M., BALANDIN A. Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals. *În: Journal of Applied Physics*, 2005, vol. 97, p. 124313.
181. LUPAN, O., EMELCHENKO, G., URSAKI, V., CHAI, G., REDKIN, A., GRUZINTSEV, A., TIGINYANU, I., CHOW, L., ONO, L., ROLDAN, C., HEINRICH, H., YAKIMOV, E. Synthesis and characterization of ZnO nanowires for nanosensor applications. *În: Materials Research Bulletin*, 2010, vol. 45, p. 1026.
182. LIU, X., DU, H., LIU, B., WANG, J., SUN, X., SUN, H. Fabrication and Photoluminescence Properties of Graphite Fiber/ZnO Nanorod Core-Shell Structures. *În: Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, vol. 11, p. 6934.
183. LIN, B., FU, Z., JIA, Y. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. *În: Applied Physics Letters*, 2001, vol. 79, p. 943.
184. WANG, Z., ZU, X., YANG, S., WANG, L. Blue luminescence from carbon modified ZnO nanoparticles. *În: Journal of materials science*, 2006, vol. 41, p. 3729.
185. MENDELSBERG, R., KENNEDY, J., DURBIN, S., REEVES, R. Carbon enhanced blue-violet luminescence in ZnO films grown by pulsed laser deposition. *În: Current Applied Physics*, 2008, vol. 8, p. 283.
186. AS, D., KÖHLER, U. Carbon - an alternative acceptor for cubic GaN. *În: Journal of Physics: Condensed Matter*, 2001, vol. 13, p. 8923.
187. JANOTTI, A., VAN DE WALLE, C. Native point defects in ZnO. *În: Physical Review B*, 2007, vol. 76, p. 165202.
188. MCCLUSKEY, M., JOKELA, S. Defects in ZnO. *În: Journal of Applied Physics*, 2009, vol. 106, p. 071101.
189. VLASENKO, L., WATKINS, G. Optical detection of electron paramagnetic resonance for intrinsic defects produced in ZnO by 2.5-MeV electron irradiation in situ at 4.2 K. *În: Physical Review B*, 2005, vol. 72, p. 035203.
190. HEO, Y., NORTON, D., PEARTON, S. Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy. *În: Journal of Applied Physics*, 2005, vol. 98, p. 073502.
191. LU, Y., HONG, Z., FENG, Y., RUSSO, S. Roles of carbon in light emission of ZnO. *În: Applied Physics Letters*, 2010, vol. 96, p. 091914.
192. SIMASHKEVICH, A., SERBAN, D., BRUC, L., COVAL, A., FEDOROV, V., BOBEICO, E., USATII, I. Spray deposited ITO-nSi solar cells with enlarged area. *În: Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2004, nr. 3, p. 334.

193. PIKHTIN, A., LAZARENKOVA, O. *Handbook of Electroluminescent Materials*, edited by VIJ D. Bristol: Institute of Physics Publishing, 2004, p. 282.
194. DEAN, P., CUTHBERT, J., LYNCH, R. Interimpurity Recombinations Involving the Isoelectronic Trap Bismuth in Gallium Phosphide. *In: Physical Review*, 1969, vol. 179, p. 754.
195. TOMIOKA, K., ADACHI, S. Structural and photoluminescence properties of porous GaP formed by electrochemical etching. *In: Journal of Applied Physics*, 2005, vol. 98, p. 073511.
196. 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. *In: Physica Status Solidi (a)*, 2007, vol. 204, p. 2103.
197. OKAMOTO, K., SCHERER, A., KAWAKAMI, Y. Surface plasmon enhanced bright light emission from InGaN/GaN. *In: Physica Status Solidi (c)*, 2008, vol. 5, p. 2822.
198. URSAKI, V. A comparative study of Cu-related plasmonic effects in electrochemically nanostructured CuInSe₂ and CuGaSe crystals. *In: Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2013, vol. 12, p. 221.
199. URSAKI, V. A comparative study of plasmonic effects in electrochemically nanostructured CuInS₂ and CuGaS₂ crystals. *In: Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2014, vol. 13, p. 30.
200. CHAN, G., ZHAO, J., HICKS, E., SCHATZ, G., VAN DUYN, R. Plasmonic properties of copper nanoparticles fabricated by nanosphere lithography. *In: Nano Letters*, 2007, vol. 7, p. 1947.
201. RHODES, C., FRANZENA, S., MARIA, J., LOSEGO, M., LEONARD, D., LAUGHLIN, B., DUSCHER, G., WEIBEL, S. Surface plasmon resonance in conducting metal oxides, *In: Journal Applied Physics*, 2006, vol. 100, p. 054905.
202. KORSHUNOV, F., RADAUTSAN, S., SOBOLEV, N., TIGINYANU, I., URSAKI, V., KUDRYAVTSEVA, E. Edge photoluminescence of n-type InP crystals irradiated by 3.5-4 MeV electrons. *In: Soviet Physics Semiconductors*, 1989, vol. 23(9) p. 980.
203. YAMAZOE, Y., SASOI, Y., NISHINO, T., HAMAKAWA, Y. Deep Impurity Levels in InP LEC Crystals. *In: Japanese Journal of Applied Physics*, 1981, vol. 20, p. 347.
204. TEMKIN, H., DUTT, B., BONNER, W., KERAMIDAS, V. Deep radiative levels in InP. *In: Journal of Applied Physics*, 1982, vol. 53, p. 7526.
205. URSAKI, V., TIGINYANU, I., ZALAMAI, V., MASALOV, V., SAMAROV, E., EMELCENKO, G., BRIONES, F. Photoluminescence of ZnO layers grown on opals by

