

**INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A  
MOLDOVEI**

**Cu titlu de manuscris**

**C.Z.U.: 621.315.592**

**BURLACU ALEXANDRU**

**LUMINESCENȚA ȘI EFECTE LASER ÎN STRATURI  
NANOSTRUCTURATE ȘI MICROSTRUCTURI DE ZnO  
CRESCUTE PRIN DEPUNERE CHIMICĂ DIN VAPORI ȘI  
ELECTROCHIMICĂ**

**134.01 – FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR**

Autoreferatul tezei de doctor în științe fizice

**Chișinău, 2017**

**Teza a fost elaborată în** cadrul Laboratorului Structuri Semiconductoare de Dimensiuni Reduse al Institutului de Fizică Aplicată al AȘM ulterior încadrat în Laboratorul de Nanotehnologii al Institutului de Inginerie Electronică și Nanotehnologii „D. Ghițu”.

**Conducător științific:**

**URSACHI Veaceslav** doctor habilitat în științe fizico-matematice, conferențiar cercetător

**Consultant științific:**

**RUSU Emil** doctor habilitat în științe tehnice, conferențiar cercetător

**Referenți oficiali:**

**CARAMAN Mihail** doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar

**IOVU Mihail** doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor cercetător

**Componenta Consiliului Științific Specializat:**

**CULIUC Leonid** președinte, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, academician

**VATAVU Sergiu** secretar științific, doctor în științe fizico-matematice, conferențiar cercetător

**NEDEOGLO Dmitrii** doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar

**ȚIULEANU Dumitru** doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar

**COJOCARU Ion** doctor în științe fizico-matematice

**Susținerea va avea loc la 17 noiembrie 2017, ora 15-00 în ședința Consiliului Științific Specializat D 02.134.01 – 04 din cadrul Institutului de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei, str. Academiei 5, Chișinău, MD – 2028**

Teza de doctor și autoreferatul pot fi consultate la Biblioteca Științifică Centrală „A. Lupan”, Academia de Științe a Moldovei (str. Academiei 5a, MD-2028, Chișinău, Republica Moldova) și la pagina web a C.N.A.A. ([www.cnaa.md](http://www.cnaa.md)).

Autoreferatul a fost expediat la 15 octombrie 2017.

Secretar științific al Consiliului Științific

Specializat D 02.134.01 – 04,

doctor, conferențiar cercetător

\_\_\_\_\_ VATAVU Sergiu

Conducător științific:

doctor habilitat, conferențiar cercetător

\_\_\_\_\_ URSACHI Veaceslav

Consultant științific:

doctor habilitat, conferențiar cercetător

\_\_\_\_\_ RUSU Emil

Autor

\_\_\_\_\_ BURLACU Alexandru

## REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

### Actualitatea și importanța problemei abordate în lucrare.

Oxidul de zinc este folosit în forma sa policristalină de mai bine de un secol într-o gamă largă de aplicații [1 – 3]. Lipsa centrului de simetrie în structura wurtzit a materialului în combinație cu puterea mare de cuplaj electromecanic rezultă în proprietăți piezoelectrice și piroelectrice importante, ceea ce determină aplicații largi ale oxidului de zinc în actuatoare mecanice și senzori piezoelectrice [4, 5].

În ultimele decade a crescut interesul față de oxidul de zinc pentru aplicații fotonice și optoelectronice [6 – 9] datorită proprietăților sale semiconductoare excelente precum ar fi mobilitatea electronică și conductibilitate termică înaltă, transparență optică bună, bandă interzisă largă (3,36 eV la temperatura camerei), energie de legătură mare a excitonilor (60 meV), câștig optic semnificativ ( $320 \text{ cm}^{-1}$  la temperatura camerei), prag înalt de distrugere sub excitații puternice, rezistență sporită față de acțiunea radiației. Aceste aplicații includ celule fotovoltaice, diode emițătoare de lumină, lasere și detectoare.

O altă proprietate specifică a oxidului de zinc, care reiese din posibilitatea de schimbare multiplă a direcțiilor de creștere a structurii wurtzit și ionicitatea înaltă a suprafețelor polare [4, 5], este asigurarea condițiilor pentru obținerea unei diversități bogate de micro/nanostructuri, așa ca nanofire, nanocordoane, nanoinele, nanospirale/nanoarcuri, nanocoșuri, nanopieptene, etc, multe dintre care pot fi utile pentru crearea laserelor.

Adesea, relevanța materialului pentru anumite aplicații depinde esențial de morfologia și forma geometrică a structurilor produse. În pofida progresului atins în studiul proprietăților oxidului de zinc, mai rămân obstacole tehnologice importante pentru dirijarea eficientă a morfologiei structurilor și realizarea aplicațiilor largi optoelectronice și fotonice.

Una dintre problemele, care nu erau rezolvate la momentul inițierii acestei lucrări era elaborarea condițiilor tehnologice pentru obținerea microstructurilor și nanostructurilor de ZnO cu morfologia și forma geometrică dirijată pentru aplicații în calitate de rezonatoare laser. Nu erau determinate mecanismele de creștere a structurilor cu diferite morfologii în funcție de tehnologiile aplicate. Nu erau elucidate mecanismele de formare a rezonatoarelor, care determină structura modurilor de emisie laser, în particular pentru nanodiscuri, nanotetrapode și structuri cu o morfologie mai complexă.

În afară de structura și calitatea rezonatoarelor, performanțele laserelor sunt influențate de calitatea optică a mediului activ. Din acest punct de vedere nu erau identificate cu certitudine

proprietățile de emisie a luminii și canalele de recombinare radiativă în funcție de condițiile tehnologice de creștere a structurilor de ZnO.

De o importanță majoră pentru diverse aplicații a materialelor semiconductoare, în particular în tehnologiile spațiale sau în condiții cu un nivel sporit de radiație, este dezvoltarea metodelor de ridicare a rezistenței la radiații a acestor materiale. Studiul posibilităților de ridicare a rezistenței la radiații, în particular la iradierea cu ioni de energie înaltă, prin nanostructurarea straturilor de ZnO este de o importanță deosebită, ținând cont de spectrul larg de aplicații ale acestui material.

Teza include rezultatele lucrărilor efectuate în Laboratorul Structuri Semiconductoare de Dimensiuni Reduse al Institutului de Fizică Aplicată al AȘM ulterior încadrat în Laboratorul de Nanotehnologii al Institutului de Inginerie Electronică și Nanotehnologii „D. Ghițu”. O parte din probe au fost crescute la Institutul de Fizică a Corpului Solid al Academiei de Științe a Federației Ruse. Studiul morfologiei probelor precum și o parte a proprietăților optice a fost efectuat în Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor din cadrul Universității Tehnice a Moldovei. Efectele laser au fost investigate parțial la Institutul de Fizică Aplicată al Universității din Karlsruhe, Germania.

**Scopul lucrării.** Prezenta lucrare are drept scop elaborarea proceselor tehnologice de creștere a nanostructurilor și microstructurilor din oxid de zinc cu proprietăți optice relevante pentru emisia stimulată și cu morfologii potrivite pentru formarea rezonatoarelor cu proprietăți dirijate, în elucidarea mecanismului efectului laser și identificarea modurilor de emisie în funcție de tehnologiile aplicate pentru producerea structurilor de ZnO.

Pentru atingerea scopului în lucrare au fost trasate următoarele **obiective**:

- Elaborarea proceselor tehnologice de obținere a straturilor nanostructurate de ZnO prin depunerea chimică din vapori cu precursori metalo-organici (MOCVD) și identificarea influenței parametrilor tehnologici ai proceselor de creștere, precum ar fi regimurile termice, vitezele fluxurilor de gaze și presiunea în camera de creștere, asupra proprietăților de emisie a luminii și asupra morfologiilor obținute.
- Elaborarea tehnologiilor carbatermice (depunere chimică din vapori cu pulbere de ZnO și cărbune în calitate de precursori) în două variante, cu sobă verticală și sobă orizontală, pentru producerea nanostructurilor și microstructurilor cu morfologii, parametri geometrici și proprietăților optice dirijate.

- Studiul proprietăților optice ale straturilor nanostructurate de ZnO, produse prin depunere chimică din vapori la presiuni joase (LPCVD), în funcție de raportul O/Zn în zona de creștere a reactorului.
- Elaborarea procedeeleor electrochimice de depunere a straturilor și a nanofirelor de ZnO și analiza comparativă a proprietăților optice ale lor cu cele ale structurile produse prin metoda LPCVD și MOCVD.
- Identificarea posibilităților de producere a materialului ZnO în baza cristalelor de ZnSe și ZnTe prin tratament termic în atmosferă cu conținut de oxigen.
- Studiul influenței nanostructurării straturilor de ZnO asupra rezistenței la radiații (iradierea cu ioni de energie înaltă).
- Identificarea canalelor de recombinare radiativă în straturile nanostructurate de ZnO în funcție de tehnologia aplicată la producerea lor și estimarea posibilităților de aplicare a lor în calitate de medii laser active.
- Studiul efectelor laser în nanostructurile și microstructurile produse, investigarea structurii modurilor laser și identificarea tipurilor modurilor laser, analiza calității rezonatoarelor, examinarea pragului de generare în funcție de morfologia structurilor și de metodele tehnologice aplicate.

### **Metodologia cercetării științifice**

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

- pentru creșterea structurilor de ZnO a fost utilizată depunerea chimică din vapori în diferite modificații și depunerea electrochimică;
- morfologia, forma și dimensiunile structurilor au fost investigate cu microscopia electronică de scanare;
- pentru determinarea calității structurilor obținute au fost studiate spectrele de luminescență la excitare continuă, împrăștierea Raman și difracția razelor X;
- puterea fonică de împrăștiere a luminii a mediilor laser aleatoriu a fost estimată din măsurătorile retroîmprăștierii amplificate;
- efectele laser, factorul de calitate, tipul și structura modurilor de emisie au fost investigate la excitare optică în regim de impuls cu variația densității puterii de excitare și a suprafeței spotului de excitare la diferite temperaturi.

### **Noutatea științifică a rezultatelor prezentate în lucrare constă în următoarele:**

- Au fost determinate condițiile tehnologice pentru obținerea microstructurilor și nanostructurilor de ZnO cu morfologia și forma geometrică dirijată utilizând metodele tehnologice de creștere MOCVD, LPCVD, metoda carbotermică în două variante (cu sobă orizontală și sobă verticală), metoda electrochimică. Au fost elucidate mecanismele de creștere a structurilor sub formă de nanopuncte, nanotije, micro- și nanotetrapode, micro- și nanodiscuri hexagonale, microstructuri cilindrice sau emisferice compuse din nanotije, microstructuri sub formă de torțe, straturi dense și straturi poroase.
- Au fost stabilite canalele de recombinare radiativă în structurile de ZnO crescute în funcție de condițiile tehnologice. Au fost identificate condițiile tehnologice, care asigură calitatea optică necesară pentru emisia stimulată și efectul laser în rezonatoarele formate din microstructuri și nanostructuri.
- Au fost identificate rezonatoarele în baza microstructurilor și nanostructurilor de ZnO care suportă moduri de tipul Fabry–Pérot, moduri ghidate prin reflexie internă totală, moduri de tipul “galeriei șoptitoare” și efectul laser aleatoriu cu un factor de calitate de până la 3000.
- A fost propus un instrument efektiv pentru studiul dependenței indicelui de refracție al oxidului de zinc în funcție de temperatură prin analiza poziției modurilor Fabry–Pérot în microtetrapode de ZnO crescute prin metoda carbotermică într-o sobă orizontală.
- S-a demonstrat că straturile nanostructurate de ZnO sunt cu cel puțin un ordin de mărime mai rezistente la radiații (iradierea cu ioni de  $\text{Xe}^{23+}$  cu energia de 130 MeV), totodată straturile nanostructurate de ZnO sunt mai rezistente la radiații decât straturile nanostructurate de GaN. A fost propusă o metodă de îmbunătățire a calității optice a straturilor de ZnO, produse prin metoda electrochimică, care constă în iradierea cu ioni grei de energie înaltă, urmată de tratament termic.

**Problema științifică solutionată** constă în identificarea canalelor de recombinare radiativă în structuri de ZnO și elaborarea nanolaserelor și microlaserelor cu factorul de calitate, tipul și structura modurilor dirijate prin morfologia, forma și dimensiunile structurilor crescute.

### **Importanța teoretică și valoarea aplicativă a lucrării constă în următoarele:**

- Au fost determinate mecanismele de creștere și dirijare a morfologiei straturilor nanostructurate de ZnO la depunere chimică din vapori cu precursori metalo-organici (MOCVD). Au fost stabilite mecanismele de creștere prin metoda carbotermică a

microstructurilor de ZnO sub formă de microfîr cu înveliș de nanotetrapode sau sub formă de microtorță și s-a demonstrat dirijarea cu forma acestor microstructuri la diferite etape de creștere. Au fost determinate canalele de recombinare radiativă, tipul și structura modurilor de emisie laser în funcție de morfologia, forma și dimensiunile structurilor obținute.

