

UNIVERSITATEA de STAT din MOLDOVA

Cu titlu de manuscris
C.Z.U: 621.315.592

ENACHI MIHAIL

**MORFOLOGIA ȘI PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE
NANOCOMPOZITELOR ÎN BAZA MATRICELOR
SEMICONDUCTOARE ȘI DIELECTRICE
DIN InP, Al₂O₃ ȘI TiO₂**

134.01 FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Autoreferatul tezei de doctor în științe fizice

CHIȘINĂU, 2015

Teza a fost elaborată în cadrul Centrului Național de Studiu și Testare a Materialelor, Catedra Microelectronică și Inginerie Biomedicală, Universitatea Tehnică a Moldovei

Conducător științific:

TIGHINEANU Ion – doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, academician, Academia de Științe a Moldovei (AȘM).

Consultant științific:

URSACHI Veaceslav – doctor habilitat în științe fizico-matematice, conferențiar cercetător, Academia de Științe a Moldovei.

Referenți oficiali:

EVTODIEV Igor – doctor habilitat în științe fizico-matematice, conferențiar universitar, Universitatea de Stat din Moldova.

RUSU Emil – doctor habilitat în științe tehnice, conferențiar universitar, Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii „D. Ghițu”, Academia de Științe a Moldovei.

Componența consiliului științific specializat:

GAȘIN Petru – președinte, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea de Stat din Moldova.

ȘERBAN Dormidont – secretar științific, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Institutul de Fizică Aplicată (IFA), Academia de Științe a Moldovei.

NEDEOGLO Dmitrii – doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea de Stat din Moldova.

CARAMAN Mihail – doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea de Stat din Moldova.

GHEORGHITĂ Eugen – doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea de Stat din Tiraspol.

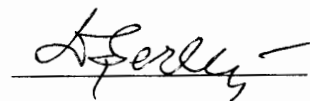
SÎRBU Nicolae – doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei.

Susținerea va avea loc la “03” iunie 2015, ora 15.00 în cadrul ședinței Consiliului Științific Specializat D 30.134.01-01 din cadrul Universității de Stat din Moldova, str. A. Mateevici, 60, Chișinău, MD-2009.

Teza de doctor și autoreferatul pot fi consultate la biblioteca Universității de Stat din Moldova și la pagina Web a C.N.A.A. (www.cnaa.md).

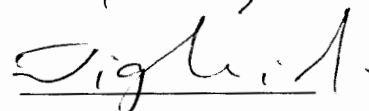
Autoreferatul a fost expediat la “30” aprilie 2015.

Secretar științific al Consiliului Științific Specializat D 30.134.01-01,
ȘERBAN Dormidont, dr. hab. șt. fiz.-mat., prof.univ., IFA, AȘM



Conducător științific

TIGHINEANU Ion, dr. hab. șt. fiz.-mat., prof.univ., acad., AȘM



Consultant științific

URSACHI Veaceslav, dr. hab. fiz.-mat., conf. cercet., AȘM



Autor

ENACHI Mihail



REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea temei investigate

Procesul de oxidare anodică a titanului (Ti) în diferiți electroliți a fost studiat de mai mulți ani, datorită posibilității de obținere a dioxidului de titan (TiO_2) nanostructurat. Sub formă de nanotuburi sau matrice de nanotuburi, acest material prezintă un mare interes pentru așa aplicații ca conversia energiei solare, catalizator la descompunerea componentelor organici [1], catalizator în reacțiile de descompunere foto-electrochimică a apei [2], material activ în cazul senzorilor de H_2 , CO, NO [3], micro și nano filtre, baterii solare sensibilizate cu coloranți [4], dispozitive electro-cromice, aplicații biomedicale (acoperiri, capsule de livrare a medicamentelor) [5], acoperiri inteligente etc. Un factor cheie în multe din aceste aplicații este legat de posibilitatea de a obține materiale nanostructurate cu structuri în formă de tuburi, pori sau sfere. Aceste structuri asigură o suprafață activă enormă, concentrată într-un volum mic, fapt ce contribuie la amplificarea multor proprietăți fizice.

Obținerea nanostructurilor în baza Al_2O_3 prezintă un interes deosebit datorită spectrului larg de utilizare a acestuia. [6]. Drept exemplu de utilizare a oxidului de aluminiu este crearea cristalelor fotonice sau a laserelor aleatorii [7], utilizarea în fabricarea reactoarelor catalitice – membranare pentru celule portabile de combustie [8], membrane compozit metal/ceramică pentru separarea hidrogenului, filtre pentru particule micro și nano. Aplicațiile spin-off ale oxidul de aluminiu nanoporos se extind asupra așa domeniilor ca: nanotemplate pentru depunerea prin template a masivelor de nanofire, nanotuburi, bare cuantice și alte nanostructuri [9]; precursori pentru microsisemele ceramice.

Fosfura de indiu este folosită în principal la fabricarea dispozitivelor optoelectronice [10], deoarece are o eficiență de operare înaltă la puteri mari. Este de asemenea folosită în diode laser, LED-uri, tranzistori bipolari cu heterojoncțiune pentru integrare în optoelectronică și celule solare, dispozitive pentru domeniul microundelor. Unul din punctele cheie a fosfuri de indiu este posibilitatea fabricării dispozitivelor foarte mici în baza acestuia. De asemenea poate fi utilizat pentru fabricarea dispozitivelor cu emisie în spectru THz [11, 12].

Teza dată include rezultatele lucrărilor efectuate în Centrului Național de Studiu și Testare a Materialelor din cadrul Universității Tehnice a Moldovei. O parte din investigațiile structurii cristalografice a materialelor au fost efectuate în laboratorul H.H. Wills Physics Laboratory, University of Bristol, Marea Britanie.

Scopul și obiectivele lucrării.

Scopul lucrării constă în elaborarea proceselor tehnologice de preparare a materialelor nanocompozite în baza templatelor poroase de InP și Al₂O₃ și a masivelor nanotubulare de TiO₂ cu proprietăți morfologice, optice și fotoelectrice relevante pentru aplicații în lasere aleatoare, comutatoare optoelectronice, dispozitive plasmonice și fotonice.

Pentru atingerea scopului în lucrare au fost realizate următoarele obiective și soluționate următoarele probleme:

- Elaborarea proceselor tehnologice de obținere a templatelor poroase de Al₂O₃ cu morfologie și grad de porozitate dirijat prin schimbarea condițiilor de oxidare electrochimică a foliilor de aluminiu și investigarea puterii fotonice și eficienței de împrăștiere a luminii de către templatele obținute în funcție de morfologie, grad de porozitate și dimensiuni ale porilor.
- Elaborarea procedeelelor tehnologice de dopare a templatelor de Al₂O₃ și InP cu ioni ai pământurilor rare și metalelor de tranziție, investigarea structurii cristalografice și proprietăților de emisie a luminii la excitare optică continuă și de impuls. Identificarea posibilităților emisiei laser.
- Elaborarea tehnologiilor electrochimice de preparare a masivelor de nanotuburi de TiO₂ cu grad de ordonare și dimensiuni geometrice dirijate. Studiul structurii cristalografice, fotoluminescenței și catodoluminescenței structurilor obținute.
- Studiul efectelor plasmonice în masive de nanotuburi de TiO₂ la depunerea filmelor metalice. Estimarea posibilităților aplicațiilor fotonice a nanotuburilor metalizate de TiO₂.
- Studiul proceselor de relaxare a conductivității structurilor poroase de InP după fotoexcitare și elucidarea rolului stărilor de suprafață în aceste procese.
- Analiza proceselor de relaxare a fotoconductibilității în masive de nanotuburi TiO₂ în mediu ambiant și în vid. Identificarea posibilităților de aplicare a lor în comutatoare optoelectronice.

Metodologia cercetării științifice

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

- pentru prepararea structurilor poroase și masivelor de nanotuburi de Al₂O₃ și TiO₂ a fost utilizat procedeul de anodizare electrochimică al foliilor de Al și Ti;
- pentru doparea templatelor poroase de Al₂O₃ cu pământuri rare și metale de tranziție a fost aplicată impregnarea cu soluții ale acestor metale și tratament termic ulterior.
- morfologia, forma și dimensiunile structurilor au fost investigate cu microscopia

electronică de scanare;

- pentru determinarea calității structurilor obținute și efectelor plasmonice au fost studiate spectrele de luminiscentă la excitare continuă, împrăștierea Raman și difracția razelor X;
- puterea fonică de împrăștiere a luminii mediilor produse a fost estimată din măsurătorile retro-împrăștierii amplificate, iar efectele laser au fost investigate la excitare optică în regim de impuls cu variația densității puterii de excitare.
- relaxarea conductivității structurilor poroase de InP după fotoexcitare a fost investigată prin intermediul spectroscopiei THz în domeniu de timp și fotoemisie.
- relaxarea fotoconductibilității în masivele nanotubulare de TiO_2 a fost investigată cu variația densității excitării optice, lungimii de undă a radiației, temperaturii și mediului ambiant.

Noutatea științifică a rezultatelor constă în următoarele:

- Au fost elaborate condițiile tehnologice pentru obținerea structurilor poroase de Al_2O_3 și a masivelor de nanotuburi de TiO_2 cu morfologia și dimensiunile geometrice dirijate prin schimbarea compoziției și temperaturii soluției electrolitice în procesul de tratament electrochimic a foliilor de Al și Ti, precum și condițiile tehnologice pentru doparea templatelor de InP și Al_2O_3 cu ioni ai pământurilor rare și metalelor de tranziție.
- Au fost determinate structurile cristalografice și canalele de recombinare radiativă în masive de nanotuburi TiO_2 , template de InP și Al_2O_3 dopate cu ioni de pământuri rare și metale de tranziție. S-a demonstrat calitatea optică a templatelor dopate de Al_2O_3 , care să asigure împrăștierea eficientă a luminii, emisia stimulată și efectul laser aleatoriu. S-a demonstrat formarea rezonatoarelor, care suportă moduri de tipul galeriei șoptitoare în clustere de nanotuburi de TiO_2 .
- S-a demonstrat posibilitatea ridicării intensității luminiscentei în diferite regiuni spectrale în nanotuburi de TiO_2 prin depunerea filmelor de Ag și Au. S-a evidențiat legătura acestor fenomene cu excitarea plasmonilor de suprafață.
- Au fost elucidate procesele de relaxare a conductibilității templatelor poroase de InP și masivelor nanotubulare de TiO_2 după fotoexcitare și legătura acestor procese cu stările de suprafață în InP și desorbția oxigenului de la suprafața nanotuburilor de TiO_2 .

Problema științifică importantă soluționată constă în elaborarea tehnologiilor de obținere a materialelor nanocompozite în baza templatelor poroase de InP și Al_2O_3 și masivelor de nanotuburi TiO_2 pentru aplicații în lasere aleatoare, comutatoare optoelectronice, dispozitive plasmonice și fotonice.