- chemical deposition from zinc nitrate solution. *In: Semiconductor Science and Technology*, 2004, vol. 19, p. 851.
206. ZHAO, J., LI, K., KONG, F., LIU-GE, D. Enhancement of Blue Light Emission Using Surface Plasmons Coupling with Quantum Wells. *In: Progress In Electromagnetics Research*, 2010, vol. 108, p. 293.
207. CHENG, P., LI, D., LI, X., LIU, T., YANG, D. Localized surface plasmon enhanced photoluminescence from ZnO films: Extraction direction and emitting layer thickness. *In: Journal of Applied Physics*, 2009, vol. 106, p. 063120.
208. TIGINYANU, I., MONAICO, E., MONAICO, Ed., Ordered arrays of metal nanotubes in semiconductor envelope, *In: Electrochemical Communications*, 2008, vol. 10, p. 731.
209. KARTOPU, G., SAPELKIN, A., KARAVANSKII, V., SERINCAN, U., TURAN, R. Structural and optical properties of porous nanocrystalline Ge. *In: Journal Applied Physics*, 2008, vol. 103, p. 113518.
210. DLUGOS, D. Wiegand Effect Sensors Theory and Applications. *In: Sensors on-line magazine*. Questex Media Group, 1998.
211. LI, L., ZHANG, Z. Multiple-scattering approach to finite-sized photonic band-gap materials. *In: Physical Review B*, 1998, vol. 58, p. 9587.
212. SERGENTU, V., FOCA, E., LANGA, S., CARSTENSEN, J., FOLL, H., TIGINYANU, I. Focusing effect of photonic crystal concave lenses made from porous dielectrics. *In: Physica Status Solidi (a)*, 2004, vol. 201, p. R31.
213. SERGENTU, V., URSAKI, V., TIGINYANU, I., FOCA, F., FOLL, H., BOYD, R. Design of negative-refractive-index materials on the basis of rods with a gradient of the dielectric constant. *In: Applied Physics Letters*, 2007, vol. 91, p. 081103.
214. DONOVAN, T., SPICER, W., BENNETT, J., ASHLEY, E. Optical properties of amorphous germanium films. *In: Physical Review B*, 1970, vol. 2, p. 397.
215. HUNDERI, O. Optical properties of crystalline and amorphous bismuth films. *In: Journal of Physics F: Metal Physics*, 1975, vol. 5, p. 2214.

ANEXE

Anexa 1. Defecte metastabile de tip dx și ax în materiale semiconductoare II-VI

Prezența defectelor metastabile în CdTe dopat cu Ga a fost confirmată prin observarea fotoconductibilității remanente și absorbției fotoinduse remanente la 77 K [19]. S-a dovedit că ambele efecte dispar la temperaturi peste 120 K. Efectul fotoconductibilității remanente a fost explicat prin natura centrelor DX cu transformare din stare cu energie de activare joasă în stare cu nivel energetic adânc, asociată cu relaxarea puternică a rețelei. De regulă, defecte de tip DX sunt formate în soluții solide CdZnTe dopate cu elemente din grupa III sau VII [20,21], sau în soluții solide CdMnTe dopate cu donori [22-25]. Recent, prin calcule *ab-initio* a structurii electronice s-a sugerat că hidrogenul în ZnO dă dovadă de bistabilitate [26]. Atunci când nivelul Fermi este aproape de banda de conducție, donorul H_0 cu energie de activare joasă poate crea un centru adânc cu captură de electroni și o puternică relaxare a rețelei. Aceste transformări explică limita joasă de dopare a hidrogenului în ZnO. S-a observat că centrul $H-DX^-$ este instabil la ionizarea electronică indusă de iluminare, transformându-se în starea donoare H_0 cu energie de activare joasă, iar bariera energetică dintre stările H_0^+ și $H-DX^-$ este destul de mare. S-a sugerat că bistabilitatea centrului H_0 explică fotoconductibilitatea remanentă în ZnO.

Prin calcule *ab-initio* ale structurii electronice au fost identificate vacanțele anionice în compușii II-VI și în calcopirite Cu-III-VI₂, ca o clasă de defecte intrinseci, care pot da dovadă de comportament metastabil [27]. Calculele au prezis fotoconductibilitate electronică remanentă (n-tip FCR) cauzată de vacanțele de oxigen V_O în n-ZnO, care provine de la starea metastabilă donoare V_O cu energia de activare joasă. Fotoconductibilitatea remanentă a golurilor (p-tip FCR) cauzată de vacanța seleniului V_{Se} a fost prezisă în p-CuInSe₂ și p-CuGaSe₂. S-a observat că V_{Se} în materiale calcopirite este amfoteră, având două tranziții de tip negativ-U, adică o tranziție dublu-donor $\epsilon(2+/0)$ în apropierea benzii de valență și o tranziție dublu-acceptor $\epsilon(0/2-)$ în apropierea benzii de conducție. Așa dar, aceste calcule au sugerat că, spre deosebire de materialele III-V și II-VI, în care defectele de tip DX apar doar în rezultatul dopării cu impurități, în materialele calcopirite centre de tip DX pot fi formate fără prezența impurităților extrinseci. S-a sugerat că aceste centre de tip DX sunt cauza dificultăților de a menține eficiența înaltă a celulelor solare în baza filmelor subțiri de CuInSe₂, atunci când banda interzisă este mărită prin adaosul de Ga [28].

Calculele teoretice efectuate cu preponderență pentru compuși II-VI au arătat că acceptorii în semiconductori p-tip cu banda interzisă largă pot forma centre AX similare centrelor DX în materiale dopate cu impurități donoare [29-31]. Comportament de tipul AX a fost observat experimental în p-tip GaN dopat cu Mg [32], p-tip CdTe:Sb [33] și în GaAs_{1-x}P_x dopat cu Zn [34].

S-a arătat că evidența centrelor AX devine mai pronunțată la crossoverul benzii interzise (din minimul Γ către minimul X al benzii de conducție) cu creșterea valorii x. Acest comportament este similar cu cel caracteristic pentru centrele DX, pentru care crossoverul de asemenea joacă un rol important în formarea centrelor DX în acest compus semiconductor. Diagrama configurațională pentru centrul AX în p-tip CdTe:Sb este arătată în Figura A1.1.