- Tehnologiile elaborate pot fi utilizate la fabricarea laserelor cu rezonatoare în baza unor structuri de ZnO, precum ar fi nanofire, microdiscuri, sau microtetrapode, precum și a laserelor cu rezonatoare autoasamblate din aceste elemente. Aceste tehnologii largesc posibilitățile de design a rezonatoarelor microlaserelor și, respectiv, posibilitățile de dirijare cu structura modurilor laser. Aceste lasere sunt predestinate în calitate de surse de radiație coerentă în microcircuite optoelectronice, sisteme fotonice, sisteme de identificare și securizare.
- Datorită calității înalte a materialului produs și posibilităților de dirijare a morfologiei, tehnologiile elaborate pot avea o utilizare mai largă la producerea dispozitivelor optoelectronice. În particular, metoda de creștere carbotermică în sobă verticală nu necesită sisteme de vidare și fluxuri de gaze, dar nici substanțe precursore scumpe, fiind folosite doar pulbere de ZnO și grafit, ceea ce are ca rezultat un cost de producție redus.
- Datorită rezistenței sporite la radiații a nanostructurilor de ZnO, ele pot fi implementate în dispozitive, care urmează a fi exploatate în condițiile unui nivel de radiație ridicat.
- Metoda de îmbunătățire a calității optice a straturilor de ZnO prin iradierea cu ioni grei de energie înaltă, urmată de tratament termic, poate fi aplicată și pentru alte materiale și structuri.

### **Tezele științifice principale înaintate spre susținere**

- Mecanismele de creștere a straturilor de ZnO prin metoda MOCVD sunt determinate de raportul precursorilor în fluxurile de gaze, prin selectarea cărora, de rînd cu regimurile termice și presiunea în soba de creștere, se obțin straturi cu morfologie dirijată: filme dense, masive de nanotije, de nanopuncte sau de discuri hexagonale.
- Prin mecanismele de creștere „vapori–solid” în metoda carbotermică cu sobă orizontală sau verticală se produc microstructuri filiforme, cilindrice, emisferice, sau sub formă de microtorță din ZnO, autoasamblate din nanotoje, nanofire, sau nanotetrapode, cu morfologia dirijată prin selectarea parametrilor tehnologici: poziția suportului în raport cu fluxul de gaze, temperaturile sursei și suportului, viteza de creștere și descreștere a temperaturii.

- Predominarea canalelor de recombinarea radiativă asociate cu recombinarea excitonilor legați pe donori neutri la temperaturi joase (10 K) și de recombinarea excitonilor liberi la temperaturi ridicate (300 K) în nanotije și microstructuri de ZnO produse prin metoda MOCVD, LPCVD și carbotermică asigură calitatea optică necesară pentru emisia stimulată și efectul laser în rezonatoarele formate.
- În rezultatul nanostructurării straturilor de ZnO are loc creșterea rezistenței la radiație (iradierea cu ioni grei de energie înaltă). Se propune o metodă de îmbunătățire a calității optice a straturilor de ZnO produse prin metoda electrochimică, care constă în iradierea cu ioni grei de energie înaltă, urmată de tratament termic.
- Structura modurilor de emisie laser în nanostructurile și microstructurile de ZnO este determinată de morfologia și parametrii geometrici ai structurilor, care permit generarea dirijată a modurilor ghidate în nanotije și nanotetrapode, a modurilor Fabry–Pérot în microtetrapode, a modurilor de tipul “galeriei șoptitoare” în microdiscuri și în baza hexagonală a microtorței de ZnO, a moduri aleatorii în masive de nanotije și în straturi poroase. Factor de calitate al emisie laser atinge valori de 2500 – 3000 în microtetrapode și în medii aleatorii de ZnO
- Analiza poziției modurilor Fabry–Pérot în microtetrapode de ZnO reprezintă un instrument nou efectiv pentru studiul dispersiei indicelui de refracție în proximitatea rezonanțelor excitonice în funcție de temperatură.
- Masivele de nanotije și straturile poroase de ZnO asigură condiții pentru dirijarea cu dimensionalitatea mediului laser aleatoriu, iar microstructurile de ZnO – condiții pentru combinarea diferitor tipuri de rezonatoare laser.

**Aprobarea rezultatelor științifice.** Rezultatele de bază ale lucrării date au fost expuse la următoarele conferințe naționale și internaționale: 15<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds (martie, 2006, Kyoto, Japan), 5<sup>th</sup> International Conference on Microelectronics and Computer Science (septembrie, 2007, Chișinău, Moldova), International Semiconductor Conference, CAS 2007 (octombrie 2007, Sinaia, România), International Symposium “Trends in organic electronics and hybrid photovoltaics” (Iunie 2008, Eforie Nord, România), 6<sup>th</sup> International Conference on Microelectronics and Computer Science (octombrie, 2009, Chișinău, Moldova), Conferința Fizicienilor din Moldova CFM (noiembrie, 2009 Chișinău, Moldova), International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics MSCMP 2010 (septembrie 2010, Chișinău, Moldova), 4<sup>th</sup> International Conference on



Telecommunications, Electronics and Informatics, (mai, 2012, Chişinău, Moldova) și 10<sup>th</sup> International Conference of Young Researchers, (noiembrie, 2012, Chişinău, Moldova).

**Publicații la tema tezei.** Rezultatele principale ale lucrării au fost publicate în 22 lucrări științifice, dintre care 9 materiale la conferințe și 10 articole publicate în revistele cu factor de impact mai mare decât 1, precum și în 3 brevete de invenție (lista publicațiilor este anexată la sfârșitul tezei).

**Volumul și structura tezei.** Teza constă din introducere, patru capitole, concluzii și bibliografie. Conține 151 pagini text de bază, 106 figuri, 4 tabele, bibliografie cu 273 denumiri, 5 anexe.

**Cuvinte-cheie:** oxid de zinc, nanostructuri, luminescența, efecte laser, laser aleatoriu, emisie stimulată, moduri Fabry–Pérot, moduri ghidate, moduri galerie șoptitoare, indice de refracție.

## CONȚINUTUL DE BAZĂ AL LUCRĂRII

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 întâi* se face o sinteză a rezultatelor expuse în literatură referitor la metodele tehnologice de creștere a cristalelor, filmelor și structurilor de ZnO și luminescența lor, inclusiv atât aspecte teoretice ale fotoluminescenței (FL) în ZnO cât și luminescența ZnO datorată stărilor de la marginea benzii interzise și cea din domeniul vizibil. De asemenea este analizată literatura referitoare la efectele laser cu fază activă de ZnO. Sunt specificate procesele care duc la emisia stimulată în ZnO. Sunt analizate rezonatoarele și efectele laser bazate pe micro- și nanostructuri de ZnO, precum și pe medii aleatorii în baza structurilor de ZnO. În baza analizei datelor din literatură sunt formulate scopul și obiectivele lucrării.

În *capitolul doi* sunt descrise metodele tehnologice de preparare a probelor, instalațiile de cercetare a proprietăților morfologice (microscopia electronică de scanare), a spectrelor de luminescență, de împrăștiere Raman și retro-împrăștiere amplificată a luminii și a efectelor laser

în structurile crescute. Sunt prezentate condițiile de efectuare a măsurătorilor, sensibilitatea, rezoluția și alți parametri.

Pentru studiul luminescenței, influenței nanostructurării asupra rezistenței la acțiunea radiației și efectelor laser au fost crescute straturi dense, straturi de nanopuncte și nanotije de ZnO prin metoda MOCVD într-o sobă orizontală dublă formată dintr-o sobă sursă și o sobă de creștere cu utilizarea acetilacetonatului monohidrat de Zn în calitate de precursor și a oxigenului dintr-un flux de gaze constituit din argon și oxigen în diferite proporții (Figura 1(a)). Precursorul din soba sursă este transportat în soba de creștere cu un alt flux de argon. Variația debitelor de gaze este folosită pentru dirijarea morfologiei probelor crescute [10].

Pentru creșterea masivelor de nanofire și nanotije cu orientarea preponderent perpendiculară la suprafața suportului a fost utilizată metoda de depunere LPCVD într-un reactor de cuarț cu două zone cu folosirea zincului metalic și a oxigenului dintr-un flux de gaze constituit din argon și oxigen [11]. În prima zonă zincul este evaporat, iar în zona a doua vaporii de zinc interacționează cu oxigenul. Temperatura de evaporare a zincului de la sursă a fost menținută la 670 °C, iar temperatura de creștere era de 650 °C. Presiunea în reactor a fost menținută la nivelul de 5 torr.

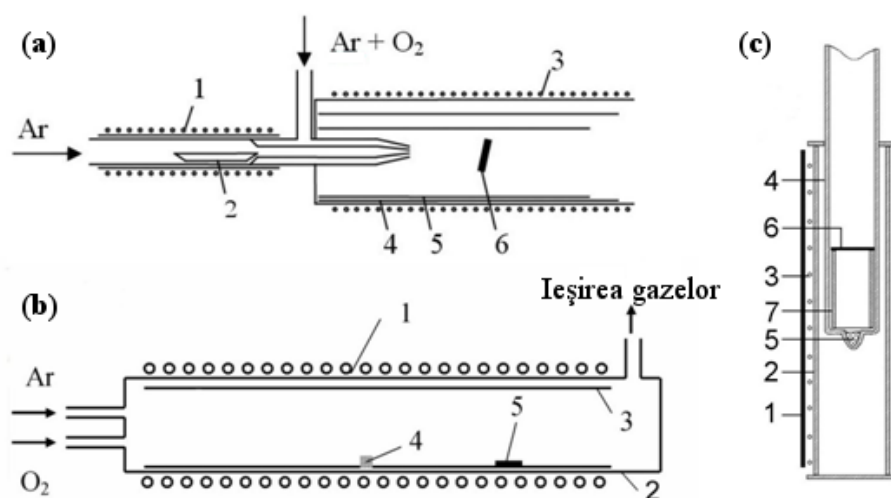


Fig.1. (a) Prezentarea schematică a instalației MOCVD de creștere a structurilor de ZnO. 1 – soba sursă, 2 – luntă de cuarț, 3 – soba principală, 4 – cilindru de protecție din cuarț, 5 – cilindru din cuarț pentru depunere, 6 – suport de Si sau cuarț. [10]. (b) Soba orizontală de creștere a structurilor de ZnO prin evaporarea carbotermică. 1 – sobă orizontală, 2 – reactor din cuarț, 3 – cilindru din cuarț, 4 – material sursă, 5 – suport. [12]. (c) . Soba verticală de creștere a structurilor de ZnO prin evaporarea carbotermică. 1 – sobă verticală, 2 – tub ceramic din Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 – încălzitor, 4 – reactor din cuarț, 5 – material sursă, 6 – suport, 7 – cilindru din cuarț. [13]

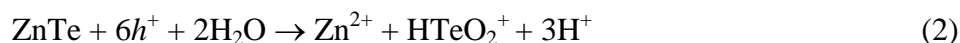
O altă variantă de depunere chimică din vapori utilizată pentru lărgirea diversității de nanostructuri și microstructuri de ZnO produse este metoda carbotermică, în care un amestec de pulbere de ZnO și cărbune este folosită în calitate de material sursă. Temperatura de creștere cu

această metodă este mai mare decât cu metodele precedente. De regulă temperatura de creștere este în jur de 1000 °C cu metoda carbotermică, în jur de 650 °C cu metoda LPCVD și în jur de 500 °C cu metoda MOCVD. Sunt descrise două variante ale metodei carbotermice utilizate în această lucrare: cu sobă orizontală (Figura 1(b)) și sobă verticală (Figura 1(c)). În soba orizontală se folosește un flux de argon și oxigen în calitate de atmosferă de creștere, suportul fiind plasat aval sau amonte în raport cu sursa, ceea ce are ca rezultat obținerea structurilor cu diferite morfologii [12]. În sobă verticală transportul se produce în aer în mod natural de la sursa plasată în partea de jos a sobei către suportul plasat în partea de sus, ceea ce exclude necesitatea sistemelor de vidare și a fluxurilor de gaze [13]. Aceasta simplifică considerabil tehnologia și micșorează costul de producție, totodată lărgind varietatea structurilor morfologice produse.