Semnificatia teoretică și valoarea aplicativă a lucrării constă în următoarele:

1. Identificarea mecanismelor de dirijare a morfologiei, parametrilor geometrici, structurii cristalografice și canalelor de recombinare radiativă a materialelor produse în baza templatelor de Al_2O_3 și TiO_2 constituie o bază teoretică pentru elaborarea dispozitivelor optoelectronice, plasmonice și fotonice în baza acestor materiale.
2. Elaborările tehnologice de preparare a materialelor nanocompozite în baza templatelor de InP și Al_2O_3 prezintă interes practic pentru elaborarea laserelor aleatoare.
3. Propunerea unei tehnologii noi de tratament a nanotuburilor de TiO_2 în flacără de metan în locul tratamentului termic în cuptorul electric este o metodă sigură de economisire a energiei pentru multiple aplicații practice.
4. Demonstrarea posibilităților de repetare dirijată a stărilor de conductibilitate a nanotuburilor de TiO_2 prin evacuarea aerului și prin iradiere reprezintă o bază pentru elaborarea comutatoarelor optoelectronice.
5. Tehnologiile electrochimice de preparare a masivelor de nanotuburi TiO_2 cu grad de ordonare și dimensiuni geometrice dirijate precum și a templatelor de InP cu porii orientați paralel suprafeței probei pot fi utilizate la elaborarea elementelor fotonice în baza materialelor cu indicele de refracție negativ.
6. Elaborările acestei lucrări pot avea și o aplicație mai largă ținând cont de implementarea vastă a nanotuburilor de TiO_2 în celule solare, dispozitive catalitice și senzori de gaze.

Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere

1. Schimbarea morfologiei și gradului de porozitate al templatelor poroase de Al_2O_3 prin schimbarea condițiilor tehnologice de oxidare a foliilor de aluminiu oferă posibilitatea de dirijare a parcursului liber mediu de transport al fotonilor, care atestă la lungimea de undă a radiației de 633 nm o creștere de la 4.7 μm până la 8.8 μm cu creșterea gradului de porozitate de la 10 % până la 25 % cu păstrarea diametrului porilor în jur de 50 nm, sau o creștere de la 4.7 μm până la 9.4 μm cu descreșterea diametrului porilor de la 50 nm până la 25 nm cu păstrarea gradului de porozitate în jur de 10 %. Deci, puterea fonică și eficiența de împrăștiere a luminii crește cu creșterea diametrului porilor.
2. Structura inițial amorfă a templatelor de Al_2O_3 se transformă în faza $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ la tratamentul termic în diapazonul de temperaturi de 300 – 700°C, în faza $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ la tratamentul în diapazonul de temperaturi de 800 – 1000°C și în faza $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ la temperaturi mai mari de 1000°C.
3. Impregnarea templatelor poroase de InP cu soluții ale pământurilor rare urmată de tratament termic conduce la formarea materialelor nanocompozite compuse din

nanocristalite de In_2O_3 , InPO_4 și RePO_4 unde Re sunt elementele pământurilor rare, iar luminescența în aceste compozite provine de la tranzițiile intra-centrale în ionii Re^{3+} .

4. Templatele poroase de Al_2O_3 sunt dopate eficient cu ioni de Cr^{3+} și Eu^{3+} prin impregnare cu o soluție de CrCl_3 și EuCl_3 , respectiv, și tratament termic posterior. Eficiența luminescenței asociate cu ionii de Eu^{3+} crește cu creșterea temperaturii tratamentului termic până la $800\text{ }^\circ\text{C}$ și descrește cu creșterea temperaturii mai sus de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, ceea ce indică la activarea eficientă a ionilor de Eu^{3+} în matricea $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ și $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, și la ineficiența activării în matricea $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Eficiența luminescenței asociate cu ionii de Cr^{3+} crește treptat cu creșterea temperaturii până la $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ceea ce indică activarea eficientă a ionilor Cr^{3+} în toate cele trei faze ale Al_2O_3 .
5. O redistribuire a intensității luminescenței către linia de emisie 694.6 nm a ionilor de Cr^{3+} are loc la densități ridicate de excitare cu impulsuri laser a templatelor Al_2O_3 tratate termic la $1100\text{ }^\circ\text{C}$, iar în spectrele de emisie a templatelor dopate cu ioni de Eu^{3+} și Ti^{3+} la densități de excitare mai mari decât 30 mJ/cm^2 apar linii înguste pe fundalul emisiei spontane, care sunt un indiciu al efectului laser aleatoriu.
6. Anodizarea foliilor de Ti într-un electrolit cu etilen glicol și HF cu variația temperaturii electrolitului de la $-20\text{ }^\circ\text{C}$ până la $+50\text{ }^\circ\text{C}$ conduce la formarea nanotuburilor de TiO_2 cu diametrul intern dirijat în diapazonul de la 10 nm până la 250 nm la un diametru extern și o densitatea a nanotuburilor invariabilă. Anodizarea la temperaturi joase conduce la formarea unui strat de nucleație auto-organizat, care rezultă în formarea ordonată a nanotuburilor de TiO_2 .
7. Structura inițial amorfă a nanotuburilor TiO_2 se transformă în faza cu structura anatas la tratamentul termic în sobă în decurs de 30 minute la temperatura $300\text{ }^\circ\text{C}$ și în faza cu structura rutil la temperaturi mai mari de $700\text{ }^\circ\text{C}$. Nanotuburi TiO_2 cu structura anatas pot fi obținute și prin ardere în flacără de metan în decurs de câteva secunde.
8. Distribuția spectrală și spațială a catodoluminescenței de la un cluster de nanotuburi de TiO_2 demonstrează formarea rezonatoarelor, care suportă moduri de tipul galerii șoptitoare.
9. Spectrul de luminescență la temperaturi joase al nanotuburilor TiO_2 cu structura anatas produse prin tratament termic în cuptor electric constă din două benzi excitonice în regiunea ultravioletă a spectrului (la 371 nm și 372 nm), iar cel al nanotuburilor cu structura rutil este predominant de o bandă excitonică la 402 nm și o bandă de emisie la 423 nm asociată cu recombinația electronilor de pe nivelele capcană din apropierea benzii de conducție cu golurile din banda de valență. Luminescența nanotuburilor TiO_2 produse prin ardere în flacără de metan constă dintr-o bandă largă de emisie verde.

10. Intensitatea luminiscentei nanotuburilor TiO₂ din regiunea spectrală 380 – 440 nm este ridicată prin depunerea filmelor subțiri de Ag, iar cea din regiunea lungimilor de undă verzi este ridicată prin depunerea filmelor subțiri de Au, această amplificare fiind explicată prin excitarea plasmonilor de suprafață.
11. Calculul distribuției câmpului electric în masive de nanotuburi TiO₂ acoperite cu filme metalice demonstrează perspectiva aplicării lor în designul lentilelor fotonice în baza materialelor cu indicele de refracție negativ.
12. Conductibilitatea la întuneric a templatelelor poroase de InP crește quasi-ireversibil după fotoexcitare și se restabilește doar după câteva ore în aer, fotoexcitarea micșorând densitatea stărilor de suprafață.
13. Relaxarea fotoconductibilității în masivele de nanotuburi de TiO₂ tratate termic la 400°C are loc în mod diferit în aer și în vid. În rezultatul desorbției oxigenului de la suprafața probelor, rezistența nanotuburilor descrește cu câteva ordine de mărime în vacuum în comparație cu rezistența lor în aer. Relaxarea fotoconductibilității conține două componente: una mai rapidă și alta mai lentă. Timpul de relaxare al componentei rapide este mai scurt în vid, iar cel al componentei lente în vid este mai lung, ceea ce conduce la fotoconductibilitatea persistentă (FCP 1). Expunerea la aer a acestei stări de FCP1 conduce la o nouă stare de fotoconductibilitate persistentă cu o rezistență mai mare (FCP 2), care, la rândul său poate fi transformată într-o nouă stare de conductibilitate la iradiere cu lumină vizibilă sau infraroșie. Ciclul stărilor de conductibilitate poate fi repetat prin evacuarea aerului și prin iradiere, adică are loc un proces dirijat de comutare.

Aprobarea rezultatelor științifice

Rezultatele de bază ale lucrării date au fost expuse la următoarele conferințe naționale și internaționale: 8th International Conference on Microelectronics and Computer Science (October 2014, Chișinău, Republic of Moldova); International Semiconductor Conference, CAS 2013 (October 2013, Sinaia, România); 2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (April 2013, Chișinău, Moldova); 4th International Conference “Telecommunications, Electronics and Informatics” ICTEI 2012 (May 2012, Chișinău, Moldova); American Physical Society March Meeting 2012 (February – March 2012, Boston, Massachusetts, USA); 8th International Conference Porous Semiconductors - Science and Technology, PSST-2012 (March, 2012 Malaga, Spain); 7th International Conference on Microelectronics and Computer Science (September 2011, Chișinău, Moldova); International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (July 2011, Chișinău, Moldova); 5th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (September

2010, Chişinău, Moldova); 6th International Conference on Microelectronics and Computer Science (October 2009, Chişinău, Moldova); 4th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (September, 2008, Chişinău, Moldova); 16th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (September 2008, Berlin, Germany); 6th Presented at the International Conference Porous Semiconductors - Science and Technology, PSST-2008 (March 2008, Mallorca, Spain); 5th International Conference on Microelectronic and Computer Science (October, 2007, Chişinău, Moldova); Conferinţa Tehnico-ştiinţifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor şi Studenţilor (Noiembrie 2007, Chişinău, Moldova) şi la saloanele internaţionale de invenţie: Salonul Internaţional de Invenţii Geneve 2007, 2008; "АРХИМЕД–2008" Moscow 2008; Belgian and International Trade Fair for Technological Innovation, Eureka! Brussels 2007, 2011; Expoziţia Internaţională Specializată InfoInvent, Chişinău 2007, 2011.

Publicaţii la tema tezei

Rezultatele principale ale tezei au fost publicate în 24 lucrări ştiinţifice, dintre care 10 materiale la conferinţe şi 9 articole publicate în revistele cu factor de impact mai mare decât 1, precum şi în 6 brevete de invenţie (lista publicaţiilor este anexată la sfârşitul autoreferatului).

Volumul şi structura tezei

Teza constă din introducere, patru capitole, concluzii şi bibliografie. Conţine 148 pagini text, 109 figuri, 5 tabele, bibliografie cu 217 titluri.

CONȚINUTUL DE BAZĂ AL LUCRĂRII

În *introducere* este argumentată actualitatea temei de cercetare, sunt expuse scopul şi obiectivele lucrării, noutatea ştiinţifică a rezultatelor obţinute, tezele principale înaintate spre susţinere, certitudinea rezultatelor şi lista conferinţelor la care au fost expuse rezultatele de bază ale lucrării.

În *capitolul întâi* se face o sinteză a rezultatelor expuse în literatură referitor la metodele tehnologice de preparare a structurilor poroase de InP, Al₂O₃ şi a nanotuburilor de TiO₂, morfologia şi structura cristalografică, a materialelor compozite preparate în baza acestor template, inclusiv a celor obţinute prin dopare cu diferite impurităţi. Sunt analizate datele din literatură cu referinţă la proprietăţile optice, fotoelectrice, luminiscentă şi efecte plasmonice în astfel de materiale. În baza analizei datelor din literatură sunt formulate scopul şi obiectivele lucrării.

În *capitolul doi* sunt descrise metodele tehnologice de preparare a probelor, instalaţiile de cercetare a proprietăţilor morfologice (microscopia electronică de scanare), compoziţiei

(metoda EDX), structurii cristaline (XRD), a spectrelor de luminiscentă, catodoluminiscentă și de împrăștiere Raman.

Pentru prepararea templatelor poroase de InP a fost utilizată decaparea electrochimică a plachetelor monocristaline într-o celulă electrochimică cu patru electrozi de platină în regim de anodizare potențiostatică sau galvanostatică cu variația compoziției și concentrației electrolitului, precum și a parametrilor electrici aplicați.

Pentru prepararea templatelor poroase de Al₂O₃ și a masivelor de nanotuburi de TiO₂, folii metalice de Al și Ti au fost supuse anodizării în electroliți acizi cu variația compoziției și temperaturii electrolitului sau a condițiilor de anodizare.