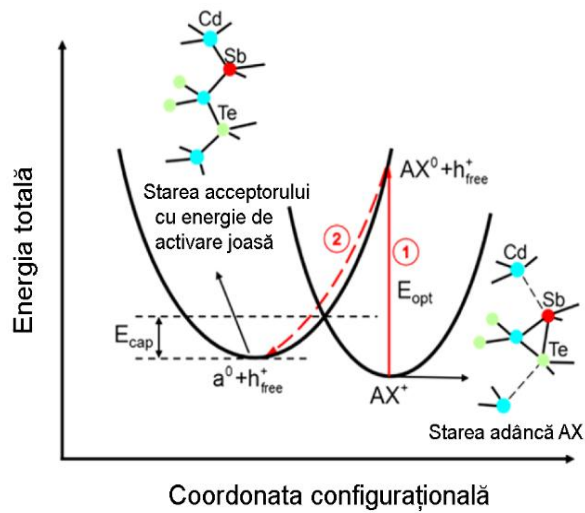


Fig. A1.1. Diagrama configurațională a acceptorilor cu două stări diferite în p-tip CdTe:Sb. AX^+ reprezintă centrele AX încărcate pozitiv cu o relaxare puternică a rețelei, iar a^0 este starea neutră a acceptorului cu o distorsiune nesemnificativă a rețelei. Structura microscopică a stărilor AX^+ și a^0 este arătată în insert [33].

Anexa 2. Fluctuații aleatorii locale de potențial în soluții solide

În conformitate cu modelul fluctuațiilor aleatorii locale de potențial, o tranziție de percolație a fost observată în soluțiile solide în baza materialelor II-VI, așa ca ZnCdSe sau ZnCdTe, în regim de fotoconductibilitate remanentă, care sugerează că separarea spațială dintre purtătorii de sarcină indusă de către fluctuațiile aleatorii locale de potențial cauzate de către fluctuații compoziționale sunt responsabile de fotoconductibilitatea remanentă observată în aceste materiale [38-41]. Această tranziție de percolație se produce la o temperatură critică T_c , la care are loc o tranziție de fază a purtătorilor de sarcină stocați în fluctuațiile de potențial de la starea localizată către starea delocalizată.

O analiză comparativă a fenomenului de fotoconductibilitate remanentă efectuată în soluții solide II-VI (ZnCdSe) și III-V (AlGaAs) a scos în evidență similitudinile și diferențele dintre mecanismele fotoconductibilității remanente cauzate de barierele de potențial de natură microscopică dintre diferite configurații ale defectelor punctiforme și de fluctuațiile aleatorii locale de potențial [42].

Similitudinea constă în faptul că în ambele cazuri relaxarea fotoconductibilității se produce conform funcției de exponentă întinsă la temperaturi joase ($T < 90$ K pentru $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ și $70K < T < 220K$ pentru $Zn_{0.3}Cd_{0.7}Se$):

$$I_{PPC}(t) = I_{PPC}(0) \exp[-(t/\tau)^\beta], \quad (A2.1)$$

unde τ este constanta timpului de relaxare și β este exponenta relaxării.

Deși în ambele tipuri de materiale relaxarea fotoconductibilității remanente poate fi descrisă cu funcții de tipul exponentei întinse, parametrii de relaxare sunt foarte diferiți. Pentru semiconductorii II-VI, β este în jur de 0.8 și τ este de ordinul 10^3 s. Pentru $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$, β și τ sunt de ordinul 0.2 și 10^{13} s, respectiv, la temperaturi joase. Mai mult ca atât, graficul Arrhenius, $\ln \tau$ vs $1/T$, arată două regiuni distincte pentru ambele tipuri de soluții solide III-V și II-VI, ceea ce este cauzat de diferite mecanisme de relaxare inerente regiunilor temperaturilor înalte și joase. Pentru $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$, după excitare cu o anumită doză de fotoni, τ are o dependență activată de temperatură în regiunea $T > 40K$. Această observație se datorează faptului că la $T > 40K$ relaxarea fotoconductibilității remanente este cauzată de activarea termică a capturii electronilor de către centrele DX, și prin urmare panta graficului Arrhenius în regiunea $T > 40K$ reprezintă energia de captură a electronilor de către centrele DX. La temperaturi joase ($T < 40K$), relaxarea fotoconductibilității remanente este cauzată de captura de tunelare multifonică în spațiul configurațional conform modelului de relaxare puternică a rețelei, sau de suprapunerea funcțiilor

de undă în K-spațiu dintre electronii în banda de conducție Γ și impuritățile (centrele DX) legate de banda de conducție L, în corespundere cu modelul stării masei efective a benzii de conducție L.

Pentru soluțiile solide II-VI, relaxarea fotoconductibilității remanente este cauzată de suprapunerea funcțiilor de undă dintre electroni și goluri în spațiul real la temperaturi joase și de către activarea termică a electronilor din minimele locale ale potențialului către maximele locale pentru a recombină cu golurile la temperaturi înalte. Prin urmare, bariera termică aproximată din regiunea temperaturilor înalte corespunde diferenței medii a energiilor dintre minimele și maximele potențialului local.

S-a observat că în $Zn_{0.3}Cd_{0.7}Se$ mai jos de o anumită temperatură $T < 70K$ electronii sunt puternic localizați și transportul de sarcină devine neglijabil și efectul fotoconductibilității remanente nu se observă. La creșterea temperaturii, conductibilitatea este indusă sau de către salturile electronilor dintre siturile localizate activate termic ($T < T_c$), sau de percolarea electronilor prin rețeaua de situri accesibile ($T > T_c$), unde T_c este temperatura critică, la care electronii suportă o tranziție de fază de la conducția prin salturi către conducția prin percolare. La creșterea temperaturii mai sus de o anumită limită, fotoconductibilitatea remanentă este stinsă termic instantaneu. Așa dar, există o limită de sus și o limită de jos a temperaturii pentru observarea fotoconductibilității remanente în soluții solide II-VI. Acest diapazon de temperaturi, precum și temperatura critică T_c sunt determinate univoc de gradul de fluctuații a compoziției probelor. În contrast cu aceste observații, pentru $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ nu există o limită de jos a temperaturilor. Chiar și la temperatura $T = 0$ K electronii fotogenerați mai au viteze, care variază între 0 și viteza Fermi v_F datorită distribuției Fermi a electronilor în banda de conducție. Ca rezultat, fotoconductibilitatea remanentă se observă în toată regiunea $T < 150$ K. Pentru modelul cu fluctuații aleatorii locale de potențial, în materiale II-VI regiunea temperaturilor și potențialul de recombinare poate fi controlat prin variația gradului de fluctuații în probă și poate fi realizată fotoconductibilitatea remanentă puternică chiar și la temperatura camerei.