O altă tehnologie utilizată este metoda electrochimică și depunerea chimică din soluții. Depunerea electrochimică a fost efectuată pe suporturi de sticlă cu straturi de oxid de staniu în calitate de strat conductiv și cu un potențial catodic aplicat la aceste suporturi. O soluție de 0,2 mM ZnCl<sub>2</sub> cu KCl a fost folosită ca electrolit și oxigenul dizolvat în calitate de precursor. Reacția de depunere în prezența ionilor de Zn și a oxigenului dizolvat este următoarea [14]:



Pentru producerea mediilor de laser aleatoriu a fost aplicată o metodă simplă de tratament termic la temperatura de 800 °C a cristalelor de ZnSe și ZnTe, care are ca rezultat formarea mediilor poroase de ZnO [15, 16]. O posibilitate adăugătoare de a dirija morfologia acestor medii este prepararea templatelor nanostructurate ale acestor materiale prin aplicarea tehnologiilor electrochimice înaintea aplicării tratamentului termic. Decaparea electrochimică a cristalelor de ZnTe dopate cu Na cu o concentrație a golurilor de  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  într-o soluție de HNO<sub>3</sub>:HCl:H<sub>2</sub>O are ca rezultat formarea unui templat de nanofire de ZnTe cu diametrul mediu de 50 nm prin următoarea reacție de disoluție



Pe de altă parte, producerea templatelor nanostructurate de ZnSe prin tratament electrochimic necesită micșorarea prealabilă a rezistenței cristalelor, care a fost realizată prin tratament termic într-o topitură de Zn+Al la temperatura de 950 °C în decurs de 100 ore.

Sunt descrise schemele structurale ale instalațiilor pentru studiul spectrelor de fotoluminescență (FL), împrăștierii Raman, retro-împrăștierii amplificate a luminii și a efectelor laser în structurile produse. Pentru studiul morfologiei structurilor a fost folosită microscopia electronică de scanare (SEM). Sunt prezentate condițiile de efectuare a măsurătorilor, sensibilitatea, rezoluția și alți parametri.

În *capitolul trei* sunt prezentate rezultatele investigațiilor influenței parametrilor tehnologici asupra morfologiei și proprietăților optice ale straturilor și nanostructurilor de ZnO.

Înainte de studiul efectelor laser în structurile de ZnO a fost investigată morfologia și calitatea optică a lor, care determină posibilitatea emisiei stimulate și formarea rezonatoarelor optice necesare pentru realizarea efectului laser.

Morfologia straturilor de ZnO crescute prin metoda MOCVD este dirijată prin schimbarea fluxurilor de gaze în soba de creștere [17, 18]. Morfologia obținută se explică prin necesitatea menținerii unui echilibru a precursorului de Zn de la sursă și a oxigenului din fluxul al doilea de gaze. La o concentrație mare a ambelor componente (debitul ridicat de la sursă și o valoare joasă a raportului debitelor de Ar/O<sub>2</sub> în fluxul al doilea de gaze) se formează condiții favorabile pentru o creștere rapidă a materialului ZnO având ca rezultat obținerea straturilor masive și dense (Figura 2(a)).

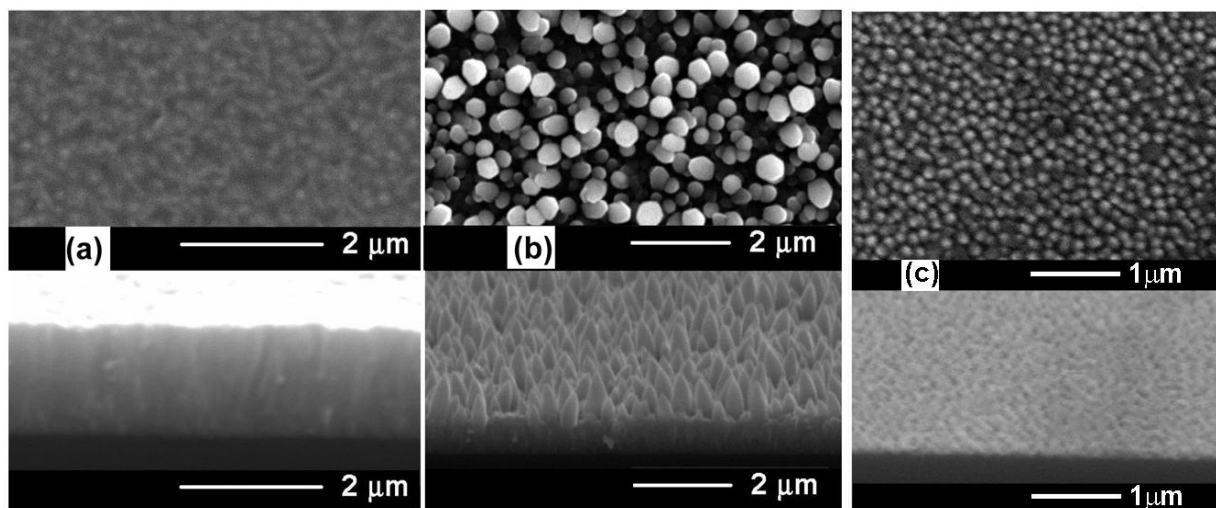


Fig.2. Imaginile SEM în vedere de sus și în secțiune ale unui strat dens (a), strat de nanotije (b) și strat de nanopuncte (c) de ZnO depuse prin metoda MOCVD. [17]

Atunci când concentrația ambelor componente este joasă (debitul redus de la sursă și un conținut aproximativ egal de Ar și O<sub>2</sub> în fluxul al doilea de gaze) are loc o creștere mai lentă, care conduce la formarea nanotijelor (Figura 2(b)), totodată calitatea materialului fiind destul de înaltă datorită păstrării proporției optime a ambelor componente. În cazul când componentele sunt disproporționate (de exemplu la valori joase ale debitului de Ar de la sursă și o valoare joasă a raportului debitelor de Ar/O<sub>2</sub> în fluxul al doilea de gaze, adică o concentrație joasă a precursorului de Zn și o concentrație înaltă a oxigenului, sau vice-versa) condițiile de creștere sunt nefavorabile, are loc o creștere lentă, care conduce la formarea nanopunctelor (Figura 2(c)). În acest caz, materialul produs are o deficiență de Zn, sau vice-versa o deficiență de oxigen.

Morfologia structurilor de ZnO crescute prin metoda MOCVD a fost dirijată și prin schimbarea presiunii în soba de creștere [13]. Cu păstrarea debiturilor de gaze, care conduc la obținerea nanotijelor, la descreșterea presiunii au fost obținute nanodiscuri hexagonale de ZnO, diametrul cărora scade la micșorarea presiunii în sobă.

S-a stabilit că spectrul de luminescență la excitare continuă a straturile masive (Figura 3(a)) și a nanotijelor (Figura 3(b)) produse prin metoda MOCVD este predominant de emisia datorată excitonilor legați pe donori neutri ( $D^0X$ ) la temperaturi joase și de recombinarea excitonilor liberi la temperaturi ridicate (temperatura camerei), pe când emisia datorată recombinării perechilor donor–acceptor (DA) și emisia din diapazonul vizibil cauzată de prezența defectelor este cu câteva ordine de mărime mai joasă, ceea ce indică o calitate optică înaltă a materialului [17]. Spre deosebire de luminescența nanotijelor de ZnO, luminescența nanopunctelor este predominantă de o bandă de emisie la 3,33 eV asociată cu recombinarea perechilor donor–acceptor (Figura 3(c)), care se stinge rapid la creșterea temperaturii datorită ionizării impurității donoare cu energia de activare joasă, acceptorul cu o energie de ionizare mai mare fiind asociat cu vacanța zincului. După cum s-a menționat mai sus, creșterea în condițiile unei deficiențe de Zn este favorabilă pentru formarea vacanțelor de Zn.

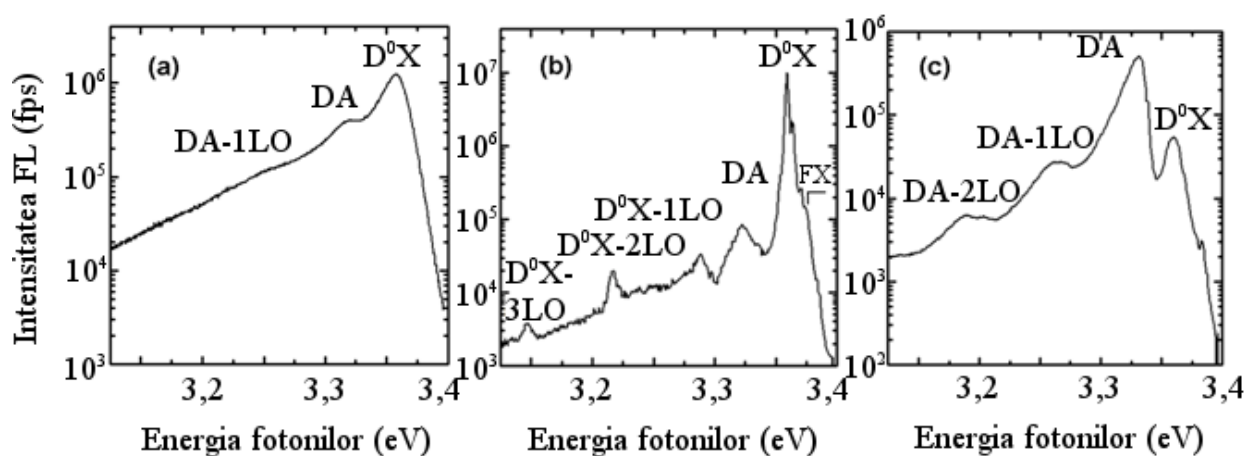


Fig.3. Spectrul de fotoluminescență al unui strat dens (a), strat de nanotije (b) și strat de nanopuncte (c) de ZnO depuse prin metoda MOCVD măsurat la 10 K la excitare cu linia de 351 nm a laserului cu Ar. [17].

Prin depunerea LPCVD într-o sobă orizontală cu folosirea zincului metalic și a oxigenului dintr-un flux de gaze constituit din argon și oxigen au fost crescute masive de nanofire și nanotije cu secțiunea hexagonală și orientarea preponderent perpendiculară la suprafața suportului după cum este ilustrat în Figura 4(a) [12]. Diametrul acestor nanofire și nanotije variază în diapazonul de la 50 nm până la 200 nm în funcție de poziționarea suportului în zona de creștere a sobei, care la rândul său determină raportul O/Zn în această zonă. Creșterea începe la o valoare critică a acestui raport prin formarea unor nanofire subțiri de ZnO orientate

aleatoriu. La creșterea acestui raport diametrul nanofirelor crește și ele devin orientate perpendicular la suprafața suportului.

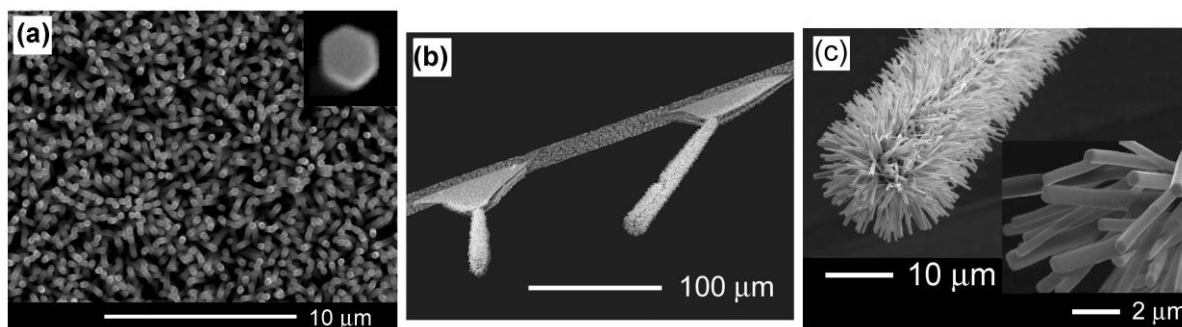


Fig.4. Imaginile SEM ale unui masiv de nanotije de ZnO obținute prin metoda LPCVD (a) și ale microstructurilor cilindrice care constau din nanotije de ZnO crescute prin metoda carbotermică (b, c) [12].

S-a observat că calitatea optică a materialului, care este indicată de creșterea raportului intensității luminescenței excitonice (UV) către intensitatea luminescenței vizibile, de asemenea crește la creșterea diametrului nanofirelor. Acest fapt este parțial determinat de micșorarea concentrației vacanțelor de oxigen la creșterea raportului O/Zn, vacanțele de oxigen fiind cauza principală a luminescenței vizibile. Spectrul de luminescență în regiunea de la marginea benzii interzise în materialul obținut prin metoda LPCVD este similar cu cel măsurat în materialul obținut prin metoda MOCVD, luminescența fiind dominată de recombinarea excitonilor legați pe donori  $D^0X$  și recombinarea perechilor DA [17], ultima fiind cu câteva ordine de mărime mai joasă. În ambele cazuri luminescența excitonilor legați este dominată de liniile  $I_4$  și  $I_8$ , asociate anterior cu impuritățile de hidrogen și galiu [19].