Pentru doparea templatelor poroase de InP și Al₂O₃ cu ioni ai pământurilor rare și metalelor de tranziție și prepararea materialelor nanocompozite a fost aplicată impregnarea cu soluții ale acestor metale și tratament termic ulterior. Pentru optimizarea proceselor de dopare și de activare a impurităților au fost variate concentrațiile soluțiilor chimice, timpul de impregnare, temperatura și durata tratamentului termic. Elaborarea procedeei tehnologice a fost însoțită de studiul structurii cristalografice și proprietăților de emisie a luminii la excitare optică continuă și de impuls.

Sunt descrise schemele structurale ale instalațiilor pentru studiul spectrelor de fotoluminiscentă (FL) cu excitare în regim continuu sau cu excitare în regim de impuls, distribuției spațiale și spectrale a catodoluminiscentei, împrăștierii Raman, retro împrăștierii amplificate a luminii în structurile produse. Pentru studiul morfologiei structurilor a fost folosită microscopia electronică de scanare (SEM). Compoziția chimică a probelor a fost investigată prin metoda EDX, iar structura cristalină a fost determinată din analiza difractogramelor XRD. Sunt prezentate condițiile de efectuare a măsurătorilor, sensibilitatea, rezoluția și alți parametri.

Sunt descrise metode de calcul a proprietăților fotonice a masivelor de nanotuburi metalizate.

În *capitolul trei* sunt prezentate rezultatele investigațiilor morfologiei, structurii cristalografice și proprietăților optice ale structurilor în baza templatelor de InP și Al₂O₃.

La început sunt prezentate rezultatele investigațiilor morfologiei structurilor de Al₂O₃ produse (Fig. 1). Se arată că tensiunea optimală aplicată în procesul tratamentului electrochimic al foliilor de Al depinde de compoziția electrolitului folosit, iar diametrul, distanța dintre pori și adâncimea de penetrare a porilor este dirijată prin schimbarea condițiilor de anodizare. Atât diametrul porilor cât și distanța dintre pori este proporțională cu tensiunea de anodizare aplicată. De exemplu, anodizarea într-o soluție apoasă cu 3 ml de H₂SO₄ în 100 ml de apă la o tensiune de 30 V are ca rezultat formarea porilor cu diametrul de 25 nm, fiind obținut un templat cu adâncimea porilor de 100 nm după anodizarea în decurs de o oră. Pori cu diametrul de 50 nm sunt obținuți la folosirea unei soluții electrolitice cu 2 g de acid oxalic în 100 ml de apă

deionizată cu aplicarea unei tensiuni de anodizare de 100 V. Pentru obținerea templatelor cu diametrul porilor mai mare este necesară utilizarea electroliților cu H_3PO_4 .

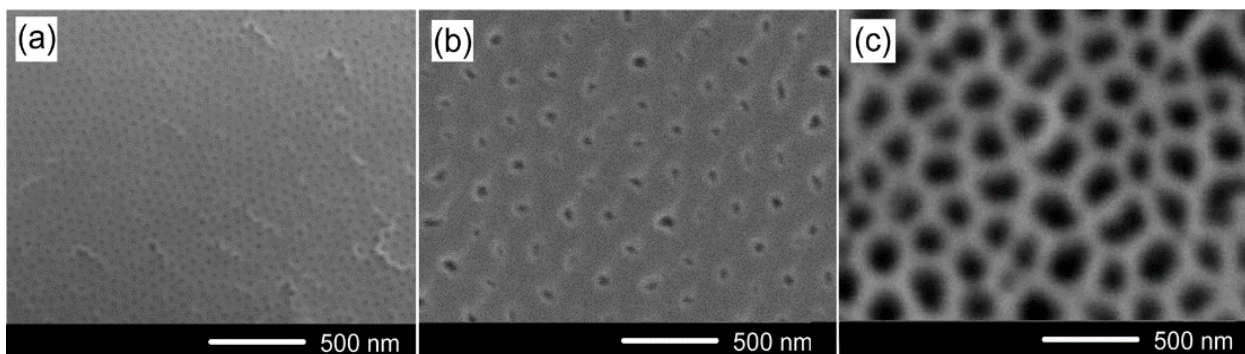


Fig. 1. Template de Al_2O_3 produse prin anodizarea foliilor de Al în soluții apoase cu H_2SO_4 (a); acid oxalic (b); și H_3PO_4 (c).

În continuare se demonstrează că prin tratamentul electrochimic al foliilor de Al pot fi obținute și nanotuburi de Al_2O_3 . Nanotuburi cu diametrul de 200 nm sau 50 nm sunt produse cu soluții electrolitice de H_3PO_4 și $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, respectiv, cu aplicarea unei tensiuni de 40 V.

Înafara morfologiei și gradului de porozitate, prin tratamentul termic ulterior poate fi dirijată și structura cristalografică a templatelor poroase de Al_2O_3 (Fig. 2). Structura inițial amorfă se transformă în faza $\gamma-Al_2O_3$ la tratamentul termic în diapazonul de temperaturi 300 – 700 °C. Faza $\delta-Al_2O_3$ predomină după tratamentul termic în diapazonul de temperaturi 800 – 1000 °C, iar probele tratate la temperaturi mai mari decât 1100 °C au structura $\alpha-Al_2O_3$.

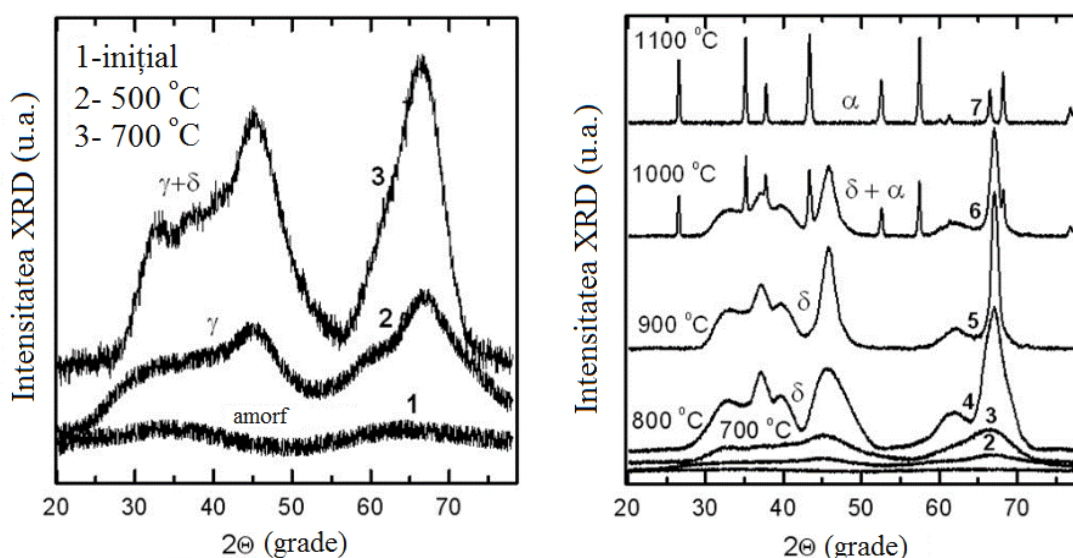


Fig. 2. Structura cristalografică a templatelor de Al_2O_3 după tratamentul termic la diferite temperaturi.

Structura cristalografică a materialelor compozite preparate în baza templatelor poroase de InP de asemenea este determinată de condițiile tratamentului termic aplicat după procedura de impregnare, dar și de compoziția și concentrația soluției folosite pentru impregnare.

Templatul inițial de InP se transformă într-un amestec de faze de In_2O_3 și InPO_4 cu un conținut diferit al acestor faze. Procesul de oxidare a templatului de InP începe la tratamentul termic în jur de $350\text{ }^\circ\text{C}$, dar rata de oxidare devine semnificativă la $400\text{ }^\circ\text{C}$. La temperaturi ale tratamentului de până la $600\text{ }^\circ\text{C}$ materialul compozit este dominat de faza In_2O_3 . La temperaturi ale tratamentului mai mari, conținutul fazei InPO_4 este mai mare decât cel al fazei In_2O_3 . Analiza EDX arată un raport al concentrațiilor In_2O_3 către InPO_4 în jur de 2:1 după tratamentul la temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ și de 1:1 după tratamentul la temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$. Acest raport scade până la 1:4 după tratamentul la temperatura de $750\text{ }^\circ\text{C}$. Aceste date sunt confirmate și prin analiza XRD (Fig. 3).

Investigațiile spectrelor de luminiscentă ale materialelor compozite preparate prin impregnarea templatelor poroase de InP cu soluții ale pământurilor rare urmată de tratament termic au demonstrat prezența pământurilor rare sub formă de nanocristalite de ErPO_4 cu structura xenotime și EuPO_4 cu structura monazite. Aceste structuri sunt confirmate prin analiza despicerilor Stark a tranzițiilor intra-centrale în ionii Er^{3+} sau Eu^{3+} .

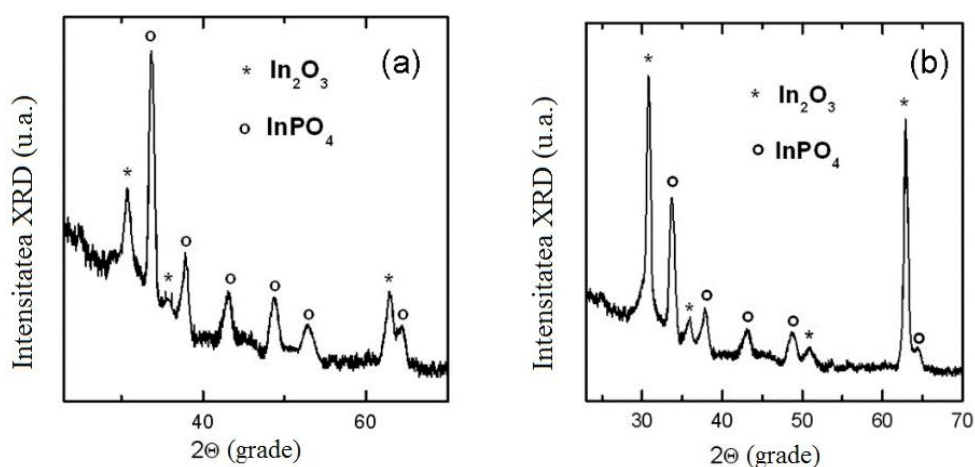


Fig. 3. Analiza XRD a materialelor compozite preparate în baza templatelor de InP tratate termic în decurs de 30 minute la temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ (a) și $750\text{ }^\circ\text{C}$ (b).

Spre deosebire de templatele de InP, în care ionii pământurilor rare nu sunt incorporați eficient nici în matricea de InP, nici în matricele oxizilor de In_2O_3 sau InPO_4 formați în rezultatul tratamentului termic, iar luminiscenta provine de la cristalitele ErPO_4 sau EuPO_4 , templatele poroase de Al_2O_3 sunt dopate eficient cu ioni de Cr^{3+} și Eu^{3+} prin impregnare cu o soluție de CrCl_3 și EuCl_3 , respectiv, și tratament termic posterior. Eficiența luminiscentei asociate cu ionii de Eu^{3+} crește cu creșterea temperaturii tratamentului termic până la $800\text{ }^\circ\text{C}$ și scade cu

creșterea temperaturii mai sus de 1000 °C, ceea ce indică la activarea eficientă a ionilor de Eu^{3+} în matricea $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ și $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, și la ineficiența activării în matricea $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Eficiența luminescenței asociate cu ionii de Cr^{3+} crește treptat cu creșterea temperaturii până la 1100 °C ceea ce indică activarea eficientă a ionilor Cr^{3+} în toate cele trei faze ale Al_2O_3 .