Pe de altă parte, în soluțiile solide AlGaAs limita superioară a temperaturii pentru fotoconductibilitatea remanentă depinde de bariera de captare a electronilor, care este predeterminată de configurația atomică a centrului DX și nu poate fi ușor controlată. De aceea fotoconductibilitatea remanentă nu poate fi observată în AlGaAs mai sus de 150 K. O altă proprietate unică a fotoconductibilității remanente în semiconductorii II-VI este stingerea ei cu ajutorul radiației infraroșii.

Anexa 3. Rezonanțe plasmonice ale nanoparticulelor metalice

Plasmonica poate fi utilizată în aplicații nanofotonice pentru îmbunătățirea performanțelor dispozitivelor datorită interacțiunii dintre câmpul electromagnetic și electronii de conducție. Investigațiile plasmonice au început, de fapt, încă în anii 1800, atunci când Michael Faraday investiga schimbarea culorilor în soluțiile coloidale ale aurului și a descoperit că culoarea acestor soluții este determinată de către dimensiunile nanoparticulelor de Au [77]. Aceste efecte explică schimbarea culorii din roșu în verde în Cupa Lycugus în lumină de transmisie sau de reflexie, datorită prezenței nanoparticulelor de Au, și schimbarea culorii ferestrelor catedralei Notre Dame din Paris, datorită nanoparticulelor de Ag și Au [78]. Metalele nobile așa ca Cu, Ag sau Au sunt de obicei folosite pentru a studia efectele plasmonice, deoarece ele au rezonanțe plasmonice puternice în regiunea luminii UV și vizibilă și au capacitatea de absorbție a luminii pentru îmbunătățirea proprietăților optice ale nanofotonicii. Rezonanța plasmonică este cauzată de oscilațiile electronice în metale nobile induse de către lumina incidentă. Există un diapazon larg de aplicații posibile, care pot fi amplificate prin efecte plasmonice, așa ca spectroscopia Raman cu amplificare de suprafață [79], lasere la scară nanometrică [80], fotocataliză [81], senzori chimici și biologici [82]. În general, efectele plasmonice pot fi clasificate în două categorii: rezonanța plasmonică de suprafață (RPS) și rezonanța plasmonică localizată de suprafață (RPLS).

Rezonanța plasmonică de suprafață (RPS) reprezintă undele propagate la interfața dintre un metal și un dielectric, după cum este arătat în Figura A3.1, prin cuplarea câmpului electromagnetic la oscilațiile electronilor. La interfața metal-dielectric, RPS este excitată de către câmpul electromagnetic al luminii incidente, cauzând oscilațiile electronilor în metal, ceea ce conduce la separarea purtătorilor de sarcină și formarea câmpului electromagnetic la interfața metal-dielectric [83]. Câmpul magnetic este paralel la suprafață și câmpul electric este perpendicular la suprafață. Intensitatea câmpului electric va fi maximală la nivelul interfeței metal-dielectric și va descrește cu distanța de la interfață.

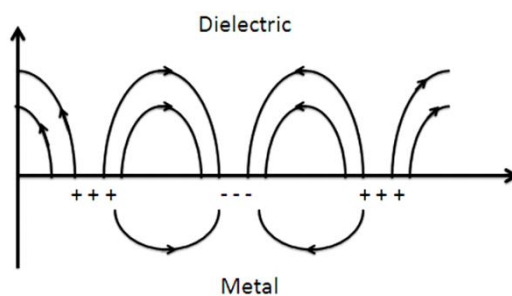


Fig. A3.1. Diagrama schematică a rezonanței plasmonice de suprafață (RPS) la interfața metal-dielectric [83].

Rezonanța plasmonică localizată de suprafață (RPLS) are loc atunci când dimensiunile nanoparticulelor metalice (a) sunt comparabile cu lungimea de undă a luminii incidente (λ) sau satisfac relația $a < \lambda$. Acest fenomen este cauzat de interacțiunea dintre lumina incidentă și electronii nanoparticulei metalice. Atunci când câmpul electromagnetic al luminii incidente este focalizat pe nanoparticula metalică, oscilațiile purtătorilor de sarcină cauzează separarea sarcinilor și crearea dipolului electric. Digrama schematică a efectului RPLS și generarea câmpului electric în nanoparticula metalică, care este opus celui indus de către lumina incidentă, este arătată în Figurile A3.2 și A3.3 [84]. În general, RPLS depinde de compoziția metalului, dimensiunile și morfologia nanoparticulelor metalice, precum și de constanta dielectrică a mediului înconjurător [83].

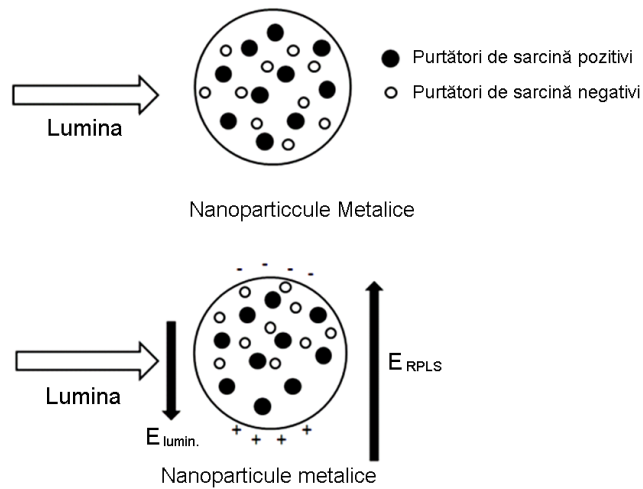


Fig. A3.2. Digrama schematică a interacțiunii luminii incidente cu nanoparticula metalică [84].