Calitatea înaltă a probelor și creșterea nanofirelor în direcția axei optice a structurii wurtzit este demonstrată și prin analiza spectrelor împrăștierii Raman, inclusiv a lățimii și intensității modurilor  $A_1+E_1+2E_2$  în funcție de orientarea probei și polarizarea radiației.

Cu aplicarea metodei carbotermice într-o sobă orizontală, prin selectarea regimurilor termice ale sursei și suportului și la plasarea suportului în poziția amonte față de sursă în raport cu fluxul de gaze, care constă din argon și oxigen, a fost produsă o structură formată dintr-un miez dens de ZnO și un înveliș nanostructurat compus din nanotetrapode de ZnO. Miezul dens al nanostructurii poate juca rolul de ghid de undă, iar învelișul nanostructurat poate juca rolul de laser aleatoriu. Analiza procesului de creștere a structurii de nanotetrapode sugerează că modelul de creștere constă în suprasaturarea fazei gazoase în procesul vapor–solid, iar variațiile fluxului de gaze conduc la fluctuații ale nivelului de suprasaturație a fazei gazoase, care are ca rezultat variația densității și dimensiunilor tetrapodelor [20].

Tot prin metoda carbotermică într-o sobă orizontală, dar cu plasarea suportului în poziția aval față de sursă în raport cu fluxul de gaze, prin selectarea regimurilor termice ale sursei și suportului, au fost produse microstructuri cilindrice constituite din nanotije de ZnO (Figura 4(b, c)) [12]. Creșterea acestor structuri a fost efectuată pe suporturi din cuarț cu un strat de nucleație de ZnO depus în prealabil prin metoda MOCVD și microstructurat în formă de fâșii prin aplicarea fotolitografiei. În acest proces, vaporii de Zn sunt generați prin reducerea carbotermică a materialului sursă de ZnO în zona de temperatură înaltă a sobei. Ulterior acești vapori sunt transportați către zona cu o temperatură mai joasă și sunt depozitați pe suprafața suportului, unde ei sunt oxidați prin reacția cu CO/CO<sub>2</sub> și oxigenul din fluxul de gaze. Calitatea materialului produs prin această tehnologie, investigată prin intermediul spectrului de luminescență, este similară cu cea a materialului obținut prin metoda MOCVD sau LPCVD. Luminescența în regiunea de la marginea benzii interzise la temperaturi joase de la aceste microstructuri cilindrice este dominată de recombinarea excitonilor legați pe donori D<sup>0</sup>X cu contribuția maximală a liniilor I<sub>4</sub>, I<sub>8</sub> și I<sub>9</sub>, ultima linie fiind asociată anterior cu impuritatea de indiu.

O microstructură nouă de ZnO sub formă de microtorțe a fost obținută prin metoda carbotermică într-o sobă verticală cu excluderea vidării și formării atmosferei de argon (Figura 5) [21].

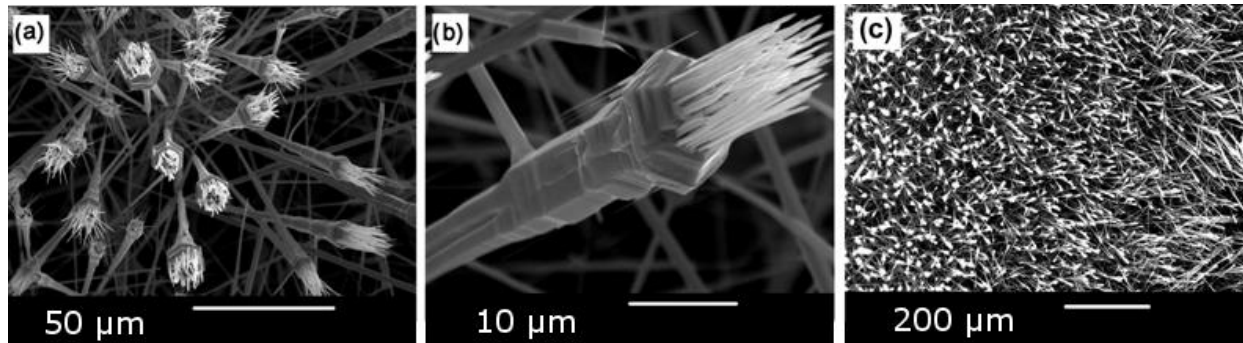


Fig.5. Imaginea SEM a unui mănunchi de torțe de ZnO crescute prin metoda carbotermică în sobă verticală (a), imaginea mărită a unei microtorțe (b) și morfologia unui ansamblu mai dens de microtorțe (c) [21].

În rezultatul analizei procesului de creștere a fost propus modelul care constă din câteva etape: în primele două etape, care au loc în decursul încălzirii sobei până la 1000 °C, se produce depunerea unui strat de nucleație de ZnO și creșterea unei structuri din nanofire; la etapa a treia temperatura sobei este menținută constantă la 1000 °C și are loc creșterea unei microtije (platforme) cu secțiune hexagonală; etapa a patra constă în creșterea unui sistem de nanofire de pe platforma hexagonală, care se produce după stingerea sobei și descreșterea lentă a temperaturii. Concentrația vaporilor în procesul de creștere vapori–solid joacă un rol determinant

în formarea nanostructurilor și microstructurilor. Schimbarea nivelului de suprasaturație a vaporilor după stingerea sobei are ca rezultat trecerea de la creșterea platformei hexagonale către creșterea nanofirelor.

Prin limitarea cantității de material în sursă și stoparea procesului de creștere la o anumită etapă au fost obținute diferite morfologii. În particular, cu o cantitate de material-sursă, care se epuizează în 15 minute după stabilizarea temperaturii sursei la 1000 °C, după stingerea sobei a fost obținută o microstructură emisferică formată din microtije de o formă specială ilustrată în Figura 6 [13]. Aceste microbare sunt practic asemănătoare “microtorțelor”, dar fără „flacăra”, deoarece materialul sursă este epuizat înainte de începerea creșterii nanofirelor care formează „flacăra”. Pentru inițierea creșterii emisferice pe un suport de cuarț a fost depus un strat inițial de ZnO prin metoda MOCVD, care a fost ulterior configurat cu utilizarea litografiei în microdiscuri cu diametrul de 130 μm pentru a servi în calitate de strat de inițiere pentru creșterea microstructurii emisferice.

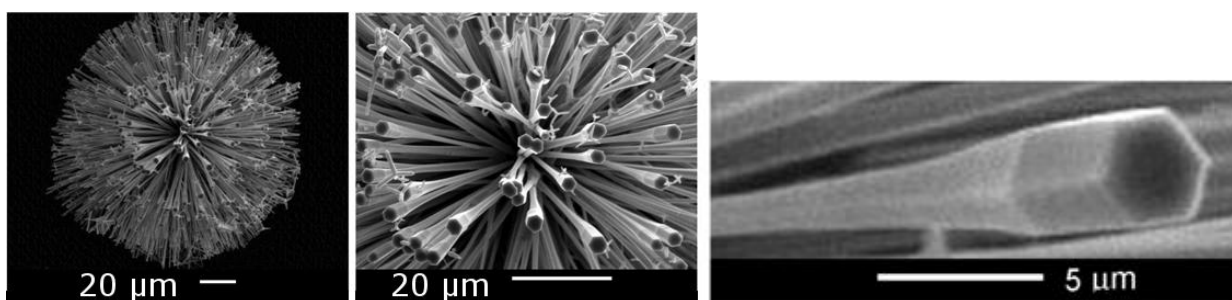


Fig.6. Imagini SEM ale unei microstructuri emisferice de ZnO crescute prin metoda carboterică în cuptor vertical [13].

Calitatea înaltă a materialului care formează aceste microstructuri este demonstrată de câțiva indici așa ca (i) intensitatea înaltă a liniei  $E_2(\text{high})$  în spectrul împrăștierii Raman în comparație cu intensitatea semnalului atribuit densității stărilor bi-fononice, care sunt cauzate de prezența defectelor; (ii) lățimea mică a acestei benzi de  $6 \text{ cm}^{-1}$ , care este comparabilă cu cea înregistrată pentru cristale de ZnO de o calitate optică înaltă; (iii) corespunderea poziției acestui mod de vibrație în spectrul Raman cu poziția înregistrată pentru cristale, ceea ce demonstrează că microstructurile nu sunt tensionate [21].

Spectrul de luminescență al materialului produs în soba verticală diferă de spectrul materialului crescut prin metodele descrise mai sus, prin prezența în spectru a unei benzi largi de luminescență la energii puțin mai joase decât poziția benzii excitonilor legați pe donori  $D^0X$ . Această bandă de luminescență în materialele II–VI este atribuită excitonilor legați pe defecte structurale de tipul buclelor de dislocații și este notată ca YX [19]. La creșterea temperaturii, intensitatea luminescenței asociate cu recombinația excitonilor  $D^0X$  descrește rapid, iar rata de



descreștere a intensității benzii YX este mult mai joasă, deoarece energia de legătură a excitonilor legați pe defecte structurale este mai înaltă decât cea a excitonilor legați pe donori. La temperatura camerei spectrul de luminescență în regiunea de la marginea benzii interzise a structurilor produse în soba verticală constă din trei benzi FX, YX și FB situate la 3,30 eV; 3,26 eV și 3,20 eV, care sunt cauzate respectiv de recombinarea excitonilor liberi, recombinarea excitonilor legați pe defecte structurale și recombinarea electronilor liberi cu golurile localizate [21]. Intensitățile acestor benzi în microstructurile de tipul microtorțelor sunt diferite în diferite părți ale structurii. În spectrul măsurat pe platforma hexagonală predomină luminescența FX și FB, iar luminescența de la “flacăra microtorței” provine de la excitonii legați pe defecte structurale YX. Acesta este un indiciu al calității mai înalte a materialului din structura hexagonală în comparație cu “flacăra microtorței”. Caracteristicile luminescente diferite ale diferitor părți ale microstructurilor produse pot fi utilizate pentru aplicarea acestor structuri în dispozitive micro/nano-optoelectronice.

În scop de comparație au fost crescute structuri de ZnO prin depunere electrochimică. S-a stabilit că morfologia și calitatea materialului depinde de tensiunea electrică aplicată în procesul de creștere. La aplicarea unei tensiuni de 1,7 V se obține un strat de nanocristalite în formă de prisme cu secțiunea hexagonală și cu axa îndreptată preponderent perpendicular pe suprafața suportului (Figura 7(a)). Această formă a cristalitelor demonstrează structura lor monocristalină de tip wurtzit. Straturile depuse cu aplicarea potențialului de 1,8 V nu dau dovadă de o structură regulată (Figura 7(b)), iar morfologia lor indică formarea unei structuri preponderent amorfe, sau cu o concentrație mare a defectelor.

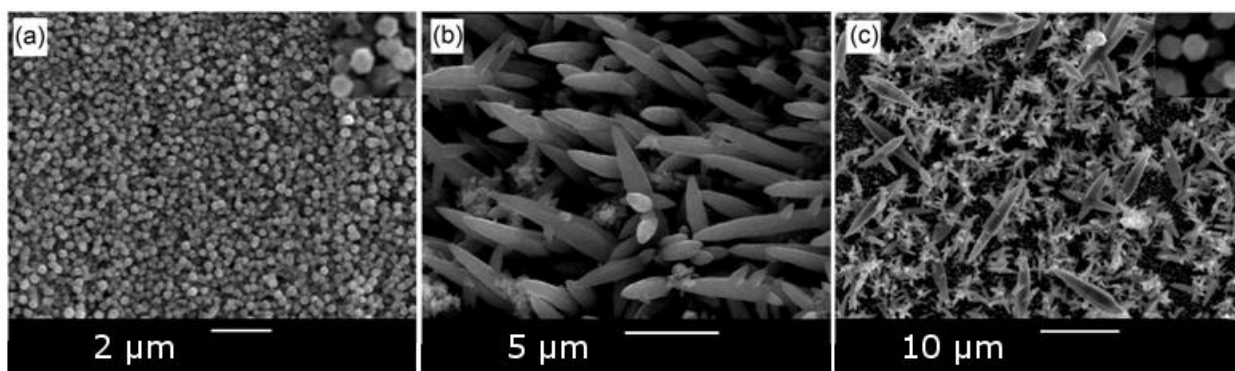


Fig.7. Imaginile SEM ale straturilor de ZnO depuse prin aplicarea unui potențial de 1,7 V (a), 1,8 V (b) și 1,9 V (c). Insertul din (a)  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ; Insertul din (c)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ .

Structurile depuse cu aplicarea unui potențial de 1,9 V au o morfologie mai complexă fiind formate din câteva straturi (Figura 7(c)). Stratul de la interfața cu suportul este format din nanocristalite similare celor obținute la aplicarea potențialului de 1,7 V. Apoi urmează un strat de nanostructuri cu dimensiuni între 1 și 2  $\mu\text{m}$ . Al treilea strat constă din microstructuri cu

morfologia similară celor obținute la aplicarea potențialului de 1,8 V dar cu dimensiuni mai mari (până la 10  $\mu\text{m}$ ).

Calitatea materialului produs prin depunere electrochimică a fost estimată din analiza spectrelor de luminescență. S-a constatat că, în general, intensitatea luminescenței probelor de ZnO produse prin metode electrochimice este cu câteva ordine de mărime mai joasă în comparație cu cele produse prin metoda MOCVD sau LPCVD, ceea ce indică o calitate optică mai joasă, dar calitatea acestor straturi poate fi îmbunătățită prin tratament termic.

În cazul producerii mediilor de laser aleatoriu în baza cristalelor și templatelor de ZnSe și ZnTe prin tratament termic, s-a demonstrat că tratamentul termic al cristalelor masive în aer conduce la formarea structurilor poroase cu dimensiunile granulelor de 100 – 300 nm. Analiza structurală cu difracția razelor X a demonstrat că cristalele de ZnSe și ZnTe cu structura blendă de zinc încep să se transforme în granule de ZnO cu structura wurtzit la temperatura tratamentului termic de 500 °C și respectiv 400 °C. Probele tratate la 600 °C reprezintă un nanocompozit format din două faze de ZnTe sau ZnSe și ZnO [15, 16]. Faza inițială este transformată totalmente în faza de ZnO la o temperatură a tratamentului termic mai mare de 700 °C. Datele difracției cu raze X sunt confirmate și prin analiza spectrelor de luminescență. Transformări similare au fost depistate și în nanofirele de ZnTe, dar temperatura de transformare către faza de ZnO este mai joasă decât în cristalele masive.

Puterea fonică de împrăștiere a luminii a mediilor poroase de ZnO definită în termenii parcursului liber mediu de transport a fotonilor a fost estimată din măsurătorile retro-împrăștierii amplificate [16].

La sfârșitul acestui capitol sunt prezentate rezultatele investigațiilor influenței nanostructurării asupra rezistenței la radiații a materialului ZnO, în comparație cu GaN. Investigațiile au fost efectuate la iradiere cu ioni de  $\text{Xe}^{23+}$  cu energia de 130 MeV la diferite doze de radiație. Analiza spectrelor de luminescență și de împrăștiere Raman de rezonanță la iradierea straturilor masive și a celor nanostructurate de ZnO demonstrează că straturile nanostructurate sunt cu cel puțin un ordine de mărime mai rezistente la radiații, totodată straturile nanostructurate de ZnO au o rezistență mai mare la radiații decât straturile nanostructurate de GaN. S-a demonstrat că calitate optică a straturilor de ZnO produse prin metoda electrochimică poate fi îmbunătățită prin iradierea cu ioni grei de energie înaltă urmată de tratament termic [17].

După cum este ilustrat în Figura 8, intensitatea integrală a luminescenței în straturile masive de ZnO descrește brusc de aproximativ 500 de ori cu creșterea dozei de iradiere de la  $3 \times 10^{11}$  până la  $1,3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Un alt comportament este înregistrat în nanotije și nanopuncte de

ZnO, și anume, o descreștere mai graduală a intensității luminescenței cu creșterea dozei de radiație.

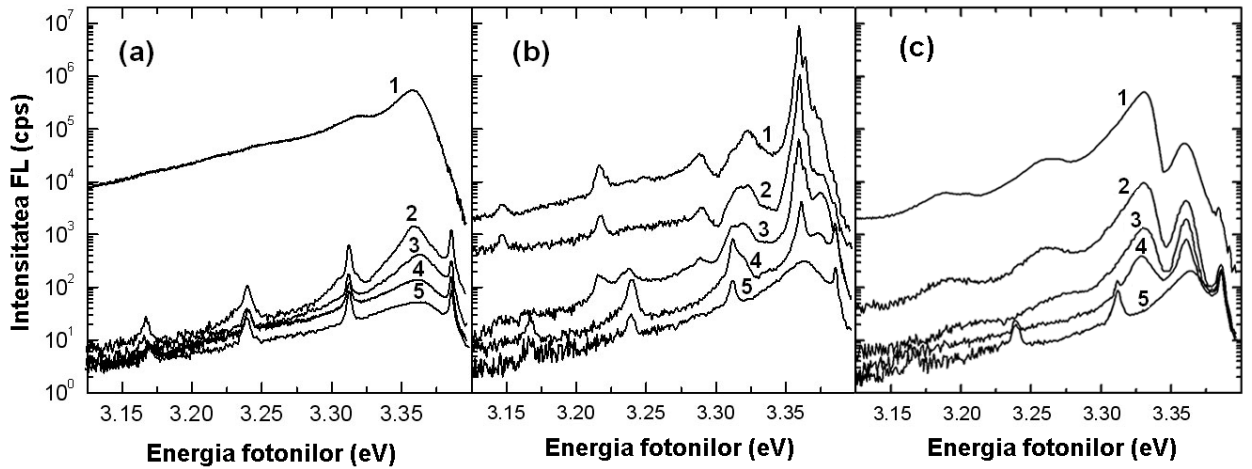


Fig.8. Spectrele FL măsurate la  $T = 10$  K ale straturilor masive (a), nanotijelor (b) și nanopunctor (c) de ZnO crescute prin MOCVD și iradiate cu ioni de  $Xe^{23+}$  cu o doză  $D$ ,  $cm^{-2}$ : 1 —  $3 \times 10^{11}$ ; 2 —  $1,3 \times 10^{12}$ ; 3 —  $6 \times 10^{12}$ ; 4 —  $3 \times 10^{13}$ ; și 5 —  $1,5 \times 10^{14}$  [17].

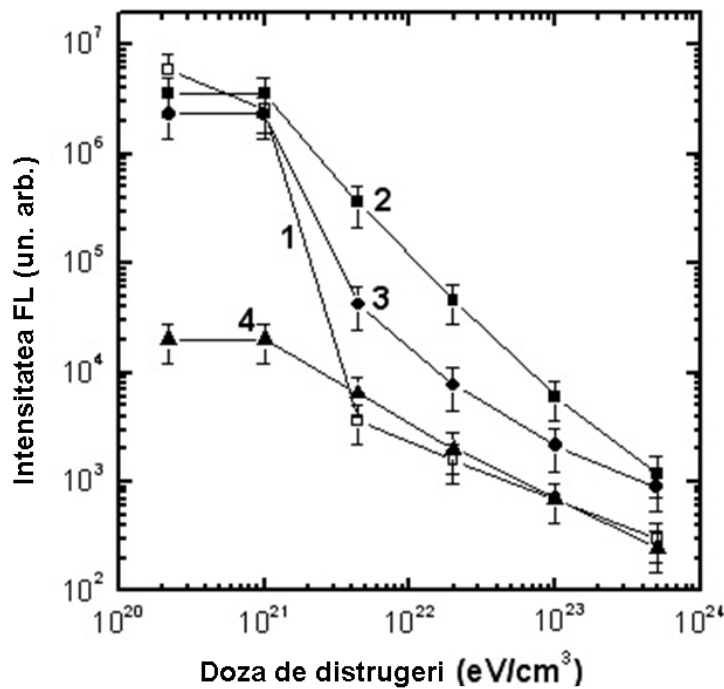


Fig.9. Dependența intensității integrale FL de doza de distrugeri în straturi masive crescute prin metoda MOCVD (1, pătrate goale); nanotije crescute prin MOCVD (2, pătrate pline); nanopuncte crescute prin metoda MOCVD (3, cercuri pline) și nanotije crescute prin electrodepunere (4, triunghiuri pline), toate din ZnO. Barele de eroare au fost determinate prin măsurători pe cinci probe [17].

Pentru o analiză cantitativă a acestor procese s-a investigat dependența intensității integrale a luminescenței în funcție de doza de radiație de distrugere definită ca  $\Phi \times S_n$ , unde  $\Phi$  este doza de radiație, iar  $S_n$  reprezintă pierderile de energie în ciocnirile elastice pe o unitate de lungime, care este prezentată în Figura 9. Valorile  $S_n$  au fost determinate cu utilizarea codului SRIM2006.

S-a observat că descreșterea intensității luminescenței cauzată de doza de distrugere de  $1,5 \times 10^{23}$  eV/cm<sup>3</sup> în nanotije de ZnO este identică cu descreșterea luminescenței cauzată de doza de radiație de  $4 \times 10^{21}$  eV/cm<sup>3</sup> în straturi masive. Într-un mod analogic, descreșterea intensității luminescenței cauzată de doza de distrugere de  $2 \times 10^{22}$  eV/cm<sup>3</sup> în straturi nanostructurate de GaN este identică cu descreșterea cauzată de doza de

distrugere de  $4 \times 10^{20}$  eV/cm<sup>3</sup> în straturi dense de GaN. Această observație demonstrează o rezistență mai mare față de acțiunea radiației a oxidului de zinc în comparație cu nitrura de galiu. A fost propus un model, care explică creșterea rezistenței la radiații în straturile nanostructurate în comparație cu straturile dense [17, 18].

În *capitolul patru* sunt analizate efectele laser și structura modurilor de emisie în diferite nanostructuri și microstructuri de ZnO în funcție de tipul și calitatea rezonatorului format de structura respectivă.

Studiul efectelor laser în nanotije singulare cu lungimea de 1,5 μm și diametrul de 300 nm (Figura 10(b)) a demonstrat emisia direcționată a radiației din fațetele cu secțiune hexagonală (Figura 10(c)) și moduri de emisie laser cu lățimea liniei în jur de 2 meV [12, 22].

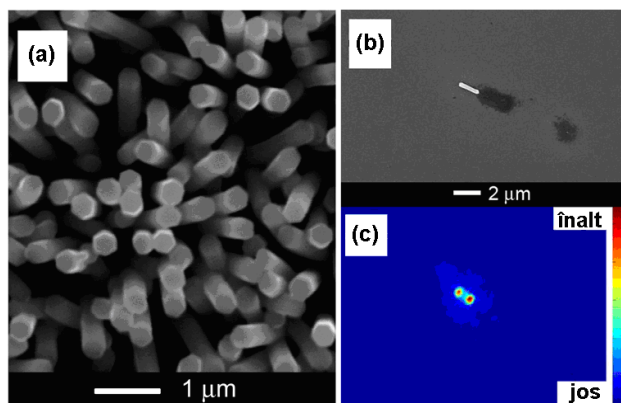


Fig.10. (a) Imaginea SEM a mulțimii de nanotije de ZnO obținute prin metoda LPCVD. (b) Imaginea unei nanotije individuale de ZnO. (c) Imaginea emisie unei nanotije individuale de ZnO [22].

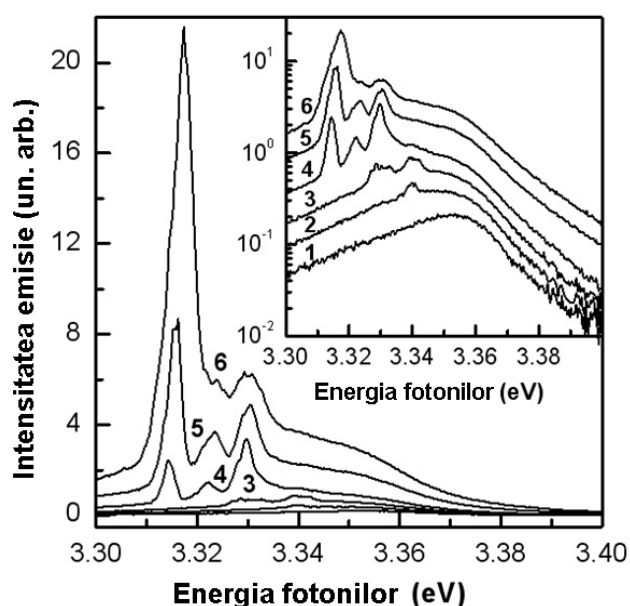


Fig.11. Emisia laser într-un ansamblu de nanotije măsurată cu densități ale puterii de excitare diferite (în kW/cm<sup>2</sup>): 1 – 200; 2 – 250; 3 – 350; 4 – 500; 5 – 1500; 6 – 2750 [12].

Numărul și spectrul modurilor laser este în concordanță cu calculele efectuate în baza ecuației Helmholtz ținând cont de anizotropia indicelui de refracție și coeficientului de amplificare, precum și a dispersiei materialului [23]. Deplasarea modurilor spre energii joase observată la creșterea densității de excitație este un rezultat al creșterii densității purtătorilor de sarcină. Modurile de emisie apar treptat și ajung la saturație cu creșterea densității de excitație. Ulterior, modurile cu energia fotonilor înaltă dispar. Acest comportament se explică prin deplasarea curbei coeficientului de amplificare spre energii joase a fotonilor cu creșterea densității de excitație datorită renormalizării benzii interzise [12, 24].