Spectrele de emisie la excitare cu impulsuri laser a templatelelor poroase de Al_2O_3 dopate cu pământuri rare și metale de tranziție demonstrează o redistribuire a intensității luminescenței către linia de emisie 694.6 nm a ionilor de Cr^{3+} la densități ridicate de excitare în templatele tratate termic la 1100 °C, iar în spectrele de emisie a templatelelor dopate cu ioni de Eu^{3+} și Ti^{3+} la densități de excitare mai mari decât 30 mJ/cm^2 apar linii înguste pe fundalul emisiei spontane, care sunt un indiciu al efectului laser aleatoriu.

Pentru mediile laser aleatorii o importanță deosebită o are puterea fonică de împrăștiere a luminii. Puterea fonică de împrăștiere a luminii a mediilor poroase de Al_2O_3 definită în termenii parcursului liber mediu de transport a fotonilor l_t a fost estimată din măsurătorile retro împrăștierii amplificate. Parcursul liber mediu este distanța medie de propagare a luminii necesară pentru randomizarea direcției de propagare în rezultatul împrăștierii. O valoare joasă a l_t corespunde unei eficiențe înalte de împrăștiere sau unei puteri fonice ridicate. Retro împrăștierea amplificată a luminii se referă la creșterea intensității reflectate de la un mediu aleatoriu de împrăștiere multiplă în direcția exact înapoi. Lățimea conului de retro împrăștierii W este legată direct de valoarea l_t . Pentru un mediu neabsorbant semi-infinit această relație [13] este

$$l_t = 0.7\lambda(1-R)/2\pi W \quad (1)$$

unde R este valoarea medie a coeficientul de reflecție internă la granița probei.

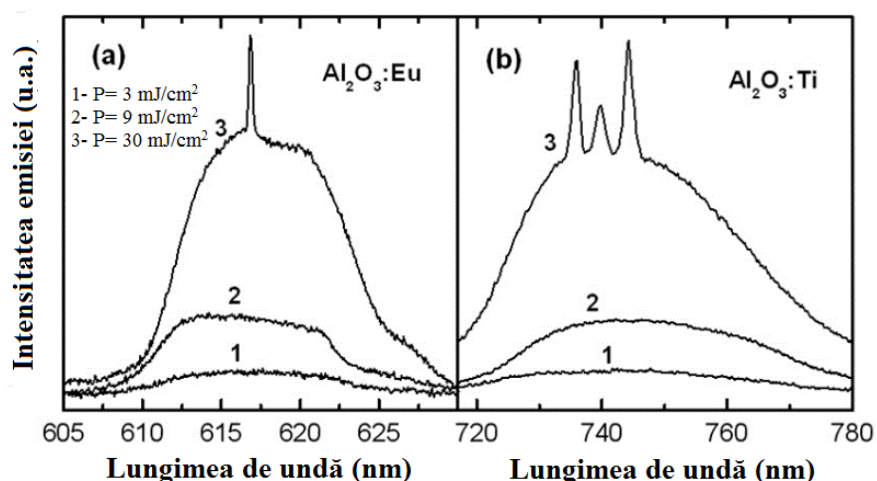


Fig. 4. Spectrele de emisie ale templatelelor de Al_2O_3 dopate cu Eu și Ti și tratate termic la 800 °C (a) și 1100 °C (b) măsurate la excitare cu impulsuri laser cu lungimea de undă de 532 nm.

S-a demonstrat că schimbarea morfologiei și gradului de porozitate al templatelor poroase de Al_2O_3 prin schimbarea condițiilor tehnologice de oxidare a foliilor de aluminiu oferă posibilitate de dirijare a parcursului liber mediu de transport al fotonilor, care atestă la lungimea de undă a radiației de 633 nm o creștere de la 4.7 μm până la 8.8 μm cu creșterea gradului de porozitate de la 10 % până la 25 % cu păstrarea diametrului porilor în jur de 50 nm, sau o creștere de la 4.7 μm până la 9.4 μm cu descreșterea diametrului porilor de la 50 nm până la 25 nm cu păstrarea gradului de porozitate în jur de 10 %. Deci, puterea fonică și eficiența de împrăștiere a luminii crește cu creșterea diametrului porilor.

La sfârșitul acestui capitol sunt prezentate rezultatele investigațiilor cu utilizarea spectroscopiei THz în domeniul de timp și spectroscopiei de fotoemisie cu raze X a modificării dirijate a stărilor de suprafață în nanomatrice din InP. Rezultatele spectroscopiei THz în domeniul de timp au fost interpretate în baza teoriei mediului efectiv, care reprezintă o generalizare a teoriei Maxwell-Garnet pentru particule de formă elipsoidală. Funcția dielectrică ε_h a mediului gazdă a fost calculată din funcția dielectrică Drude-Lorentz ținând cont de răspunsul rețelei cristaline și a plasmei, ultima având ca parametri concentrația electronilor liberi n și timpul de împrăștiere τ . Funcția dielectrică ε^* a mediului efectiv a fost determinată din ecuația [14]

$$\varepsilon^* = \varepsilon_h + f(\varepsilon_p - \varepsilon_h) \frac{2\varepsilon^*}{\varepsilon^* + \varepsilon_p} \quad (2)$$

unde porii sunt considerați a fi niște cilindri înfinit de lungi, cu constanta dielectrică $\varepsilon_p=1$ și factorul de umplere f . Factorul $2\varepsilon^*/\varepsilon^* + \varepsilon_p$ reprezintă raportul intensității câmpului electric radial în interiorul și în exteriorul porilor.

S-a demonstrat că conductibilitatea la întuneric a templatelor poroase de InP crește quasi-irreversibil după fotoexcitare și se restabilește doar după câteva ore în aer. Acest efect a fost explicat prin rezolvarea ecuației Poisson pentru diferite valori a energiei de pinning a nivelului Fermi datorită stărilor de suprafață. Această analiză arată că fotoexcitarea micșorează densitatea stărilor de suprafață. Modificarea semiconductorilor poroși prin fotoexcitare poate fi utilizată la procesarea materialelor, deoarece este o metodă curată, uscată și aria-selectivă de dirijare quasi-permanentă a conductibilității.

În *capitolul patru* sunt analizate morfologia, structura cristalografică, proprietățile optice și fotoelectrice ale nanotuburilor de TiO_2 .

La început se arată că procesele cheie responsabile de formarea anodică a straturilor nanoporoase de Al_2O_3 și de creștere a nanotuburilor de TiO_2 sunt similare. Ele au ca bază oxidarea metalului și creșterea porilor prin soluția chimică asistată de câmp electric a oxidului format. Creșterea oxidului la suprafața metalului are loc datorită interacțiunii metalului cu ionii

O^{2-} și OH^- . După formarea unui film de oxid inițial, acești ioni migrează prin stratul de oxid ajungând la interfața metal/oxid, unde ei intră în reacție cu metalul. Ionii metalici Ti^{4+} migrează din metal la interfața metal/oxid la aplicarea unui câmp electric, care-i deplasează spre interfața oxid/electrolit. La interfața oxid/electrolit are loc disoluția oxidului sistată de câmp electric. Datorită câmpului electric aplicat, legăturile Ti-O sunt polarizate și slăbite facilitând în acest mod disoluția cationilor metalici. Cationii Ti^{4+} se dizolvă în electrolit, iar anionii liberi O^{2-} migrează către interfața metal/oxid pentru a interacționa cu metalul. În procesul de anodizare are loc și disoluția chimică a metalului, sau a oxidului, în electrolitul acid. Disoluția chimică a oxidului de titan în electrolitul HF joacă un rol primordial în formarea nanotuburilor.

S-a demonstrat că concentrația optimală a electrolitului în bază de HF pentru obținerea nanotuburilor de TiO_2 cu diametrul mic este de 0.5 wt.%, iar prin aplicarea diferitor condiții de anodizare este posibilă dirijarea diametrului și lungimii nanotuburilor. Diametrul nanotuburilor crește monoton de la 30 nm până la 100 nm cu creșterea tensiunii de anodizare de la 5 V până la 30 V la o durată fixă a timpului tratamentului de 30 minute. În același timp, lungimea nanotuburilor crește de la 70 nm până la 400 nm. Parametrii geometrici ai structurilor produse sunt dirijate și prin durata tratamentului. Creșterea timpului de anodizare de la 3 minute până la 30 minute la o tensiune constantă de 10 V are ca rezultat creșterea diametrului nanotuburilor de la 30 nm până la 60 nm și creșterea lungimii de la 70 nm până la 200 nm. Un alt parametru, care determină parametrii geometrici este valoarea pH a electrolitului, care poate fi variată prin schimbarea compoziției electrolitului. Prin ajustarea compoziției electrolitului, și a valorii pH pot fi produse nanotuburi cu lungimea de 5 – 230 μm . Momentul esențial al acestei abordări constă în reacțiile de hidroliză în timpul anodizării, care conduc la acidificarea vârfului nanotuburilor. Într-un electrolit de fond neutru, această acidificare poate accelera reacțiile chimice de disoluție la vârful nanotubului, în timp ce restul nanotubului rămâne relativ stabil. Folosind o soluție neutră tamponată în calitate de electrolit și ajustând curentul anodic la o valoare optimală, poate fi creată o soluție acidă la vârful nanotubului, în timp ce la baza nanotubului valoarea pH este mai mare datorită migrației și difuziei speciilor în soluția tamponată. O altă cale pentru obținerea nanotuburilor cu diametrul mai mare și mai lungi este utilizarea electrolitelor anhidri. Nanotuburi de TiO_2 cu diametrul de până la 250 nm și lungimea de până la 40 μm au fost produși prin anodizare într-un amestec de HF și H_3PO_4 în etilen glicol.

În continuare sunt descrise condițiile tehnologice pentru formarea masivelor ordonate de nanotuburi TiO_2 cu diametrul intern dirijat. S-a propus de a utiliza variația temperaturii electrolitului pentru prepararea nanotuburilor de TiO_2 cu diametrul intern variabil la o valoare constantă a diametrului extern. Anodizarea foliilor de Ti s-a efectuat într-un electrolit cu etilen glicol și HF. S-a demonstrat că anodizarea cu variația temperaturii electrolitului de la $-20\text{ }^\circ C$ până la $+50\text{ }^\circ C$ conduce la formarea nanotuburilor de TiO_2 cu diametrul intern dirijat în

diapazonul de la 10 nm până la 250 nm la un diametru extern și o densitatea a nanotuburilor invariabilă (Fig. 5 și Fig. 6). Anodizarea la temperaturi joase conduce la formarea unui strat de nucleație auto-organizat, care rezultă în formarea ordonată a nanotuburilor de TiO_2 .

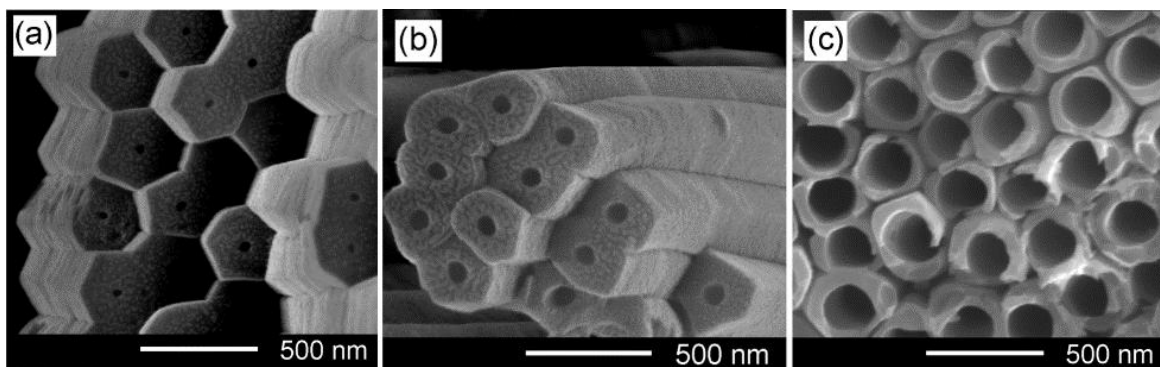


Fig. 5. Imaginea SEM a nanotuburilor de TiO_2 obținute la anodizarea foliilor de Ti la temperatura electrolitului de $-10\text{ }^\circ\text{C}$ (a); $0\text{ }^\circ\text{C}$ (b); și $+30\text{ }^\circ\text{C}$ (c).