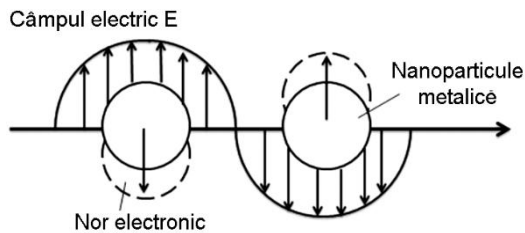


Fig. A3.3. Digrama schematică a RPLS în nanoparticule metalice [83].

S-a dovedit că rezonanțele plasmonice ale nanoparticulelor metalice au proprietăți dominante în regiunea vizibilă a spectrului atunci când au dimensiuni între 10 nm și 30 nm, deoarece separarea sarcinilor în nanoparticula metalică este uniformă în acest caz și ea poate genera un câmp electromagnetic uniform în interiorul nanoparticulei metalice, după cum este arătat în Figura A3.4.

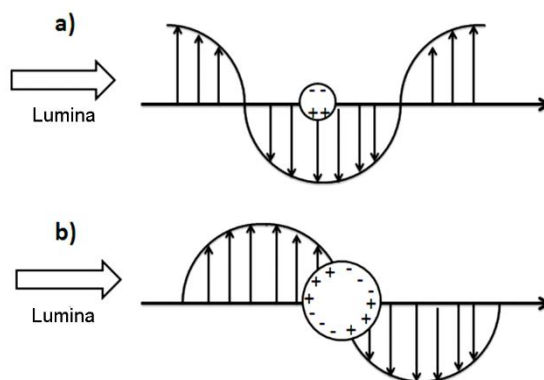


Fig. A3.4. Separarea sarcinilor și câmpul electromagnetic generat în interiorul nanoparticulei metalice de 10 nm (a) și 30 nm (b) [84].

Figura A3.5 arată că nanosferele de Au cu diametre diferite dau dovadă de diferite culori, iar frecvența plasmonică a nanosferelor de Au cu diametrul de 30 nm este în jur de 515 nm [85]. Efectul de împrăștiere a luminii devine mai important pentru nanoparticule metalice cu diametrul mai mare decât 30 nm, deoarece electronii sunt accelerați de către câmpul electromagnetic și energia este emisă în toate direcțiile. Frecvența de rezonanță a nanoparticulelor metalice se deplasează spre diapazonul roșu al spectrului cu creșterea dimensiunilor. Efectul de împrăștiere devine dominant atunci când dimensiunile nanoparticulelor sunt mai mari decât 100 nm. S-a observat că lungimea de undă a maximumului RPLS se deplasează spre roșu cu 0.7 nm la creșterea razei nanoparticulelor cu 1 nm, pentru nanoparticule de Au cu dimensiuni peste 25 nm [86,87].

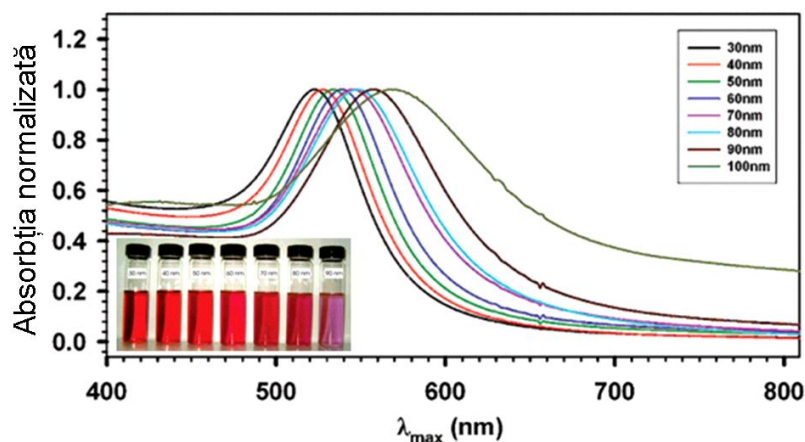


Fig. A3.5. Proprietățile optice ale nanosferelor de Au cu diferite dimensiuni (de la 30 nm până la 90 nm), care demonstrează culori diferite [85].

În afară de dimensiunile nanoparticulelor, rezonanțele plasmonice sunt afectate de morfologia nanoparticulelor, deoarece deplasarea sarcinilor la suprafața nanoparticulei este diferită pentru diferite morfologii. De exemplu, în nanotije sarcinile sunt distribuite în două direcții

diferite (longitudinală și transversală) atunci când electronii oscilează. Forța de restabilire este direct proporțională cu sarcina acumulată, ceea ce conduce la frecvențe diferite de rezonanță pentru componenta longitudinală și cea transversală. Din această cauză, nanotijele au două picuri de rezonanță spre deosebire de nanosfere, care au o singură frecvență de rezonanță.

Efectele plasmonice depind nu doar de proprietățile nanoparticulelor, dar și de polarizarea mediului ambiant, adică de constanta dielectrică a mediului. Creșterea constantei dielectrice a mediului ambiant conduce la creșterea lungimi de undă a maximului RPLS [84].

Spectrul de extincție al unei nanoparticule metalice este prezentat ca [83]:

$$E(\lambda) = \frac{24\pi^2 a^3 \varepsilon_{amb}^{3/2}}{\lambda} \left[\frac{\varepsilon_i(\lambda)}{(\varepsilon_r(\lambda) + \chi \varepsilon_{amb})^2 + \varepsilon_i(\lambda)^2} \right], \quad (A3.1)$$

unde ε_r și ε_i sunt componentele reale și imaginare, respectiv, ale funcției dielectrice a metalului; ε_{amb} este constanta dielectrică a mediului ambiant; a reprezintă dimensiunile nanoparticulei. Factorul χ ține cont de morfologia nanoparticulei, el fiind egal cu 2 pentru nanoparticule sferice, dar poate atinge valoarea de 20 pentru geometrii ale nanoparticulei cu un raport substanțial al dimensiunilor longitudinale/transversale.