La excitarea unui masiv de nanotije de ZnO orientate preferențial perpendicular la suprafața suportului (Figura 10(a)) cu impulsuri de 10 nsec, liniile de emisie laser apar la o densitate de excitare de  $0,25 \text{ MW/cm}^2$ , aceste linii reprezentând o superpoziție a modurilor laser din diferite nanotije (Figura 11) [12].

Studiul mecanismelor emisie laser într-un masiv de nanotije cu o distribuție aleatorie a direcției nanotijelor, dar și o variație a dimensiunilor geometrice, produsă prin fluctuația temperaturii suportului în limitele de  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  și prin variația fluxurilor de gaze în procesul LPCVD a demonstrat apariția la o anumită densitate de excitare a unei benzi de emisie cu o intensitate înaltă pe fundalul benzii de emisie spontană [25]. Această bandă de emisie este rezultatul superpoziției unui număr mare de moduri laser de la diferite nanotije cu o distribuție largă a parametrilor geometrici. Această concluzie este confirmată și prin investigarea dependenței pragului de emisie laser în funcție de suprafața spotului de excitare, care a exclus posibilitatea efectului laser aleatoriu în acest masiv de nanotije [25].

Natura modurilor laser a fost investigată și în microtetrapode și nanotetrapode de ZnO crescute prin metoda carbotermică într-o sobă orizontală [20, 26]. Cercetările au demonstrat că în tetrapode cu lungimea picioarelor de  $12 \text{ }\mu\text{m}$  pragul emisie laser, indicat de apariția liniilor de emisie cu lățimea de  $(1,0 - 1,5 \text{ meV})$ , este în jur de  $150 \text{ kW/cm}^2$  la temperaturi joase. S-a observat micșorarea distanței dintre liniile de emisie cu creșterea energiei fotonilor. Acest efect, cauzat de creșterea indicelui de refracție pe măsura apropierii de rezonanța excitonică, este interpretat ca o demonstrație a originii modurilor longitudinale Fabry–Pérot (FP). Factorul de calitate al modurilor de emisie  $Q = \nu/\Delta\nu$ , unde  $\nu$  și  $\Delta\nu$  sunt respectiv frecvența și lățimea liniilor de emisie, s-a dovedit a fi în jur de  $2500 - 3000$ .

S-a observat că pragul emisie laser în tetrapode crește cu creșterea temperaturii. Totodată, structura modurilor de emisie și pragul de emisie sunt puternic influențate de descreșterea dimensiunilor tetrapodului. Din analiza numărului modurilor de emisie laser și a pierderilor în cavitatea optică au fost propuse modele pentru rezonatoarele formate în tetrapode în funcție de lungimea picioarelor. S-a demonstrat că, spre deosebire de tetrapodele cu picioare mai lungi decât  $10 \text{ }\mu\text{m}$ , în care rezonatorul este de tipul FP, în tetrapode cu lungimea picioarelor de  $1 \text{ }\mu\text{m}$  se formează rezonatoare pentru modurile ghidate în perechi de picioare ale tetrapodului, similare cu modurile observate în nanotije cu lungimea de  $1,5 \text{ }\mu\text{m}$  discutate anterior [20].

Poziția modurilor Fabry–Pérot într-o tetrapodă cu lungimea picioarelor de  $12 \text{ }\mu\text{m}$  a fost utilizată pentru studiul dependenței indicelui de refracție al oxidului de zinc în funcție de temperatură [26]. Distanța dintre moduri într-o cavitate Fabry–Pérot este dată de relația  $\Delta\lambda=(1/L)[(\lambda^2/2)(n - \lambda dn/d\lambda)^{-1}]$ , unde  $L$  este lungimea cavității și  $n$  este indicele de refracție la

lungimea de undă  $\lambda$  [27]. Dispersia de gradul întâi  $dn/d\lambda$  calculată în conformitate cu această relație din poziția modurilor laser la diferite temperaturi este prezentată în Figura 12. Deplasarea curbei de dispersie către lungimi de undă joase cu descreșterea temperaturii este cauzată de deplasarea rezonanței excitonice către energii înalte ale fotonilor. S-a demonstrat că dispersia indicelui de refracție satisface legea  $dn/d\lambda = 4,5(\lambda - \lambda_{exc})^{-3}$  în conformitate cu modelul Cauchy la lungimi de undă  $(\lambda - \lambda_{exc}) > 6$  nm și diferă de la această lege cu apropierea de rezonanța excitonică.

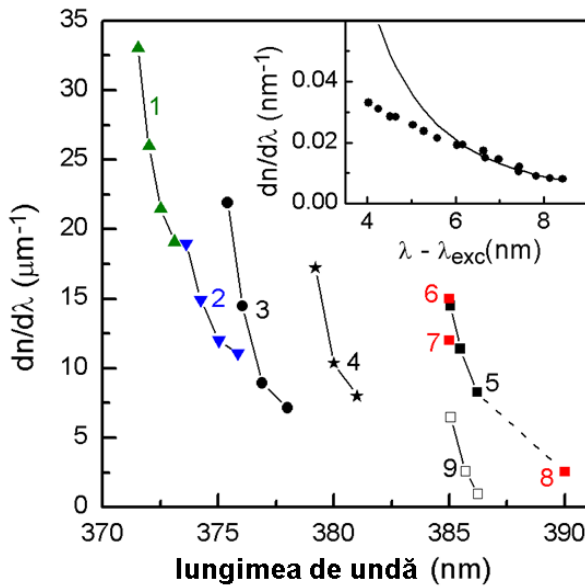


Fig.12. Dispersia indicelui de refracție al oxidului de zinc calculată din pozițiile modurilor laser FP într-un tetrapod cu lungimea picioarelor de  $12 \mu\text{m}$  măsurate la 10 K (1, triunghiuri verzi îndreptate în sus); 100 K (2, triunghiuri albastre îndreptate în jos); 150 K (3, cercuri); 200 K (4, asteriscuri); 300 K (5, pătrate). Sunt prezentate și datele din literatură conform Referinței 28 (6, pătrat roșu); Referinței 29 (7, pătrat roșu) și Referințelor 30, 31 (8, pătrat roșu). Pătratele goale (9) reprezintă dispersia calculată presupunând emisia laser în perechi de picioare ale tetrapodului [20].

emisie laser este proporțional cu  $A_p^{-0,5}$  într-un mediu aleatoriu 2D, pe când el este proporțional cu  $A_p^{-0,75}$  într-un mediu aleatoriu 3D [32].

În acest capitol au fost investigate și modurile laser de tipul galeriei șoptitoare în microdiscuri și microstructuri emisferice formate din nanotije de ZnO cu o morfologie specifică ilustrată în Figura 6. S-a demonstrat că dintre diferite tipuri de moduri, ilustrate în Figura 13,

Studiul comparativ al modurilor ghidate și rezonatelor aleatoare în structuri formate din nanotije a demonstrat că, spre deosebire de generarea modurilor ghidate în nanotije sub formă de prisme cu secțiunea hexagonală, masivele de nanorotije de formă ascuțită cu o suprafață ondulatorie suportă moduri de laser aleatoriu, dar nu pot suporta moduri ghidate. Nici moduri de tipul Fabry-Pérot nu pot exista în astfel de nanotije, din cauza pierderilor optice mari și amplificării optice insuficiente în nanotije scurte de ordinul unui micrometru. Pe de altă parte, împrăștierea luminii pe suprafețele ondulatorii, care este în detrimentul modurilor ghidate, este benefică pentru efectul laser aleatoriu. În astfel de masive se atestă efectul laser aleatoriu cu dependența pragului de generare în funcție de suprafața spotului de excitare  $I_{th} = (3,5 \pm 0,4)A_p^{-(0,53 \pm 0,03)}$  în conformitate cu modelul mediului aleatoriu bidimensional [25]. Calculele arată că pragul

doar modurile de tipul galeriei șoptitoare (WGM) pot asigura factorul de calitate înalt determinat experimental [13].

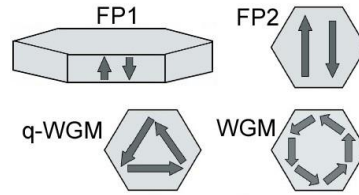


Fig.13. Schemele modurilor posibile ale rezonatoarelor din microdiscuri [13].

Factorul de calitate al modurilor Fabry–Pérot este determinat de formula

$$Q = \frac{2nL_c\pi}{\lambda(1-\sqrt{R_1R_2})}, \quad (3)$$

unde  $R_1$  și  $R_2$  sunt coeficienții de reflexie la fațete, iar  $L_c$  este lungimea cavității optice. În acest caz, rezonatorul de tipul FP1 poate avea un factor de calitate de 4,6, iar cel de tipul FP2 – un factor de calitate de 80, pe când valoarea determinată experimental este de 640.

Pentru modurile de tipul cvasi-galeriei șoptitoare (q-WGM) sau galeriei șoptitoare (WGM) într-o cavitate poligonală, factorul de calitate este definit din formula

$$Q = \frac{\pi m D R^{m/4}}{2\lambda(1-R^{m/2})} \sin\left(\frac{2\pi}{m}\right), \quad (4)$$

unde  $m$  este numărul de fațete,  $D$  este diametrul circumferinței în care poligonul este înscris, iar  $R$  este coeficientul de reflexie al fațetei. Conform acestei formule, în principiu, atât q-WGM cât și WGM pot asigura un factor de calitate de 640. Însă, fotonii la un unghi de incidență de  $60^\circ$  caracteristic WGM sunt confinați totalmente în cavitatea optică, dacă fațetele sunt lipsite de defecte, iar modurile q-WGM cu un unghi de incidență de  $30^\circ$  sunt mai puțin confinate în interiorul cavității și, prin urmare, pierderile de lumină la granițele fațetelor sunt mai mari.

În nanodiscuri cu diametrul de 250 nm nu a fost realizat efectul laser, din cauza amplificării optice insuficiente în rezonatoare mici și a difracției în nanodiscuri cu diametrul mai mic decât lungimea de undă a luminii.

În structuri emisferice cu morfologia ilustrată în Figura 6 au fost realizate rezonatoare laser combinate care suportă moduri de tipul galeriei șoptitoare cu factorul de calitate de 640 – 800 în microtije și moduri laser aleatoriu cu un factor de calitate în jur de 3000 datorită împrăștierii puternice a luminii în matricea de nanofire dezordonate de la baza microstructurii emisferice [13].

Rezonatoare laser aleatoriu au fost realizate și în straturi poroase de ZnO produse în baza templatelor de ZnSe și ZnTe [15, 16]. Linii înguste de emisie laser cu o lățime de 2 meV apar în spectrul de emisie al probelor poroase de ZnO, la un prag de excitare în jur de  $4 \text{ MW/cm}^2$ .

Efectul laser aleatoriu în aceste structuri este indicat de către variația spectrelor de emisie de la un impuls de excitare la altul din cauza fluctuației numărului fotonilor spontani, care contribuie la apariția modurilor de emisie laser. Factorul de calitate al modurilor de emisie calculat din lățimea liniilor de 2 meV este de cca 1500. Mecanismul de emisie laser aleatoriu este confirmat și prin analiza dependenței pragului de emisie laser  $I_{th}$  de aria spotului de excitare  $A_p$ , care reprezintă o dependență  $I_{th} = (1,5 \pm 0,2)A_p^{-(0,72 \pm 0,02)}$ , în conformitate cu modelul mediului aleatoriu tridimensional.

## CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

1. Morfologia straturilor de ZnO crescute prin metoda MOCVD este determinată de debiturile de gaze și a presiunii în soba de creștere, în așa mod că la valori ridicate ale debitului de Ar de la sursă (în diapazonul 100 – 150 sccm) se obțin straturi dense de ZnO, iar la valori joase a acestui debit (de până la 50 sccm) pot fi obținute nanotije sau nanopuncte în funcție de raportul Ar/O<sub>2</sub> în debitul al doilea de gaze [10, 17, 18]. La descreșterea presiunii în sobă mai jos de presiunea atmosferică se obțin discuri hexagonale de ZnO, diametrul cărora poate fi dirijat prin setarea presiunii [13].
2. La plasarea suportului în poziția amonte față de sursă în procesul de creștere prin metoda carbotermică într-o sobă orizontală sunt crescute microstructuri filiforme formate dintr-un miez dens de ZnO și un înveliș nanostructurat, iar la plasarea suportului în poziția aval se obțin microstructuri cilindrice constituite din nanotije, morfologia microstructurilor produse fiind dirijată prin setarea regimurilor termice în sobă și a fluxului de gaze, care determină nivelul de suprasaturație a fazei gazoase în procesul de creștere „vapori–solid” [12, 20, 26].
3. O microstructură din ZnO cu morfologia sub forma unei „microtorțe”, care constă din 4 elemente principale (un strat de nucleație de ZnO, o microtijă cu diametrul variabil în direcția creșterii, o platformă cu secțiunea hexagonală la capătul microtijei și un sistem de nanofire crescute de pe această platformă) este produsă prin metoda carbotermică într-o sobă verticală, formarea acestor elemente fiind explicată prin dirijarea cu concentrația vaporilor în procesul de creștere “vapori–solid” și schimbarea nivelului de suprasaturație a vaporilor la etapa respectivă de creștere [21].
4. Spectrul de luminescență la excitare continuă a straturilor masive, a nanotijelor și a microstructurilor de ZnO produse prin tehnologiile carbotermice, MOCVD și LPCVD este predominant de emisia provenită de la recombinarea excitonilor legați pe donori neutri la temperaturi joase (10 – 50 K) și de recombinarea excitonilor liberi la temperaturi ridicate (temperatura camerei), asigurând calitate optică necesară pentru emisia stimulată într-un mediu laser activ cu coeficienți înalți de câștig [12, 17, 18].
5. Spre deosebire de luminescența nanotijelor de ZnO, luminescența nanopunctelor produse prin metoda MOCVD este predominantă de o bandă de emisie la 3,33 eV asociată cu



recombinarea perechilor donor–acceptor, acceptorul fiind asociat cu vacanța zincului [17, 18].

6. Nanostructurarea materialului este o metodă efectivă pentru ridicarea rezistenței la radiație. Straturile nanostructurate de ZnO sunt de cel puțin 10 ori mai rezistente la radiații (iradierea cu ioni de  $\text{Xe}^{23+}$  cu energia de 130 MeV) decât cele masive [17, 18].
7. Microtetrapodele de ZnO cu lungimea picioarelor mai mare decât 10  $\mu\text{m}$  crescute prin metoda carbotermică suportă moduri Fabry–Pérot de emisie laser cu un factor de calitate de 2500 – 3000, iar în nanotetrapodele cu lungimea picioarelor în jur de 1  $\mu\text{m}$ , precum și în nanotije cu lungimea de 1,5 – 1,7  $\mu\text{m}$  și diametrul de 300 nm produse prin metoda LPCVD are loc generarea modurilor ghidate cu factor de calitate de 1500 – 2000 [20, 26].
8. În nanotije cu vârful ascuțit produse prin metoda MOCVD se atestă efectul laser aleatoriu în conformitate cu modelul mediului aleatoriu bidimensional dedus din analiza dependenței pragului de generare în funcție de suprafața spotului de excitare [25], iar în straturile poroase de ZnO produse în baza templatelor de ZnSe și ZnTe are loc efectul laser aleatoriu în conformitate cu modelul mediului aleatoriu tridimensional [15, 16].
9. Tehnologiile carbotermice deschid posibilități pentru fabricarea microstructurilor complexe asamblate din variate nanoelemente și microcomponente cu combinarea diferitor rezonatoare laser, precum ar fi structuri cilindrice sau emisferice compuse din nanotije și microtije de ZnO, care reprezintă rezonatoare combinate cu moduri de tipul “galeriei șoptitoare” și moduri aleatorii [13].

În urma analizei rezultatelor obținute în lucrare pot fi formulate următoarele recomandări:

- Pentru fabricarea straturilor masive de ZnO cu luminescența dominată de efectele excitonice se recomandă utilizarea tehnologiei MOCVD în configurația unei sobe cu două debite de gaze (un debit de argon de la sursă de acetilacetonatul monohidrat de zinc și un alt debit cu un amestec  $\text{Ar}/\text{O}_2$ ), cu setarea debitului de Ar de la sursă la valoarea de 140 sccm [17, 18].
- Pentru obținerea nanotijelor de ZnO cu vârf ascuțit în soba MOCVD se recomandă setarea debitului de Ar de la sursă la valoarea de 40 sccm și menținerea unui raport  $\text{Ar}/\text{O}_2$  în debitul al doilea în proporție de 140 sccm/140 sccm, iar pentru fabricarea nanopunctelor de ZnO se recomandă raportul  $\text{Ar}/\text{O}_2$  în proporție de 50 sccm/140 sccm cu menținerea debitului de 40 sccm a fluxului de Ar de la sursă [17, 18].
- Pentru obținerea nanodiscurilor sau microdiscurilor de ZnO cu dimensiuni de la 2  $\mu\text{m}$  până la 250 nm se recomandă descreșterea presiunii în reactor de la 70 kPa până la 30 kPa [13].
- Pentru producerea structurilor complexe filiforme de ZnO se recomandă utilizarea tehnologiilor carbotermice într-o sobă orizontală cu plasarea suportului în poziția amonte față de sursă, iar pentru obținerea microstructurilor cilindrice compuse din nanotije de ZnO suportul trebuie să fie plasat în poziția aval față de sursă, temperatura suportului

fiind menținută în jur de 1000 °C, iar stratul de nucleație de ZnO trebuie să fie microstructurat în formă de fâșii cu lățimea în jur de 10 – 15 μm [12].

- Pentru fabricarea structurilor de ZnO sub formă de microtorțe se recomandă utilizarea tehnologiilor carbotermice într-o sobă verticală [21].
- O atenție deosebită trebuie acordată tehnologiilor cost efective, precum ar fi tehnologiile de creștere carbotermică în sobă verticală, care nu necesită sisteme de vidare și fluxuri de gaze, dar nici substanțe precursorare scumpe, fiind folosite doar pulbere de ZnO și grafit, ceea ce are ca rezultat un cost de producție redus [21].
- Se recomandă nanostructurarea materialelor pentru ridicarea rezistenței la radiații, ceea ce deschide noi posibilități de implementare în dispozitive, care urmează a fi exploatate în condițiile unui nivel de radiație ridicat [17, 18].
- Calitatea optică a straturilor de ZnO produse prin metoda electrochimică poate fi îmbunătățită prin iradierea cu ioni grei de energie înaltă urmată de tratament termic. Această metodă ar putea fi aplicată și pentru alte materiale semiconductoare [17, 18].
- Tehnologiile elaborate pot fi utilizate la producerea laserelor cu rezonatoare în baza nanofirelor, microdiscurilor și microtetrapodelor de ZnO, precum și a microstructurilor autoasamblate din aceste elemente, ceea ce lărgeste posibilitățile de design a rezonatoarelor microlaserelor și, respectiv, de dirijare cu structura modurilor laser [12, 13, 20, 22, 26,]. Laserele elaborate pot fi utilizate în calitate de surse de radiație coerentă în microcircuite optoelectronice, sisteme fotonice, sisteme de identificare și securizare.

## BIBLIOGRAFIE

1. De Liedekerke M. Zinc Oxide (Zinc White): Pigments, Inorganic. În: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. 27, p. 257 – 291. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
2. Chen Q. ș.a. Enhanced tribology properties of ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite nanoparticles as liquid lubricating additives. În: Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012, vol. 61, nr. 3, p. 501 – 508.
3. Verghese P. M., Clarke D. R. Piezoelectric contributions to the electrical behavior of ZnO varistors. În: Journal of Applied Physics, 2000, vol. 87, nr. 9, p. 4430 – 4438.
4. Wang Z. L. ș.a. Semiconducting and piezoelectric oxide nanostructures induced by polar surfaces. În: Advanced Functional Materials, 2004, vol. 14, nr. 10, p. 943 – 956.
5. Wang Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. În: Journal of Physics: Condensed Matter, 2004, vol. 16, p. R829 – R858.
6. Morkoç H., Özgür Ü., Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. Weinheim: John Wiley & Sons, 2008. 500 p.
7. Klingshirn C. F. ș.a. Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications. Berlin Heidelberg: Springer, 2010. 359 p.
8. Litton C. W., Reynolds D. C., Collins T. C. (Red.) Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications. Chichester: John Wiley & Sons, 2011. 386 p.
9. Feng Z. C. Handbook of Zinc Oxide and Related Materials. Boca Raton: CRC Press, 2012. 430p.
10. **Burlacu A.** MOCVD growth and characterization of ZnO nanorods. În: Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Microelectronics and Computer Science, 2007, p. 78 – 81.

11. Redkin A. N. ș. a. Vapor phase synthesis of aligned ZnO nanorod arrays from elements. În: *Inorganic Materials*, 2007, vol. 43, nr. 3, p. 253 – 257.
12. Ursaki V. V., Zalamai V. V., **Burlacu A.**, ș. a. Guided mode lasing in ZnO nanorod structures. În: *Superlattices and Microstructures*, 2009, vol. 46, nr. 3, p. 513 – 522.
13. Ursaki V.V., **Burlacu A.**, Rusu E. V., Postolache V., Tiginyanu I. M. Whispering gallery modes and random lasing in ZnO microstructures. În: *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2009, vol. 11, nr. 7, 075001, p. 1 – 6.
14. Pauporte T. ș. a. Toward laser emission of epitaxial nanorod arrays of ZnO grown by electrodeposition. În: *Applied Physics Letters*, 2006, vol. 89, nr. 23, p. 233112-1 – 233112-3.
15. Ursaki V. V., Zalamai V. V., **Burlacu A.**, Klingshirn C., Monaico E., Tiginyanu I. M. Random lasing in nanostructured ZnO produced from bulk ZnSe. În: *Semiconductor Science and Technology*, 2009, vol. 24, nr. 8, 085017, p. 1 – 5.
16. Zalamai V., **Burlacu A.**, Postolache V., Rusu E. V., Ursaki V. V., Tiginyanu I. M. Nanostructured ZnO produced from ZnTe for random laser applications. În: *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2010, vol. 9, nr. 3 – 4, p. 308 – 313.
17. **Burlacu A.** ș. a. The impact of morphology upon the radiation hardness of ZnO layers. În: *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, nr. 21, 215714, p. 1 – 8.
18. **Burlacu A.** ș. a. Enhanced radiation hardness of ZnO nanorods versus bulk layers. În: *physica status solidi (RRL)*, 2008, vol. 2, nr. 2, p. 68 – 70.
19. Meyer B. K. ș. a. Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO. În: *physica status solidi (b)*, 2004, vol. 241, nr. 2, p. 231 – 260.
20. Zalamai V. V., Ursaki V. V., Tiginyanu I. M., **Burlacu A.** ș. a. Impact of size upon lasing in ZnO microtetrapods. În: *Applied Physics B*, 2010, vol. 99, nr. 1, p. 215 – 222.
21. Ursaki V. V., Rusu E. V., Sarua A., Kuball M., Stratan G. I., **Burlacu A.**, Tiginyanu I. M. Optical characterization of hierarchical ZnO structures grown with a simplified vapour transport method. În: *Nanotechnology*, 2007, vol. 18, nr. 21, 215705, p. 1 – 8.
22. Zalamai V. V. ș. a. Lasing with guided modes in ZnO nanorods and nanowires. În: *Applied Physics B*, 2009, vol. 97, p. 817 – 823.
23. Hauschild R., Kalt H. Guided modes in ZnO nanorods. În: *Applied Physics Letters*, 2006, vol. 89, nr. 12, p. 123107-1 – 123107-3.
24. Klingshirn C. F. *Semiconductor Optics*. Berlin Heidelberg: Springer, 2007. 809 p.
25. Ursaki V. V., Zalamai V. V., **Burlacu A.** ș. a. A comparative study of guided modes and random lasing in ZnO nanorod structures. În: *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, vol. 42, nr. 9, 095106, p. 1 – 6.
26. Ursaki V. V., Zalamai V. V., Tiginyanu I. M., **Burlacu A.**, Rusu E. V., Klingshirn C. Refractive index dispersion deduced from lasing modes in ZnO microtetrapods. În: *Applied Physics Letters*, 2009, vol. 95, nr. 17, p. 171101-1 – 171101-3.
27. Siegman A.E. *Lasers*. Sausalito: University Science Books, 1986. 1304 p.
28. Madelung O. *Semiconductors: Data Handbook*. Berlin: Springer-Verlag, 2003. 703 p.
29. Zimmler M. A. ș. a. Laser action in nanowires: Observation of the transition from amplified spontaneous emission to laser oscillation. În: *Applied Physics Letters*, 2008, vol. 93, nr. 5, p. 051101-1 – 051101-3.
30. Sun X. W., Kwok H. S. Optical properties of epitaxially grown zinc oxide films on sapphire by pulsed laser deposition. În: *Journal of Applied Physics*, 1999, vol. 86, nr. 1, p. 408 – 411.
31. Mondia J. P. ș. a. An electrodynamically confined single ZnO tetrapod laser. În: *Applied Physics Letters*, 2008, vol. 93, nr. 12, p. 121102-1 – 121102-3.
32. Ling Y. ș. a. Investigation of random lasers with resonant feedback. În: *Physical Review A*, 2001, vol. 64, nr. 6, p. 063808-1 – 063808-8.