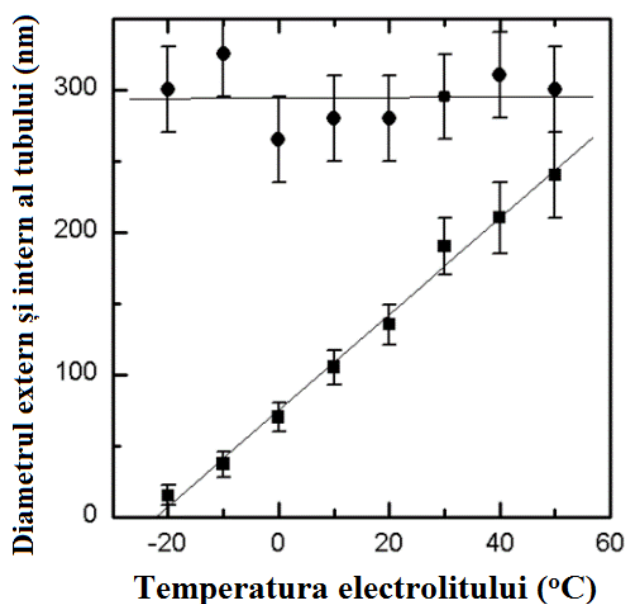


Fig. 6. Dependența diametrului intern (pătrate) și extern (cercuri) a nanotuburilor de TiO_2 de temperatura electrolitului.

Faptul că diametrul extern și densitatea nanotuburilor practic nu depind de temperatura electrolitului indică la posibilitatea de preparare a nanotuburilor de TiO_2 cu diametrul intern modulat printr-o simplă schimbare a temperaturii electrolitului în timpul anodizării. Această descoperire prezintă interes pentru elaborarea cristalelor fotonice în baza matricelor din nanotuburi de TiO_2 . Printre alte particularități de formare a nanotuburilor de TiO_2 la temperaturi joase s-a menționat formarea unei structuri poroase ordonate auto-aranjate la suprafața probei. Fiecare por la suprafață de fapt reprezintă un punct de inițiere a creșterii ulterioare a

nanotuburilor. O altă particularitate este structura cu pereți dubli a nanotuburilor observată după tratamentul termic la temperatura de 500 °C.

Influența tratamentului termic asupra structurii cristalografice a nanotuburilor de TiO₂ a fost studiată prin intermediul împrăștierii Raman și a difracției cu raze X. S-a demonstrat că structura inițial amorfă a nanotuburilor TiO₂ se transformă în faza cu structura anatas la tratamentul termic în sobă în decurs de 30 minute la temperatura 300 °C și în faza cu structura rutil la temperaturi mai mari de 700 °C (Fig. 7).

Pentru obținerea nanotuburilor de TiO₂ cu structura anatas a fost propusă o metodă nouă, rapidă și cost-efectivă, care constă în ardere în flacără de metan în decurs de câteva secunde, în loc de tratamentul termic în sobă în decurs de 30 minute.

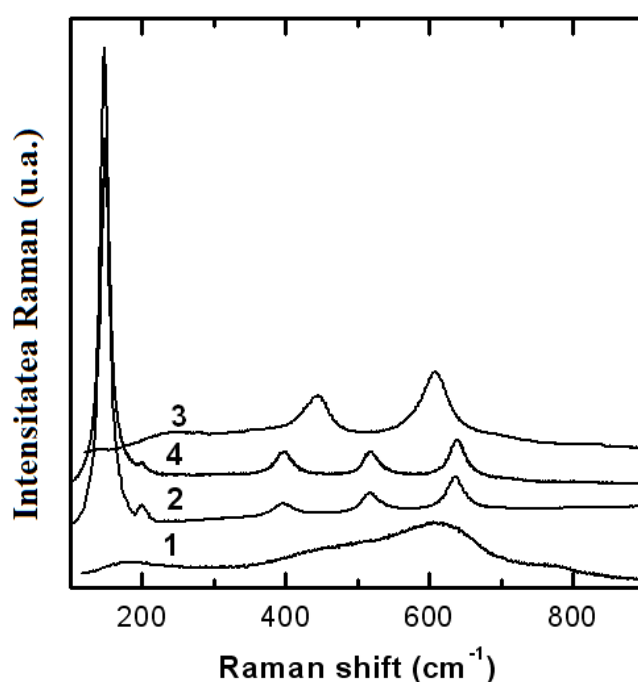


Fig. 7. Spectrele împrăștierii Raman ale nanotuburilor inițiale de TiO₂ (1) și a celor supuse tratamentului termic la 300 °C (2) și 700 °C (3) în sobă în decurs de 30 minute, sau arderii în flacără de metan în decurs de 3 secunde (4).

Investigațiile luminiscentei nanotuburilor TiO₂ tratate în sobă și a celor tratate în flacără au arătat că proprietățile radiative ale nanotuburilor depind atât de structura lor cristalină cât și de condițiile tratamentului termic. Spectrul de luminiscentă la temperaturi joase al nanotuburilor TiO₂ cu structura anatas produse prin tratament termic în sobă constă din două benzi excitonice în regiunea ultravioletă a spectrului (la 371 nm și 372 nm), iar cel al nanotuburilor cu structura rutil este predominant de o bandă excitonică la 402 nm și o bandă de emisie la 423 nm asociată cu recombinarea electronilor de pe nivelele capcană din apropierea benzii de conducție cu golurile

din banda de valență. Luminiscenta nanotuburilor TiO₂ produse prin ardere în flacăra de metan constă dintr-o bandă largă de emisie verde poziționată în jur de 500 nm.

Spectrul de catodoluminescență a unei matrice de nanotuburi TiO₂ constă dintr-o bandă largă de emisie slabă situată între 300 nm și 800 nm, asociată cu defecte de tipul vacanțelor de oxigen și/sau cu recombinarea radiativă a excitonilor auto-captați. Intensitatea catodoluminescenței este mult mai mare atunci când ea este înregistrată de la nanotuburi singulare sau de la clustere de nanotuburi. Distribuția spectrală și spațială a catodoluminescenței de la un cluster de nanotuburi de TiO₂ demonstrează formarea rezonatelor, care suportă moduri de tipul galeriei șoptitoare conform ecuației [15]

$$6R_i = \frac{hc}{nE} \left[N + \frac{6}{\pi} \arctan(\beta\sqrt{3n^2 - 4}) \right] \quad (3)$$

unde R_i este raza circumferinței înscrise în cavitatea optică, E este energia fotonului, n este indicele de refracție, c este viteza luminii, h este constanta Planck, N este ordinul de interferență a rezonanței și β este polarizarea, unde $\beta = n^{-1}$ pentru polarizarea magnetică transversală (TM) ($E \parallel c$) și $\beta = n$ pentru polarizarea electrică transversală ($E \perp c$).

Spectrul de catodoluminescență poate fi schimbat prin tratamentul termic al nanotuburilor de TiO₂. Banda largă de catodoluminescență a nanotuburilor amorse se transformă în urma tratamentului termic la 350 °C în două benzi cu maximele la 580 nm și 620 nm, care sunt asociate cu stările de suprafață și cu vacanțele de oxigen, respectiv. Tratamentul termic la temperatura de 500 °C conduce la deplasarea catodoluminescenței către lungimi de undă scurte, contribuția principală în luminiscentă provenind de la stările de suprafață și de la excitonii auto-captați. Contribuția excitonilor auto-captați este și mai substanțială în nanotuburile supuse arderii în flacăra de metan, spectrul de catodoluminescență în acest caz fiind deplasat spre lungimi de undă și mai scurte (maximul benzii de luminiscentă fiind situat la 540 nm). Tratamentul termic în sobă la temperaturi mai mari de 800 °C, din contra, conduce la deplasarea luminiscentei spre lungimi de undă mari, spectrul fiind format dintr-o bandă cu maximul la 840 nm, care provine de la structura rutil a nanotuburilor de TiO₂. Această bandă de catodoluminescență este asociată cu tranzițiile electronice în ionii interstițiali de Ti³⁺ în structura rutil.

În continuare sunt explorate efectele plasmonice de creștere a intensității luminiscentei nanotuburilor TiO₂ la depunerea filmelor metalice de Au și Ag. S-a observat că acoperirea nanotuburilor de TiO₂ cu filme de Ag cu grosimea 5 – 20 nm conduce la creșterea intensității luminiscentei de la marginea benzii interzise (din regiunea spectrală 380 – 440 nm) cu un ordin de mărime iar efectul acoperirii cu filme de Au este nesemnificativ. Pe de altă parte, luminiscenta din regiunea lungimilor de undă verzi (în jur de 500 nm) este ridicată prin depunerea filmelor subțiri de Au. Aceste efecte de amplificare a luminiscentei se explică prin

excitarea plasmonilor de suprafață în filmele subțiri de Au sau Ag. Relațiile de dispersie a plasmonilor de suprafață calculate din ecuațiile Maxwell [16] cu condițiile de frontieră este:

$$k_{SPP}(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_d(\omega) \cdot \varepsilon_m(\omega)}{\varepsilon_d(\omega) + \varepsilon_m(\omega)}} \quad (4)$$

unde $\varepsilon_m(\omega)$ și $\varepsilon_d(\omega)$ sunt permitivitățile metalului și dielectricului, respectiv, arată că frecvențele de rezonanță ale plasmonilor de suprafață pentru interfețele Ag/TiO₂ și Au/TiO₂ sunt ~3 eV și ~2.3 eV, respectiv (Fig. 8), iar densitatea stărilor plasmonilor de suprafață crește dramatic la apropierea de aceste frecvențe. Aceste interpretări sunt confirmate și prin măsurătorile spectrelor de absorbție ale nanotuburilor TiO₂ acoperite cu filme subțiri de Au sau Ag.

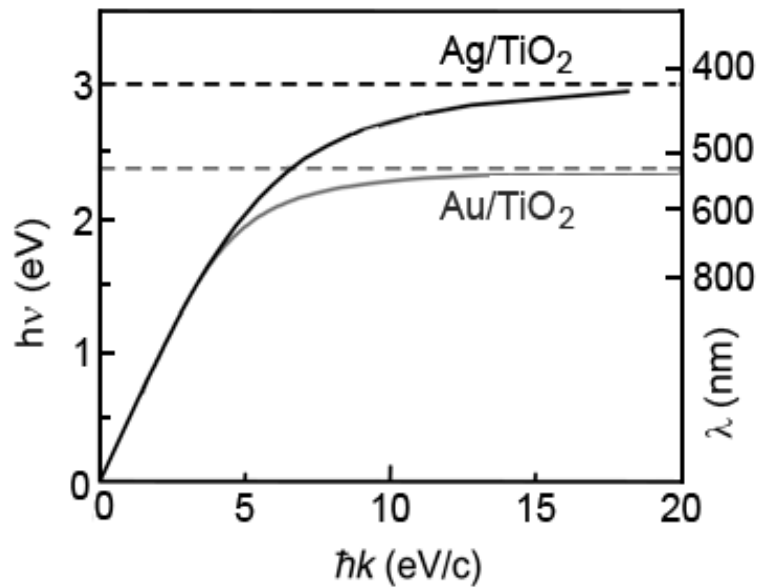


Fig. 8. Relațiile de dispersie a plasmonilor de suprafață la interfața Ag/TiO₂ și Au/TiO₂.