În Figura A3.6 este prezentat spectrul de absorbție al nanoparticulelor de Au în medii cu diferite constante dielectrice, din care se vede că lungimea de undă a maximului de absorbție crește cu creșterea cu creșterea constantei dielectrice a mediului.

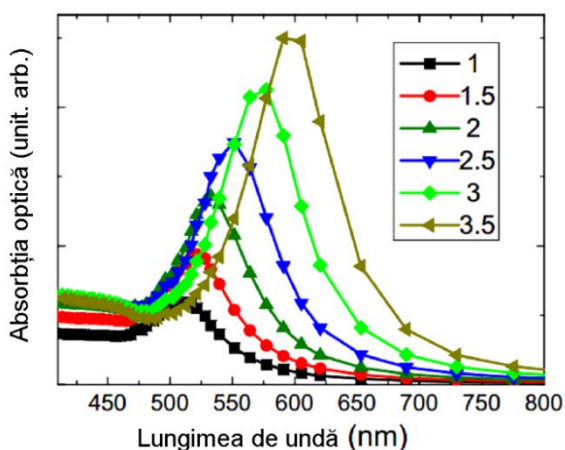


Fig. A3.6. Spectrele de absorbție ale nanoparticulelor de Au cu dimensiuni de 10 nm în medii ambiant cu valori diferite ale constantei dielectrice de la 1 până la 3.5 [84].

A fost dezvoltată o tehnologie de producere a nanoparticulelor dintr-un aliaj Au-Ag care permite dirijarea cu frecvența de rezonanță într-un diapazon 440 nm - 540 nm prin schimbarea compoziției aliajului, pentru particule cu diametrul de 66 nm [88].

Anexa 4. Metode de obținere a structurilor filiforme

Metodele de obținere a structurilor filiforme sunt diverse. La general, ele pot fi clasificate în două grupuri: cu utilizarea șabloanelor și fără utilizarea șabloanelor. La rândul său, șabloanele pot fi negative [112-134] sau pozitive [112,133]. Dintre șabloanele negative cel mai des sunt utilizate membranele din alumina (Al_2O_3) [112-122, 132-134], membrane organice obținute prin iradiere cu ioni grei [112, 120-132], sau alte tipuri de membrane [123-127, 132-134]. În calitate de șabloane pozitive se utilizează nanotuburi de carbon, ADN, sau zeolite [112,133]. Pentru depunerea structurilor filiforme în șabloane, cel mai frecvent se utilizează depunerea electrochimică (ECD). Printre alte metode de umplere a șabloanelor putem menționa injectarea sub presiune (inj. pres.), depunerea chimică din vapori (CVD), depunerea cu impulsuri laser (PLD), sol-gel, etc. Utilizând aceste tehnologii au fost produse structuri filiforme din metale, inclusiv metale magnetice și diverse aliaje, din semiconductori, sau semimetale.

Metoda cu șabloane negative utilizează nanopori cilindrici prefabricați într-un material solid. Prin depunerea metalelor sau altor materiale în nanopori se obțin nanofire cu diametrul predeterminat de diametrul nanoporilor din șablon. În metoda cu șabloane pozitive se utilizează nanostructuri filiforme așa ca ADN, nanotuburi de carbon ș. a., structurile filiforme din materiale dorite fiind formate pe suprafața exterioară a șablonului. Spre deosebire de șabloanele negative, diametrul nanofirelor obținute nu este limitat la dimensiunile porilor din șablon, el poate fi dirijat prin cantitatea de material depus pe suprafața șablonului. Prin decaparea șablonului după procedura de depunere, pot fi obținute structuri filiforme sau nanotuburi.

Șabloanele din alumina sunt produse prin anodizarea foliilor de aluminiu în electroliți acizi. Nanoporii individuali în șabloane pot fi ordonați în structuri hexagonale strâns-împachetate. Diametrul porilor și distanța dintre pori pot fi dirijate prin schimbarea condițiilor de anodizare. Anodizarea poate fi produsă într-o etapă sau în două etape. Structuri mai bine ordonate se obțin prin anodizare în două etape. În prima etapă este format un strat poros de alumina, care după decapare lasă pre-texturare sub formă de structuri concave ordonate pe suprafața foliei de aluminiu. Aceste structuri concave servesc ca puncte de inițiere a decapării în faza a doua de anodizare, care rezultă în formarea șabloanelor poroase de alumina cu pori bine ordonați.

Un alt tip de șabloane sunt produse prin iradierea unor materiale, cum ar fi filme de mică sau de polimeri, cu ioni grei de energie înaltă. Atunci când o astfel de particulă trece prin film, ea formează o urmă de distrugerii de radiație în rezultatul fenomenului de explozie Coulomb. Această urmă poate fi decapată selectiv prin utilizarea unui anumit reagent, cum ar fi acidul fluorhidric, formând o rețea de pori în filmul inițial de mică sau de polimer.

Producerea structurilor filiforme în șabloane negative este ilustrată schematic în Figura A2.1. În șablonul inițial (a) este depus prin pulverizare un film metalic conductiv (b), inclusiv pe fundul șablonului. Ulterior, acest film conductiv servește în calitate de contact la depunerea electrochimică a materialului dorit în interiorul șablonului (c). În final, șablonul este decapat (d), lăsând nanofire din materialul dorit.

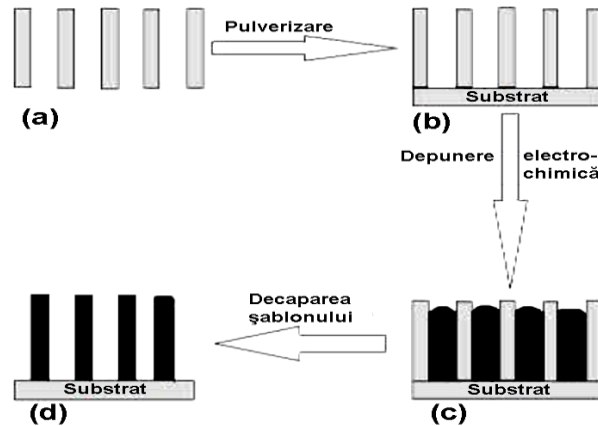


Fig. A4.1. Prezentarea schematică a creșterii structurilor filiforme în șabloane de alumina.