## ADNOTARE

a tezei „**Luminescența și efecte laser în filme nanostructurate și microstructuri ZnO crescute prin depunere chimică din vapori și electrochimică**” prezentată de Alexandru Burlacu pentru conferirea gradului de doctor în științe fizice, Chișinău, 2017

Teza este scrisă în română și conține mai multe compartimente: introducere, 4 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 273 titluri, 5 anexe, 151 pagini de text de bază, 106 figuri și 4 tabele. Rezultatele obținute sunt publicate în 22 lucrări științifice.

**Cuvinte cheie:** oxid de zinc, nanostructuri, luminescența, laser, laser aleatoriu, emisie stimulată, moduri Fabry–Pérot, moduri ghidate, moduri galerie șoptitoare, indice de refracție.

**Domeniul de studiu:** nanotehnologii și nanomateriale noi funcționale.

**Scopul lucrării** constă în elaborarea proceselor tehnologice de creștere a nanostructurilor și microstructurilor din oxid de zinc (ZnO) cu proprietăți optice relevante pentru a asigura emisia stimulată și cu morfologii care să asigure formarea rezonatoarelor cu proprietăți dirijate și elucidarea mecanismului efectului laser și a modurilor de emisie în funcție de tehnologiile aplicate și de proprietățile structurilor fabricate.

**Obiectivele:** elaborarea micro- și nanostructurilor de ZnO prin depunerea chimică din vapori cu precursori metalo-organici (MOCVD), transport carbotermic, depunere chimică din vapori la presiuni joase (LPCVD), tratament electrochimic și termic; investigarea influenței parametrilor tehnologici corespunzători asupra morfologiei și proprietăților optice ale materialelor crescute; studiul influenței nanostructurării asupra rezistenței straturilor de ZnO la acțiunea radiației; identificarea canalelor de recombinare radiativă în micro- și nanostructurile de ZnO și estimarea posibilităților de aplicare a lor în calitate de medii laser active; determinarea tipurilor modurilor laser, a calității rezonatoarelor și pragului de generare în micro- și nanostructurile produse în funcție de morfologia structurilor și metodele tehnologice aplicate.

**Noutatea și originalitatea științifică.** Au fost elucidate mecanismele de creștere, prin metoda MOCVD, LPCVD, transport carbotermic, tratament electrochimic și termic, a structurilor sub formă de nanopuncte, nanotije, micro- și nanotetrapode, micro- și nanodiscuri hexagonale, diverse microstructuri, straturi dense și straturi poroase de ZnO. Au fost stabilite canalele de recombinare radiativă în structurile de ZnO crescute în funcție de condițiile tehnologice. Au fost identificate condițiile tehnologice, care asigură calitatea optică necesară pentru emisia stimulată și efectul laser. În aceste structuri au fost identificate moduri de tipul Fabry–Pérot, moduri ghidate, moduri galerie șoptitoare și efectul laser aleatoriu cu un factor de calitate de până la 3000. În premieră s-a demonstrat dirijarea cu dimensionalitatea mediului laser aleatoriu în material ZnO nanostructurat. În premieră s-a demonstrat combinarea tipurilor de moduri laser în microstructuri de ZnO. A fost propus un instrument nou efectiv pentru studiul indicelui de refracție al ZnO în funcție de temperatură analizând pozițiile modurilor Fabry–Pérot în microtetrapode. În premieră s-a demonstrat că nanostructurarea ZnO conduce la creșterea rezistenței la iradierea cu ioni grei.

**Problema științifică soluționată** constă în identificarea canalelor de recombinare radiativă în structuri de ZnO și elaborarea nanolaserelor și microlaserelor cu factorul de calitate, tipul și structura modurilor dirijate prin morfologia, forma și dimensiunile structurilor crescute.

**Importanța teoretică și valoarea aplicativă a lucrării.** Au fost determinate mecanismele de creștere a structurilor de ZnO, canalele de recombinare radiativă, tipul și structura modurilor de emisie laser în funcție de morfologia, forma și dimensiunile structurilor obținute prin diferite procedee tehnologice. Tehnologiile elaborate largesc posibilitățile de design a rezonatoarelor oferind posibilitatea producerii microlaserelor bazate pe nanofire, microdiscuri, microtetrapode și pe microstructuri asamblate din aceste elemente pentru utilizarea în microcircuite optoelectronice, sisteme fotonice, sisteme de identificare și securizare. Metoda carbotermică oferă posibilitatea producerii dispozitivelor optoelectronice cu un cost scăzut și o calitate înaltă. Dispozitivele bazate pe nanostructuri de ZnO pot fi utilizate la nivele de radiație mai înaltă. Iradierea cu ioni grei urmată de calcinare este o metodă nouă de creștere a calității optice.

## ABSTRACT

of the thesis “**Luminescence and laser effects in ZnO nanostructured films and microstructures grown by chemical vapor deposition and electrochemical deposition**” presented by Alexandru Burlacu as a requirement for the degree of Doctor of Physics, Chişinău, 2017

The thesis is written in Romanian and contains several sections: introduction, 4 chapters, general conclusions and recommendations, bibliography of 273 titles, 5 annexes, 151 basic text pages, 106 figures and 4 tables. The results are published in 22 scientific papers.

**Keywords:** zinc oxide, nanostructures, luminescence, laser, random laser, stimulated emission, Fabry–Pérot modes, guided modes, whispering gallery modes, refractive index.

**Field of study:** nanotechnology and novel functional nanomaterials.

**The aim of the work** is to develop technological processes for growing zinc oxide (ZnO) nanostructures with relevant optical properties to ensure stimulated emission and morphologies that ensure the formation of resonators with tailored properties and clarify the laser effect mechanism and the emission modes depending on the technologies used and the properties of the manufactured structures.

**Objectives:** development of ZnO micro- and nanostructures by metal organic chemical vapor deposition (MOCVD), carbothermal transport, chemical vapor deposition at low pressures (LPCVD), and electrochemical and thermal treatment; investigation of the influence of the corresponding technological parameters on the morphology and optical properties of the materials grown; study of the influence of nanostructuring on the radiation hardness of ZnO layers; identification of radiative recombination channels in micro- and nanostructured ZnO and appraisal of the possibilities of their application as laser gain media; determining the types of laser modes, resonator quality, lasing threshold in the micro- and nanostructures produced depending on the structure morphology and technological methods applied.

**Novelty and scientific originality.** Growth mechanisms of nanodots, nanorods, micro- and nanotetrapods, hexagonal micro- and nanodiscs, various microstructures, dense layers and layers of porous ZnO grown by MOCVD, LPCVD, carbothermal transport, and electrochemical and thermal treatment were determined. Radiative recombination channels in the grown ZnO structures were also determined. The high optical quality of the structures was shown to sustain lasing. In these structures, Fabry–Pérot modes were identified as well as guided modes, whispering gallery modes and random lasing with a quality factor of up to 3000. An effective instrument for the study of the refractive index of ZnO as a function of temperature by analyzing Fabry–Pérot mode positions in microtetrapods has been proposed. Greater radiation hardness to heavy ion irradiation was demonstrated for nanostructured ZnO layers as compared to bulk ZnO and nanostructured GaN layers.

**The solved scientific problem** is the identification of channels of radiative recombination in ZnO structures and development of nanolasers and microlasers with the quality factor, type and mode structure tailored by the morphology, shape and dimensions of grown structures.

**Theoretical significance and practical value of the work.** Growth mechanisms of ZnO structures, radiative recombination channels, mode type and structure of laser emissions were determined depending on the morphology, shape and dimensions of the structures obtained by different technological means. The developed technology broaden the design possibilities of resonators allowing the production of microlasers based on nanowires, microdiscs, microtetrapodes and microstructures assembled from these elements for use in optoelectronic microcircuits, photonic systems, identification and security systems. Carbothermal method offers the possibility to produce high quality optoelectronic devices at a low cost. Devices based on ZnO nanostructures can be used at higher levels of radiation. Heavy ion irradiation followed by annealing is a new method of increasing the optical quality.

## АННОТАЦИЯ

диссертации “Люминесценция и лазерные эффекты в наноструктурированных слоях и микроструктурах ZnO, выращенных химическим осаждением из паров и электрохимическим осаждением”, представленной Александром Бурлаку на соискание степени доктора физических наук, Кишинэу, 2017

Диссертация написана на румынском языке и содержит несколько разделов: введение, четыре главы, выводы и рекомендации, библиография из 273 названий, 5 приложений, 151 страниц основного текста, 106 рисунков и 4 таблиц. Результаты исследования опубликованы в 22 научных работах.

**Ключевые слова:** оксид цинка, наноструктуры, люминесценция, лазер, случайный лазер, стимулированная эмиссия, режимы (моды) Фабри-Перо, режимы (моды) волновода, режимы (моды) шепчущей галереи, показатель преломления.

**Область исследования:** нанотехнологии и новые функциональные наноматериалы.

**Цель работы** заключается в разработке технологических процессов роста наноструктур оксида цинка (ZnO) с оптическими свойствами важными для обеспечения вынужденного излучения и с морфологией, обеспечивающей образование резонаторов с заданными свойствами, выяснить механизм лазерного излучения и режимы (моды) излучения в зависимости от используемой технологии и свойств созданных структур.

**Задачи:** разработка микро- и наноструктур ZnO методом химического осаждения из паровой фазы метало-органических соединений (MOCVD), карботермальным транспортом, химическим осаждением из паровой фазы при низких давлениях (LPCVD), электрохимической и термической обработкой; исследование влияния соответствующих технологических параметров на морфологию и оптические свойства выращенных материалов; исследование влияния наноструктурирования на устойчивость слоёв ZnO к действию радиации; выявление каналов излучательной рекомбинации в микро- и наноструктурах ZnO и оценка возможности их применения в качестве активных лазерных сред; определение типов лазерных режимов (мод), качества резонаторов и порог генерации в полученных микро- и наноструктурах в зависимости от морфологии структур и применяемых технологических методов.

**Научная новизна.** Были определены механизмы роста структур в форме наноточек, наностержней, микро- и нанотетраподов, шестиугольных микро- и нанодисков, различные микроструктуры, плотные и пористые слои ZnO полученных методом MOCVD, LPCVD, карботермального транспорта, электрохимической и термической обработки. В выращенных структурах ZnO были определены каналы излучательной рекомбинации и обнаружен лазерный эффект. Были идентифицированы режимы (моды) Фабри-Перо, волноводные, шепчущей галереи и эффект случайного лазера с добротностью до 3000. Был предложен эффективный инструмент для исследования коэффициента преломления ZnO в зависимости от температуры, анализируя позиции режимов (мод) Фабри-Перо в микротетраподах. Наноструктурированные слои ZnO более устойчивы к облучению тяжёлыми ионами, чем объёмные слои ZnO и наноструктурированные слои GaN.

**Решённая научная проблема** заключается в определении каналов излучательной рекомбинации в структурах ZnO и в разработке нанолазеров и микролазеров с добротностью, типом и структурой мод заданными морфологией, формой и размерами выращенных структур.

**Теоретическая значимость и практическая ценность работы.** Были определены механизмы роста структур ZnO, каналы излучательной рекомбинации, типы и структуры режимов (мод) лазерного излучения в зависимости от морфологии, формы и размеров структур, полученных разными технологическими методами. Разработанные технологии расширяют возможности дизайна резонаторов и позволяют создавать микролазеры на основе нанонитей, микродисков, микротетраподов и микроструктур, собранных из этих элементов, для оптоэлектронных микросхем, фотонных систем идентификации и безопасности. Карботермальный метод даёт возможность создавать оптоэлектронные устройства с высоким качеством и низкой стоимостью. Устройства, основанные на наноструктурах ZnO, могут работать при более высоких уровнях радиации. Облучение тяжёлыми ионами с последующим отжигом является новым методом увеличения оптического качества.

**BURLACU ALEXANDRU**

**LUMINESCENȚA ȘI EFECTE LASER ÎN STRATURI  
NANOSTRUCTURATE ȘI MICROSTRUCTURI DE ZnO  
CRESCUTE PRIN DEPUNERE CHIMICĂ DIN VAPORI ȘI  
ELECTROCHIMICĂ**

**134.01 – FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR**

Autoreferatul tezei de doctor în științe fizice

---

Aprobat spre tipar: 10.10.2017

Hârtie ofset. Tipar ofset.

Coli de tipar: 2,0

Formatul hârtiei 60 × 84 1/16

Tiraj 50 ex.

Comanda nr. 106/17

---

Centrul Editorial – Poligrafic al USM  
Str. A. Mateevici 60, MD – 2009, Chișinău