Perspectiva de utilizare a nanotuburilor metalizate de TiO₂ în lentile fotonice a fost analizată prin calcule teoretice. Proprietățile de focalizare ale lentilelor concave asamblate din nanotuburi metalizate de TiO₂ au fost comparate cu cele ale lentilelor asamblate din entități cilindrice formate din metamateriale cu indicele de refracție negativ $n = -1$ prin calcule numerice folosind împrăștierea multiplă a radiației. Aceste lentile sunt tolerante la introducerea dezordinii în aranjamentul nanotuburilor, un anumit grad de dezordine chiar conducând la îmbunătățirea calității spotului focal. Au fost efectuate de asemenea calcule numerice pentru optimizarea morfologiei nanotuburilor de TiO₂ în lentile fotonice plate. Proprietățile de focalizare ale lentilelor plate asamblate din suprafețele formate din clustere ale nanotuburilor de TiO₂ sau dovedit a fi mai bune decât cele ale lentilelor plate cu un aranjament regulat al nanotuburilor, totodată ele s-au dovedit a fi mai puțin sensibile la introducerea unei dezordine de 20% în poziția nanotuburilor.

Apoi sunt prezentate rezultatele investigațiilor relaxării fotoconductibilității și fotoconductibilității persistente în nanotuburi TiO_2 tratate termic la $400\text{ }^\circ\text{C}$. S-a demonstrat că relaxarea fotoconductibilității în masivele de nanotuburi de TiO_2 are loc în mod diferit în aer și în vid. În rezultatul desorbției oxigenului de la suprafața probelor, rezistența nanotuburilor descrește cu câteva ordine de mărime în vid în comparație cu rezistența lor în aer. Relaxarea fotoconductibilității conține două componente: una mai rapidă și alta mai lentă. Timpul de relaxare al componentei rapide este mai scurt în vid, iar cel al componentei lente în vid este mai lung, ceea ce conduce la fotoconductibilitatea persistentă. Expunerea la aer a acestei stări de fotoconductibilitate persistentă conduce la o nouă stare de fotoconductibilitate persistentă cu o rezistență mai mare, care, la rândul său poate fi transformată într-o nouă stare de conductibilitate la iradiere cu lumină vizibilă sau infraroșie. Ciclul stărilor de conductibilitate poate fi repetat prin evacuarea aerului și prin iradiere (Fig. 9), adică are loc un proces dirijat de comutare, care reprezintă o bază pentru elaborarea comutatoarelor optoelectronice.

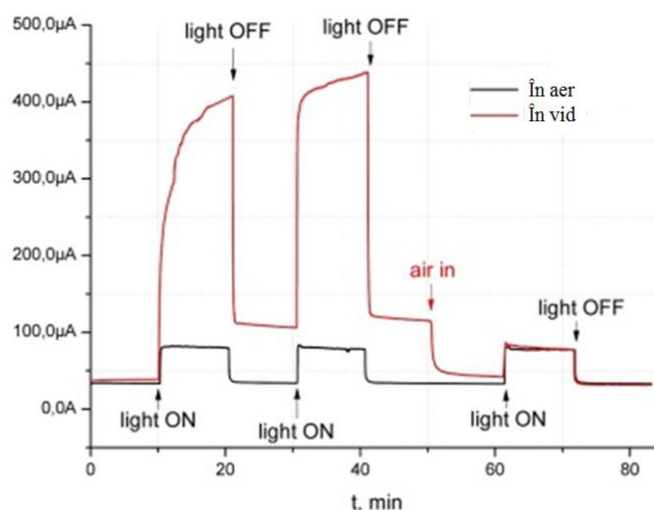


Fig. 9. Creșterea și relaxarea fotoconductibilitate în nanotuburi de TiO_2 sub excitare repetată în aer și în vid cu radiația de la o lampă xenon.

La sfârșitul acestui capitol sunt prezentate rezultatele și conceptul de schimbare dirijată a structurii cristaline a nanotuburilor și domeniul de aplicare a acestora.

De asemenea este prezentat un senzor de H_2 pe baza unui singur nanotub de TiO_2 .

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Concluzii

1. Au fost elaborate condiții tehnologice de obținere a masivelor poroase și nanotubulare de Al_2O_3 și TiO_2 cu diferit grad de porozitate și ordonare prin schimbarea condițiilor de anodizare electrochimică a foliilor de Al, și Ti. Prin aplicarea unui tratament termic membranelor poroase și nanotubulare de Al_2O_3 și TiO_2 se pot obține membrane cu diferite faze cristalografice.
2. Morfologia și gradul de porozitate ale masivelor poroase de Al_2O_3 influențează parcursul liber mediu de transport al fotonilor. Astfel scăderea lungimii parcursului liber mediu se datorează creșterii dimensiunii caracteristice a nanostructurii de la 25 nm la 50 nm, cu reducerea indicelui de refracție efectiv, generată de creșterea gradului de porozitate, care la rândul său conduce la scăderea reflexiei de la 60 la 30 %.
3. Studiile luminescenței masivelor poroase de Al_2O_3 dopate cu pământuri rare și metale de tranziție demonstrează posibilitatea de elaborare a materialelor fosforescente cu proprietăți de emisie și împrăștiere dirijată a luminii. A fost demonstrată activarea eficientă a ionilor de Eu^{3+} în matricea de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ și $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, precum și activarea inefficientă în matricea de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. S-a demonstrat eficiența activării ionilor de Cr^{3+} în fazele α , δ , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
4. Studiile luminescenței templatelor de InP dopate cu Eu și Er au demonstrat formarea structurilor xenotime de ErPO_4 și monazite de EuPO_4 cu posibilitatea obținerii emisiei în regiunea verde a spectrului în cazul templatelor dopate cu ioni Er^{3+} și obținerea emisiei în regiunea roșie în cazul templatelor dopate cu ioni de Eu^{3+} .
5. În cazul schimbării dirijate a stărilor de suprafață în nanomatricele din InP, s-a determinat că densitatea sarcinii de suprafață pentru InP este modificată de impulsul de fotoexcitare și se restabilește doar după păstrarea pentru câteva ore în aer. Calculul densității electronice pentru diferite energii de fixare a nivelului Fermi la suprafață sugerează că fotoexcitarea poate reduce densitatea stărilor de suprafață.
6. Procesul de formare a nanotuburilor de TiO_2 la temperaturi joase a demonstrat apariția stratului de nucleație auto-ordonat la suprafața probei și a confirmat posibilitatea obținerii structurilor nanotubulare cu pereți dubli, fără a recurge la o anodizare dublă. A fost demonstrată conexiunea genetică a învelișului extern al nanotuburilor cu stratul de nucleație pentru masivele nanotubulare de TiO_2 anodizate la temperaturi joase ale electrolitului.
7. Anodizarea la temperatură joasă a masivelor de TiO_2 a demonstrat posibilitatea obținerii nanotuburilor cu formă hexagonală și structură stratificată, în care planele de clivaj sunt perpendiculare pe axa nanotuburilor.

8. S-a demonstrat posibilitatea schimbării diametrului intern al nanotuburilor de la 10 până la 250 nm prin creșterea temperaturii electrolitului de la -20 până la +50 °C pe parcursul procesului tehnologic.
9. Nanotuburile singulare de TiO₂ obținute la temperaturi joase au demonstrat proprietăți de catodoluminescență îmbunătățită datorită formării rezonatoarelor în interiorul nanotuburilor izolate de TiO₂, astfel sugerând formarea modurilor rezonatorii de tipul galeriilor șoptitoare în nanotuburi individuale.
10. Tratarea termică cu fascicul laser prin aplicarea parametrilor tehnici corespunzători conduce la recristalizarea locală a nanotuburilor de TiO₂ cu formarea regiunilor cu structură cristalină anatase, anatase/rutile sau rutile. Recristalizarea selectivă generată de tratamentul cu fascicul laser permite obținerea ghidurilor de undă optică cu formă geometrică bine determinată.
11. S-a demonstrat că depunerea straturilor subțiri de Ag contribuie la amplificarea intensității luminescenței nanotuburilor de TiO₂ în regiunea spectrală 380-440nm, iar straturile subțiri de Au amplifică luminescența în regiunea lumini verzi a spectrului, datorită excitării plasmonilor de suprafață.
12. Proprietățile de focalizare pentru o lentilă plană construită dintr-o structură de tip super-rețea din clustere de nanotuburi metalizate de TiO₂ sunt mai bune în comparație cu lentila cu un aranjament ordonat al nanotuburilor. Structura super-rețea și structura cu 20% de perturbări pot fi considerate drept cristale fotonice bidimensionale amorfe cu diferite grade de perturbare. La optimizarea gradului de dezordine în cristale fotonice amorfe, este posibil de a obține lentile cu indice de refracție negativ ce lucrează la lungimi de undă mult mai mari decât diametrul și distanța dintre nanotuburile metalizate.
13. Relaxarea fotoconductibilității în masivele nanotubulare de TiO₂ a demonstrat posibilitatea obținerii unui proces dirijat de comutare, datorită prezenței mai multor stări cu conductibilitate diferită la temperatura camerei în nanotuburile de TiO₂.
14. S-a demonstrat posibilitatea obținerii senzorilor de H₂ în baza unui nanotub individual de TiO₂ integrat pe cip.

Recomandări

În urma analizei rezultatelor obținute în lucrare pot fi formulate următoarele recomandări în vederea identificării posibilităților de utilizare a masivelor poroase și nanotubulare de TiO₂, Al₂O₃ și InP.

1. Se recomandă utilizarea proprietăților de cristalizare selectivă a membranelor poroase și nanotubulare de TiO₂ și Al₂O₃ pentru aplicarea în rezonatori optici.
2. Masivele poroase și nanotubulare de InP, Al₂O₃ și TiO₂ pot fi utilizate în calitate de medii laser aleatoare.

3. Utilizarea procedurii de recristalizare locală cu formă geometrică bine determinată în baza masivelor nanostructurate de TiO_2 pentru înscrierea directă a ghidului optic, prezintă o metodă cost–efectivă de obținere a comutatoarelor și splitterelor optice. Acest procedeu poate fi aplicat și în cazul obținerii altor dispozitive optice și senzoriale.
4. Masivele nanotubulare de TiO_2 acoperite cu filme metalice demonstrează perspectiva aplicării lor în lentile fotonice în baza materialelor cu indicele de refracție negativ.
5. În baza masivelor nanotubulare de TiO_2 , dirijate prin expunerea la aer/vidare cât și prin iradiere, pot fi realizate comutatoare electronice.
6. Utilizarea nanotuburilor individuale de TiO_2 integrate într-un singur circuit oferă posibilitatea realizării unui senzori selectiv la diferite gaze.