În afară de șabloane negative de alumina și membrane produse prin iradiere cu ioni grei de energie înaltă au fost utilizate membrane poroase de InP acoperite cu un film subțire de alumina pentru a preveni curgerea curentului prin pereții porilor în decursul depunerii galvanice a metalelor magnetice [125], precum și membrane poroase de Si [126,132,133], sau sticlă [133,134].

La prepararea structurilor filiforme din materiale semiconductoare prin metode fără șablon [134-139], cel mai frecvent este utilizat procesul vapor-lichid-solid (VLS) cu nanoclustere metalice în calitate de catalizator. Nanoclusterele metalice sunt încălzite în acest proces până la temperaturi mai mari decât temperatura eutecticii a sistemului metal-semiconductor. Acest lucru este efectuat în prezența vaporilor fazei semiconductoare în calitate de sursă, care rezultă în formarea picăturilor lichide a aliajului sursă. Picăturile lichide sunt suprasaturate datorită alimentării continue a reactantului semiconductor, care conduce la nucleația semiconductorului solid. Creșterea nanofirelor este asistată de interfața solid-lichid, care formează interfața de creștere și, la rândul său, acționează ca o chiuvetă, care asigură incorporarea continuă a semiconductorului în rețeaua cristalină cu picătura de aliaj pe partea de sus, după cum este ilustrat în Figura A2.2 pentru nanofirele de Si. Pentru generarea reactantului semiconductor gazos se utilizează descompunerea precursorului prin depunerea chimică din vapori (CVD), ablația cu laser în impulsuri, sau epitaxia cu fascicule moleculare (MBE), tehnologia CVD fiind cel mai frecvent utilizată. În metoda CVD-VLS creșterea nanoclusterului metalic acționează ca catalizator, la care are loc descompunerea precursorului gazos pentru furnizarea semiconductorului sau a reactanților în stare gazoasă.

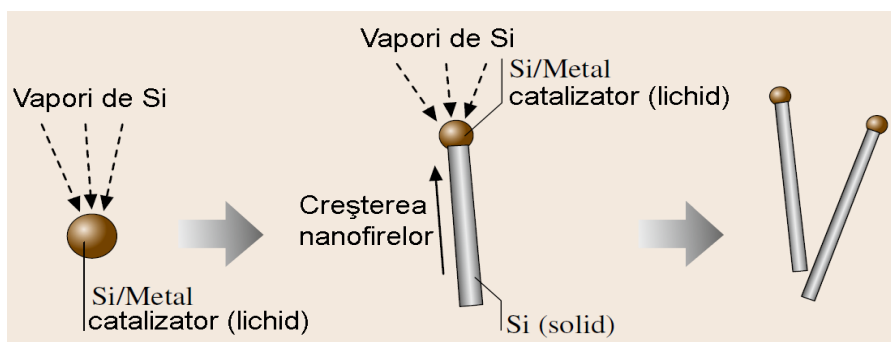


Fig. A4.2. Diagrama schematică, care ilustrează creșterea nanofirelor de Si prin mecanismul VLS.

O largă varietate de nanofire din semiconductori elementari, binari sau ternari a fost sintetizată prin metoda VLS, realizându-se o dirijare bună a diametrului nanofirului.

Printre alte metode, creșterea CVD cu un cuptor tubular convențional și sursă de praf solid, numită SSCVD, a fost utilizată pe larg în ultimii ani pentru creșterea nanofirelor din semiconductori III-V [139], datorită costului operațional și al utilajului redus, simplității procedurii de creștere și utilizarea precursorilor gazoși non-toxici, în comparație cu sistemelor mai sofisticate de creștere cum ar fi MBE sau depunerea chimică din vapori cu precursori metal-organic (MOCVD). Ilustrarea schematică a instalației de creștere prin metoda SSCVD este prezentată în Figura A2.3. Sursa de praf este plasată în zona amonte, hidrogenul fiind utilizat în calitate de gaz purtător pentru a transporta materialul evaporat al sursei către partea aval, unde este plasat substratul acoperit în prealabil cu un strat de catalizator, unde se produce creșterea nanofirelor.

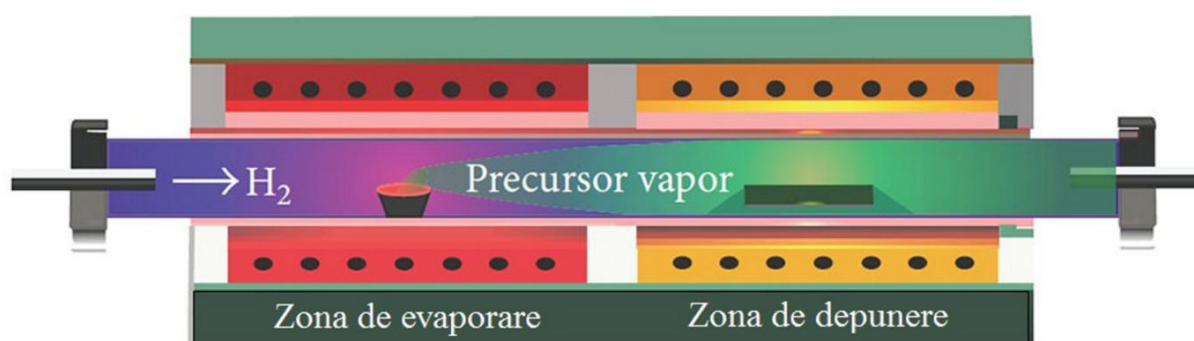


Fig. A4.3. Prezentarea schematică a instalației tipice pentru creșterea SSCVD.

Printre alte metode utilizate pentru creșterea nanofirelor prin metode fără șablon putem menționa decaparea chimică a plachetelor de Si indusă de particule metalice în soluții de HF [138] și electrofilarea pentru producerea nanofirelor din polimeri [135,138].

Anexa 5. Lista publicațiilor la tema tezei

Lista lucrărilor publicate la tema tezei:

Articole în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS:

1. TIGINYANU, I., GHIMPU, L., GRÖTTRUP, J., POSTOLACHE, V., MECKLENBURG, M., STEVENS-KALCEFF, M. A., URSAKI, V., PAYAMI, N., FEIDENHANS, 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); IF=5,57.
2. 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; IF=0,42.
3. 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.); IF= 2.305.
4. 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; IF=0,58.
5. 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; IF=0,58.
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; IF=0,42.
7. 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; IF=2,59.

Articole în reviste din Registrul Național al revistelor de profil, cu indicarea categoriei:

8. 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. Categoria A.
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. Categoria A.

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. Categoria A.

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.
12. POSTOLACHE, V. Comparative Study of Persistent Photoconductivity in GaP and GaN Nanostructures. În: *2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, Chișinău, Moldova, 18-20 aprilie 2013, p. 301-306.
13. 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.
14. 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.
15. POSTOLACHE, V., IOISHER, A., MONAICO, E., BADINTER, E., TIGHINYANU, I. Filiform nanoarchitectures 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:

1. 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.

DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnatul, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Postolache Vitalie

Data

MULȚUMIRI

Autorul aduce mulțumiri conducătorului științific, prim-vice-președinte AȘM, academician Ion Tighineanu și consultantului științific, dr. hab. Veaceslav Ursachi, care prin entuziasmul și încurajarea dumnealor au contribuit enorm la elaborarea tezei prin organizarea conceptuală a lucrului și receptivitatea promptă la rezultatele obținute.

Mulțumiri echipei de cercetători de la Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, UTM: dr. Veaceslav Popa, dr. Eduard Monaico, dr. Mihai Enachi, dr. Fiodor Braniște, doctoranzilor Irina Pleșco și Vladimir Ciobanu.

Sincere mulțumiri colectivului catedrei Microelectronica și Inginerie Biomedicală, conducător dl. Prof. Victor Șontea, al căror discipol sunt la studiile de licență, masterat și doctorat.

Pentru colaborarea științifică fructuoasă în domeniul creșterii materialelor aduc sincere mulțumiri doamnei dr. Lidia Ghimpu IEN,,D.Ghițu”, AȘM.

Aș vrea să mulțumesc organizațiilor care au susținut financiar realizarea cu succes a tezei de doctorat și anume: Universitatea Tehnică a Moldovei, Academia de Științe a Moldovei, Guvernul Republicii Moldova, Federația Mondială a Savanților, Serviciul de Schimb Academic German, ș.a.

Cu deosebită considerație,

Vitalie Postolache

CURRICULUM VITAE

Numele: Vitalie

Prenumele: Postolache

Cetățenia: Republica Moldova

Data nașterii: 8 iunie 1979



Studii:

2008 - 2011 – Doctorat. Catedra Microelectronică și Inginerie Biomedicală; Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei;

2007 – Masterat în Microelectronică și Nanotehnologii. Universitatea Tehnică a Moldovei;

2002 – Licențiat în Electronică și Comunicații. Universitatea Tehnică a Moldovei

Domenii de interes științific:

Semiconductori III-V, oxid de zinc, nanomaterialelor hibride, aerografite, decapare fotoelectrochimică, nanostructuri fliforme, fotoconductibilitate remanentă, luminescență, efecte plasmonice, proprietăți magnetice, forță coercitivă, bistabilitate magnetică.

Participări în proiecte științifice naționale și internaționale:

1. 15.817.02.29A Nanomateriale multifuncționale și dispozitive nanoelectronice în bază de nitruți, oxizi și calcogenuri pentru biomedicină. Funcția: cercetător științific stagiar.
2. 16.80013.5007.07/Ro Sinapse artificiale bazate pe membrane ultrafine din GaN (MemGaN) . Funcția: cercetător științific stagiar.
3. The Danube Nano Micro Facility Network. Funcția: cercetător științific stagiar.
4. SCOPES IZ73Z0 152273/1 Development and characterization of ultra-thin membranes of GaN and related nitride materials for sensor and piezo/acoustophotonic applications. Funcția: cercetător științific stagiar.
5. 03/CE Conectarea CNSTM la platformele tehnologice internaționale. Funcția: cercetător științific stagiar.
6. 11.817.05.19A Template de nanotuburi de TiO₂ pentru aplicații în senzori de gaze și dispozitive optoelectronice. Funcția: cercetător științific stagiar.

7. 13.820.15.06/GA „NanoMotor în baza nanotuburilor din oxid de titan pentru aplicații biologice”. Funcția: cercetător științific stagiar.

Participări la foruri științifice naționale și internaționale:

22-25 octombrie 2014 – 8th International Conference on Microelectronics and Computer Science, Chișinău, Moldova.

10-11 aprilie 2014 – 2nd Regional Workshop Health Technology Management,, Chisinau, Moldova.

18-20 aprilie 2013 – 2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Chișinău, Moldova.

7-8 iulie 2011 – German-Moldovan Workshop on Novel Nanomaterials for Electronic, Photonic and Biomedical Applications, Chisinau, Moldova.

20-23 mai 2010 – 3rd International Conference “Telecommunications, Electronics and Informatics” ICTEI 2010, Chisinau, Moldova.

1-3 octombrie 2009 – Proceedings of the 6th International Conference on Microelectronics and Computer Science. Chisinau, Moldova.

Lucrări științifice:

7 lucrări științifice publicate în reviste recenzate;

6 publicații la conferințe naționale și internaționale;

1 brevet de invenție.

Cunoașterea limbilor:

Limba maternă: Limba română;

Limba rusă: Nivel avansat;

Limba engleză: Nivel intermediar;

Limba franceză: Nivel elementar;

Date de contact de serviciu:

Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei, bv. Ștefan cel Mare 168, Chișinău 2004, Republica Moldova.

Tel. +37322509920

e-mail: vitalie.postolache@cnstm.utm.md