BIBLIOGRAFIE

1. Gopal K. Mor ș.a. A review on highly ordered, vertically oriented TiO_2 nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. În: *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, Vol. 90, p. 2011-2075.
2. Zhonghai Zhang, Md. Faruk Hossain, Takakazu Takahashi. Photoelectrochemical water splitting on highly smooth and ordered TiO_2 nanotube arrays for hydrogen generation. În: *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, Vol. 35, p. 8528-8535.
3. Vardan Galstyan, Elisabetta Comini, Guido Faglia and Giorgio Sberveglieri. TiO_2 nanotubes: recent advances in synthesis and gas sensing properties. În: *Sensors*, 2013, Vol.13, p. 14813-14838.
4. Jung Tae Park, Won Seok Chi, Sang Jin Kim, Daeyeon Lee, Jong Hak Kim. Mesoporous TiO_2 Bragg Stack templated by graft copolymer for dye-sensitized solar cells. În: *Nature, Scientific Reports*, 2014, Vol. 4, nr. 5505.
5. Kaifu Huo, Biao Gao, Jijiang Fu, Lingzhou Zhaod and Paul K. Chu. Fabrication, modification, and biomedical applications of anodized TiO_2 nanotube arrays. În: *RSC Advances*, 2014, Vol. 4, nr. 17300.
6. Vrazquez M., Hernandez-Vrelez M., Pirota K., Asenjo A., Navas D., Velrazquez J., Vargas P., and Ramos C. Arrays of Ni nanowires in alumina membranes: magnetic properties and spatial ordering. În: *The European Physical Journal B*, 2004, Vol. 40, p. 489–497.
7. Toshihiro Nakamura, Bishnu P. Tiwari, and Sadao Adachi. Control of random lasing in $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanopowders. În: *Applied Physics Letters*, 2011, Vol. 99, nr. 231105.
8. Chiba R., Yoshimura F., Yamaki J., Ishii T., Yonezawa T., Endou K. Ionic conductivity and morphology in Sc_2O_3 and Al_2O_3 doped ZrO_2 films prepared by the sol-gel method. *Solid State Ion*, 1997, Vol. 104, p. 259–266.

9. Chi Lu, Zhi Chen, Anodic Aluminum Oxide – Based Nanostructures and Devices, În: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 2011, Vol. 11, p. 235-259.
10. Prucnal S., Zhou S., Ou X., Reuther H., Liedke M. O., Mucklich A., Helm M., Zuk J., Turek M., Pyszniak K. and Skorupa W. InP nanocrystals on silicon for optoelectronic applications. În: Nanotechnology, 2012, Vol. 23, nr. 485204.
11. Radhanpura K., Hargreaves S., Lewis R. A., Sirbu L., and Tiginyanu I. M. Heavy noble gas (Kr, Xe) irradiated (111) InP nanoporous honeycomb membranes with enhanced ultrafast all-optical terahertz emission, În: Applied Physics Letters, 2010, Vol. 97, 181921.
12. Reid M., Cravetchi I. V., Fedosejevs R., Tiginyanu I. M., and Sirbu L. Enhanced terahertz emission from porous InP (111) membranes, În: Applied Physics Letters, 2005, Vol. 86, 021904.
13. F.J.P. Schuurmans, D. Vanmaekelbergh, J. van de Lagemaat, Ad Lagendijk, Strongly Photonic Macroporous Gallium Phosphide Networks. În: Science, 1999, Vol. 284, pag.141-143.
14. D. Polder and J. H. van Santen. The effective permeability of mixtures of solids. În: Physica, 1946, Vol.12, p. 257.
15. Alivov Y, Fan ZY. A TiO₂ nanostructure transformation: from ordered nanotubes to nanoparticles. În: Nanotechnology, 2009, Vol. 20, p.405610.
16. H. Raether, Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings. Berlin: Springer, 1988, p. 47. ISBN: 978-3-540-17363-2 (Print) 978-3-540-47441-8 (Online)

LISTA PUBLICAȚIILOR AUTORULUI LA TEMA TEZEI

1. Monografii

1.1. capitol în monografii

1. Tiginyanu, I.M.; Lupan, O.; Ursaki, V.V.; Chow, L.; **Enachi, M.** Nanostructures of Metal Oxides. În: Comprehensive Semiconductor Science and Technology. Ed. Pallab Bhattacharya, Roberto Fornari, Hiroshi Kamimura. Elsevier, 2010, Vol. 3, p. 397-464.

2. Articole în diferite reviste științifice

2.1. în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS

1. **Enachi M.**, Sarua A., Stevens-Kalceff M., Tiginyanu I., Ursaki V. Design of titania nanotube structures by focused laser beam writing. În: Journal of Applied Physics, 2013, Vol. 114, nr.234302.
2. **Enachi M.**, Stevens-Kalceff M., Burlacu A., Tiginyanu I., Ursaki V. Processing-Induced Modification of Photo- and Cathodoluminescence Spectra of TiO₂ Nanotubes. În: ECS Transactions, 2012, Vol. 45, p.167-173.

3. Lloyd-Hughes J., Müller S., Sculari G., Bishop H., Crossley A., **Enachi M.**, Sirbu L., Tiginyanu I. M. Photoinduced modification of surface states in nanoporous InP. În: Applied Physics Letters, 2012, Vol. 100, nr.132106.
4. Volciuc O., Monaico E., **Enachi M.**, Ursaki V. V., Pavlidis D., Popa V., Tiginyanu I. M. Morphology, luminiscence, and electrical resistance response to H₂ and CO gas exposure of porous InP membranes prepared by electrochemistry in a neutral electrolyte. În: Applied Surface Science, 2010, Vol. 257, p. 827-831.
5. **Enachi M.**, Stevens-Kalceff M., Tiginyanu I., Ursaki V. Cathodoluminiscence of TiO₂ nanotubes prepared by low-temperature anodization of Ti foils. În: Materials Letters, 2010, Vol. 64, p. 2155-2158.
6. **Enachi M.**, Tiginyanu I., Sprincean V., Ursaki V. Self-organized nucleation layer for the formation of ordered arrays of double-walled TiO₂ nanotubes with temperature controlled inner diameter. În: Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters, 2010, Vol. 4, p. 100-102.
7. Ursaki V., Tiginyanu I., Sirbu L., and **Enachi M.** Luminiscent materials based on semiconductor compound templates for random laser applications. Physica Status Solidi C, Vol. 8, 2009, p. 1097-1104.
8. Tiginyanu I., Ursaki V., Sirbu L., **Enachi M.**, Monaico E. Novel phosphors based on porous materials. În: Physica Status Solidi C, 2009, Vol. 6, p. 1587-1591.
9. Sergentu V., Tiginyanu I., Ursaki V., **Enachi M.**, Albu S., Schmuki P. Prediction of negative index material lenses based on metallo-dielectric nanotubes. În: Physica Status Solidi (RRL), 2008, Vol. 2, p. 242-244.

2.2. în reviste din Registrul Național al revistelor de profil, cu indicarea categoriei

1. **Enachi M.** Particularitățile de obținere a masivelor nanostructurate de Al₂O₃ și TiO₂. În: Meridian Ingineresc, 2014, Vol.4, p. 53-57.
2. Sergentu V., Zalamai V., **Enachi M.**, Ursaki V., Tiginyanu I. Numerical optimization of metallized titania nanotube morphologies for negative index material flat lens applications. În: Moldavian Journal of the Physical Sciences, 2010, Vol. 9, p. 333-338.
3. **Enachi M.**, Trofim V., Coseac V., Tiginyanu I., Ursaki V. Structure and luminiscence properties of porous alumina templates doped with rare earth elements and transition metals. În: Moldavian Journal of the Physical Sciences, 2009, Vol. 8, p. 207-213.
4. **Enachi M.**, Trofim V., Coseac V., Tiginyanu I., Ursaki V. Characterization of structure and luminiscence of titania nanotubes. În: Moldavian Journal of the Physical Sciences, 2009, Vol. 8, p. 214-220.

3. Materiale/ teze la forurile științifice

3.1. conferințe internaționale (peste hotare)

1. **Enachi M.**, Sarua A., Stevens-Kalceff M., Tiginyanu I., Ghimpu L., Ursaki V. Design of titania nanotube structures by focused laser beam writing. În: CAS 2013 Proceedings, International Semiconductor Conference, Sinaia, 2013, p.149-152.
2. Lloyd-Hughes J., Müller S., Sculari G., Bishop H., Crossley A., **Enachi M.**, Sirbu L., Tiginyanu I. Photoinduced modification of surface states in nanoporous InP. În: Materials of the 8th International Conference Porous Semiconductors - Science and Technology, PSST-2012, Malaga, Spain, 2012, p. 221-222.
3. Tiginyanu I., Monaico E., Badinter E., Ioisher A., **Enachi M.** Dielectric and metallo-dielectric 2D quasi-periodic nanomaterials for photonic and electronic applications. În: 10th Expert Evaluation & Control of Compound Semiconductor Materials & Technologies, EXMATEC - 2010, Darmstadt/Seeheim, Germany, 2010, p.173-176.

3.2. conferințe internaționale în republică

1. **Enachi M.**, Lupan O., Braniște T., Sarua A., Adelung R., Tiginyanu I. Nano-senzor de hidrogen în baza unui singur nanotub de TiO₂. În: Proceedings of the 8th the International Conference on Microelectronics and Computer Science & the 5th Conference of the Physicist of Moldova, ICMCS-2014, Chișinău, 2014, p.152-155.
2. **Enachi M.**, Braniste T., Borodin E., Postolache V. Relaxation of Photoconductivity and Persistent Photoconductivity in TiO₂ nanotubes, În: Proceedings of the 2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, ICNBME-2013, Chișinău, 2013, p.67-70.
3. **Enachi M.**, Lloyd-Hughes J., Müller S., Sculari G., Bishop H., Crossley A., Sirbu L., Tiginyanu I. Photoinduced modifications of surface states in porous structures of InP. În: Proceedings of the 4th International Conference “Telecommunications, Electronics and Informatics”, ICTEI-2012, Chișinău, Republica Moldova, 2012, p. 94-97.
4. **Enachi M.** Surface plasmon enhanced luminiscence from Au covered titania nanotubes burned in a methane flame. În: Proceedings of the 7th International Conference on Microelectronics and Computer Science, ICMCS-2011, Chișinău, 2011, p. 125-128.
5. **Enachi M.**, Ursaki V., Sergentu V., Tiginyau I. Surface Plasmon Enhanced Luminiscence from Ag covered Anatase Titania Nanotubes. În: Proceedings of the International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering , ICNBME-2011, Chișinău, 2011, p. 33-35.
6. **Enachi M.** High aspect ratio self-ordered alumina nanotubes, SEM and EDX characterization. În: Proceedings of 6th the International Conference on Microelectronics and Computer Science, ICMCS-2009, Chișinău, 2009, p. 182-185.
7. Enachi M. Nanotuburi de TiO₂ auto-ordonate, caracterizarea SEM și EDX. În: Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților , Chișinău, 2007, Vol. 1, p. 100-103.

ADNOTARE

la teza „Morfologia și proprietățile optice ale nanocompozitelor în baza matricelor semiconductoare și dielectrice din InP, Al₂O₃ și TiO₂”, prezentată de Enachi Mihail pentru conferirea gradului de doctor în științe fizice. Teza a fost perfectată în UTM, Chișinău, în 2014, este scrisă în limba română și constă din introducere, 4 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 217 titluri, 148 pagini text de bază, 109 figuri, 5 tabele. Rezultatele obținute sunt publicate în 24 lucrări științifice.

Cuvinte cheie: nanostructuri, nanotuburi, luminiscentă, microcatodoluminiscentă, microlasere aleatorii, lentile cu indice de refracție negativ, metamateriale, nanosenzori.

Domeniul de studii: nanotehnologii și nanomateriale noi funcționale.

Scopul lucrării: constă în elaborarea de masive nanoporoase și nanotubulare în baza materialelor semiconductoare și dielectrice, identificarea metodelor dirijate de modificare a morfologiei, luminiscentei, microcatodoluminiscentei, indicelui de refracție, sensibilității, a rezonanței plasmonice precum și a fotoconductibilității persistente în membranele nanotubulare și nanoporoase.

Obiectivele. Elaborarea structurilor nanotubulare și nanoporoase prin procedeele de anodizare electrochimică. Elaborarea tehnologiilor de dopare a acestora și modificare a structurii cristaline. Elaborarea nanomaterialelor luminiscente în baza oxizilor nanostructurați precum și a celor dopați cu elemente ale pământurilor rare și a metalelor de tranziție pentru aplicații în microlasere aleatorii. Investigarea emisiei catodoluminiscente și formarea rezonatoarelor în clustere de TiO₂. Elaborarea de senzori optici și materiale fotocatalitice cu proprietăți îmbunătățite prin aplicarea efectelor de rezonanță plasmonică în masivele nanostructurate. Determinarea posibilităților de aplicare și metodelor de realizare a lentilelor fotonice în baza masivelor nanotubulare de TiO₂. Elaborarea tehnologiei de modificare dirijată a structurii cristaline a masivelor nanostructurate. Realizarea unor nanosenzori în baza materialelor nanostructurate.

Noutatea și originalitatea științifică. A fost demonstrată posibilitate modificării dirijate a morfologiei și dimensiunilor geometrice ale masivelor nanotubulare de TiO₂ și Al₂O₃ prin modificarea temperaturii de anodizare electrochimică a foliilor de Al și Ti. Prin intermediul luminiscentei, microcatodoluminiscentei au fost determinate canalele de recombinare radiativă în masive de nanotuburi TiO₂ și template de InP și Al₂O₃ dopate cu ioni de pământuri rare și metale de tranziție. A fost demonstrată emisia stimulată și efectul laser aleatoriu în nanostructurile de Al₂O₃ și formarea rezonatoarelor, care suportă moduri de tipul galeriei șoptitoare într-un cluster de nanotuburi de TiO₂. S-a demonstrat că depunerea filmelor de Ag și Au pe nanotuburile de TiO₂ oferă posibilitatea amplificării intensității luminiscentei în diferite regiuni spectrale. În cazul membranelor de InP s-a determinat că densitatea sarcinii de suprafață este modificată de impulsul de fotoexcitare. Prin utilizare fasciculului laser a fost demonstrată posibilitatea ”înscrierii” dirijate a structurii cristaline în membranele de TiO₂.

Problema științifică soluționată. Constă în elaborarea tehnologiilor de obținere a materialelor nanocompozite în baza templatelor poroase de InP și Al₂O₃ și masivelor de nanotuburi TiO₂ pentru aplicații în lasere aleatorii, comutatoare optoelectronice, dispozitive plasmonice și fotonice.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării. Prin intermediul micro-CL a fost posibilă vizualizarea și studierea distribuției spectrale a luminiscentei de la nanotuburile singulare de TiO₂. Templatele nanostructurate de InP, Al₂O₃ și TiO₂ s-au dovedit a fi utile pentru incorporarea ionilor elementelor pământurilor rare și ale metalelor de tranziție precum și activarea lor, pentru utilizarea în microlasere aleatorii. S-a demonstrat că acoperirile subțiri de Au și Ag influențează asupra spectrului de rezonanță plasmonică în structurile nanotubulare de TiO₂. S-a demonstrat că procedeul de modificare quasi-fotoindusă a conductibilității permite de a modifica quasi – permanent conductibilitatea membranelor poroase de InP. A fost dezvoltată o tehnologie nouă pentru obținerea ghidurilor de undă optică bazate pe posibilitatea schimbării dirijate a structurii cristaline a masivelor nanotubulare prin iradiere cu un fascicul laser focalizat. A fost demonstrată fezabilitatea utilizării nanotuburilor singulare de TiO₂ ca senzor de gaz.

ABSTRACT

of the thesis „Morphology and optical properties of semiconductor and dielectric matrices based nanocomposites from InP, Al₂O₃ and TiO₂”, presented by Enachi Mihail for the competition of Doctor degree in Physics. The thesis was performed at UTM, Chişinău, in 2014. It is written in Romanian and consists of introduction, 4 chapters, general conclusions and recommendations, 217 title bibliography, 148 base text pages, 109 figures, 5 tables. The results are published in 24 scientific works.

Keywords: nanostructures, nanotubes, luminescence, microcathodoluminescence, random microlasers, negative refraction index lenses, metamaterials, nanosensors.

Field of study: nanotechnology and novel functional nanomaterials.

Aim of the work: development of nanoporous and nanotubular matrices based on semiconducting and dielectric materials, identification of methods for controllable modification of morphology, luminescence, microcathodoluminescence, refraction index, sensitivity, plasmonic resonance as well as of persistent photoconductivity in nanotubular and nanoporous membranes.

Objectives: Development of nanotubular and nanoporous structures by means of electrochemical anodization. Development of their doping technology and modification of their crystalline structure. Development of luminescent nanomaterials based on nanostructured as well as rare earth and transition metal doped oxides for random microlasers applications. Investigation of cathodoluminescence emission and resonators formation in TiO₂ clusters. Development of optical sensors and photocatalytic materials with improved properties by applying the plasmonic resonance effect in nanostructured matrices. Determination of applicability and methods to produce photonic lenses based on TiO₂ nanotubular matrices. Development of the technology for controlled modification of nanostructured matrix crystalline structure. Development of nanosensors based on nanostructured materials.

Novelty and scientific originality. The possibility to control the morphology and geometric dimensions of TiO₂ and Al₂O₃ nanotubular matrices by changing the Al and Ti foil electrochemical anodization temperature. The channels of radiative recombination in rare earth and transition metal ion doped InP and Al₂O₃ templates and TiO₂ nanotube matrices were determined by means of luminescence and microcathodoluminescence. Stimulated emission and random laser effect in Al₂O₃ nanostructures were demonstrated as well as the formation of resonators supporting whispering gallery modes in a TiO₂ nanotube cluster. The deposition of Ag and Au films on TiO₂ nanotubes proved to enhance the luminescence intensity in different spectral regions. In the case of InP membranes, the photoexcitation pulse changed the surface charge density. The possibility to controllably „write” the crystalline structure in TiO₂ membranes by means of a laser beam was demonstrated.

The solved scientific problem consists in the development of technology for the production of nanocomposit materials based on InP and Al₂O₃ porous templates and TiO₂ nanotube matrices for random laser, optoelectronic switch, plasmonic and photonic device applications.

Theoretical significance and practical value of the work. Micro-CL made the visualization and study of the spectral distribution of luminescence from TiO₂ singular nanotubes possible. InP, Al₂O₃ and TiO₂ nanostructured templates proved to be useful for the incorporation of rare earth element and transition metal ions as well as for their activation for their application in random microlasers. Thin coatings of Au and Ag proved to influence the plasmonic resonance spectrum in TiO₂ nanotubular structures. The process of quasi-photoinduced modification of conductivity proved to allow the quasi-permanent modification of the conductivity of InP porous membranes. A new technology for the production of optical waveguides based on the controlled modification of the crystalline structure of nanotubular matrices by focused laser beam irradiation was developed. TiO₂ singular nanotubes proved to be useful as gas sensors.

АННОТАЦИЯ

диссертации на тему "Морфология и оптические свойства нанокompозитов на основе полупроводниковых и диэлектрических матриц из InP, Al₂O₃ и TiO₂", представленной Енаки Михаилом на соискание доктора физических наук. Диссертация выполнена в Техническом Университете Молдовы, Кишинев 2014, написана на румынском языке и состоит из введения, четырех глав, выводов и рекомендаций, библиографии из 217 наименований, 148 страниц основного текста, 109 рисунков, 5 таблиц. Результаты исследования опубликованы в 24 научных работах.

Ключевые слова: наноструктуры, нанотрубки, люминесценция, микрокатодолюминесценция, случайные микролазеры, линзы с отрицательным показателем преломления, метаматериалы, наносенсоры.

Область исследования: нанотехнологии и новые функциональные наноматериалы.

Цель работы: заключается в разработке нанотрубчатых и нанопористых массивов на основе полупроводниковых и диэлектрических материалов, определения управляемых методов по изменению морфологий, люминесценций, микрокатодолюминесценций, показателя преломления, чувствительности, плазменного резонанса и продолжительной фотопроводимости в нанотрубчатых и нанопористых мембранах.

Задачи. Разработка нанотрубчатых и нанопористых структур посредством электрохимического анодирования. Разработка технологий по их легированию и изменению их кристаллической структуры. Разработка люминесцентных наноматериалов на основе наноструктурированных оксидов, а также оксидов легированных редкоземельными элементами и переходными металлами для применения в случайных микролазерах. Исследование катодолюминесцентной эмиссии и формирование резонаторов в кластерах TiO₂. Разработка оптических датчиков и фотокаталитических материалов с улучшенными свойствами, с применением эффектов плазменного резонанса в наноструктурированных матрицах. Определение возможностей применения и способов получения фотонных линз на основе нанотрубчатых структур TiO₂. Создание наносенсоров на основе наноструктурированных массивов.

Научная новизна. Была продемонстрирована возможность управляемым изменением морфологии и геометрических размеров нанотрубчатых массивов TiO₂ и Al₂O₃ посредством изменения температуры электрохимического анодирования листов Al и Ti. С помощью люминесценций, микрокатодолюминесценций были определены радиационные каналы рекомбинаций в нанотрубчатых массивах TiO₂ и пористых матрицах Al₂O₃ и InP, легированные редкоземельными и переходными металлами. Было показано вынужденное излучение и эффект случайного лазерного излучения в наноструктурах Al₂O₃ и формирование резонаторов, которые поддерживают моды по типу шептательных галерей в кластере нанотрубок TiO₂. Было показано, что осаждение слоёв Ag и Au на нанотрубках TiO₂ позволяет повысить интенсивность люминесценций в различных спектральных областях. В случае мембран InP было установлено, что плотность поверхностного заряда изменяется фотовозбудительным импульсом. С помощью лазерного луча была продемонстрирована возможность управляемой "записи" кристаллической структуры в мембранах TiO₂.

Решённая научная проблема. Является разработка технологий для производства нанокompозитных материалов на основе пористых матриц InP, Al₂O₃ и нанотрубчатых массивов TiO₂ для применения в случайных лазерах, оптоэлектронных переключателях, фотонных и плазменных устройствах.

Теоретическая значимость и ценность работы. Посредством микро-CL была возможность просмотреть и изучить спектральное распределение люминесценции в отдельных нанотрубоках TiO₂. Наноструктурные матрицы InP, Al₂O₃ и TiO₂, как было показано, могут быть полезными для включения ионов редкоземельных элементов и переходных металлов, а также их активирование, для использования в случайных микролазерах. Было показано, что тонкие покрытия Au и Ag влияют на спектр плазменного резонанса нанотрубчатых структур TiO₂. Было показано, что процесс модификации квази-фотовнедрённой проводимости позволяет изменять квази-постоянной проводимости пористых мембран InP. Также была разработана технология для создания оптических волноводов на основе возможности изменения кристаллической структуры нанотрубчатых массивов посредством облучения с помощью сфокусированного лазерного луча. Была показана возможность использования одиночных нанотрубок TiO₂ в качестве датчиков газа.

ENACHI MIHAIL

**MORFOLOGIA ȘI PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE
NANOCOMPOZITELOR ÎN BAZA MATRICELOR
SEMICONDUCTOARE ȘI DIELECTRICE
DIN InP, Al₂O₃ ȘI TiO₂**

134.01 FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Autoreferatul tezei de doctor în științe fizice.

Aprobat spre tipar: 27.04.2015
Hârtie offset. Tipar RISO.
Coli de tipar: 2,0.

Formatul hârtiei 60x84 1/16
Tirajul 50 ex.
Comanda nr. 40

U.T.M., MD-2004, Chișinău, bd. Ștefan cel Mare, 168
Secția Redactare și Editare a U.T.M.
MD-2068, Chișinău, str. Studenților, 9/9

© Enachi Mihail, 2015