

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI
CATEDRA MICROELECTRONICĂ ȘI INGINERIE BIOMEDICALĂ**

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

Teză de doctor în științe fizice

Conducător științific: _____ TIGHINEANU ION
academician, profesor universitar,
doctor habilitat în științe fizico-matematice,
01.04.10-Fizica și Ingineria Semiconducătorilor

Consultant științific: _____ URSACHI VEACESLAV
conferențiar cercetător,
doctor habilitat în științe fizico-matematice,
01.04.10-Fizica și Ingineria Semiconducătorilor

Autorul: _____ ENACHI MIHAIL

CHIȘINĂU, 2015

©Enachi Mihail, 2015

CUPRINS

ADNOTARE	6
LISTA ABREVIERILOR	9
INTRODUCERE	10
1. Al₂O₃, TiO₂ ȘI InP - NANOSTRUCTURAREA ȘI PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE ACESTORA	22
1.1. Metode tehnologice de producere a structurilor poroase și nanotuburilor de Al ₂ O ₃ și TiO ₂ , morfologia și structura cristalografică	22
1.2. Luminescența nanostructurilor de Al ₂ O ₃ și TiO ₂ inclusiv a celor dopate	35
1.3. Efecte plasmonice în structuri cu formațiuni metalice (cu accentul pe Al ₂ O ₃ și TiO ₂).....	39
1.4. Relaxarea fotoconductibilității în materiale semiconductoare, inclusiv nanostructurate	46
1.5. Concluzii la capitolul 1.....	49
2. METODELE TEHNOLOGICE DE PREPARARE A PROBELOR ȘI TEHNICA EXPERIMENTULUI	51
2.1. Tehnologii electrochimice de producere a structurilor poroase de InP și Al ₂ O ₃ și a nanotuburilor de TiO ₂	51
2.2. Tehnologii de dopare și tratament termic a structurilor poroase de InP, Al ₂ O ₃ și TiO ₂	53
2.3. Metode de studiu a proprietăților	54
2.3.1. Caracterizarea SEM.....	54
2.3.2. Caracterizarea XRD și Raman.....	57
2.3.3. Măsurarea spectrelor de luminiscentă și catodoluminiscentă.....	60
2.3.4. Studiu puterii fotonice de împrăștiere a luminii a mediilor poroase, metode de calcul a proprietăților fotonice	62
2.4. Concluzii la capitolul 2.....	64

3. MORFOLOGIA, STRUCTURA CRISTALOGRAFICĂ ȘI PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE STRUCTURILOR ÎN BAZA TEMPLATELOR DE InP ȘI Al₂O₃	65
3.1. Morfologia și structura cristalografică a straturilor poroase de Al ₂ O ₃ în funcție de condițiile tehnologice de tratament electrochimic și termic	65
3.2. Structura cristalografică și luminiscenta masivelor poroase de InP dopat cu pământuri rare.....	72
3.3. Luminiscenta templatelor poroase de Al ₂ O ₃ dopate cu pământuri rare și metale de tranziție	80
3.4. Materiale luminescente în baza masivelor de Al ₂ O ₃ pentru aplicații în lasere aleatoare.....	84
3.4.1. Puterea fonică de împrăștiere a luminii în mediile poroase	84
3.4.2. Spectrele de emisie la excitare cu impulsuri laser a masivelor poroase de Al ₂ O ₃ dopate cu pământuri rare și metale de tranziție.....	86
3.5. Modificarea dirijată a stărilor de suprafață în nanomatrice din InP	90
3.6. Concluzii la capitolul 3.....	94
4. MORFOLOGIA, STRUCTURA CRISTALOGRAFICĂ, PROPRIETĂȚILE OPTICE ȘI FOTOELECTRICE ALE NANOTUBURILOR DE TiO₂	96
4.1. Morfologia masivelor nanotubulare de TiO ₂ în funcție de condițiile tehnologice de preparare	96
4.2. Formarea masivelor ordonate de nanotuburi TiO ₂ cu diametrul intern dirijat prin schimbarea temperaturii electrolitului	100
4.3. Structura cristalografică a nanotuburilor TiO ₂ în funcție de condițiile tratamentului termic	103
4.4. Luminiscenta nanotuburilor TiO ₂ tratate în sobă și a celor tratate în flacără.....	105
4.5. Catodoluminiscenta și formarea rezonatoarelor în clustere din nanoburi de TiO ₂	109
4.6. Efecte plasmonice de creștere a intensității luminiscentei nanotuburilor de TiO ₂ la depunerea filmelor metalice.....	113

4.7. Perspectiva de utilizare a nanotuburilor metalizate de TiO ₂ în lentile fotonice	118
4.8. Relaxarea fotoconductibilității și fotoconductibilitatea persistentă în nanotuburi de TiO ₂	127
4.9. Modificarea structurii cristaline a nanotuburilor de TiO ₂ prin înscrierea directă, utilizând lumina laser focusată	133
4.10. Senzori de H ₂ în baza unui singur nanotub de TiO ₂	139
4.11. Concluzii la capitolul 4.....	142
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	146
BIBLIOGRAFIE	149
ANEXA 1. LISTA COMPLETĂ A PUBLICAȚIILOR LA TEMA TEZEI.....	149
MULȚUMIRI	169
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	170
CURRICULUM VITAE	171

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, luminiscence, microcathodoluminiscence, 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, luminiscence, microcathodoluminiscence, 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 cathodoluminiscence 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 luminiscence and microcathodoluminiscence. 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 luminiscence 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 luminiscence 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 нанотрубках 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.

LISTA ABREVIERILOR

UV	spectrul ultraviolet
DFT	transformata directă Fourier
TEM	microscopul electronic cu transmisie
SEM	microscop electronic de scanare
EDX	dispersia energiei razelor X
хч	chimic pur
XRD	difracția razelor X
PL	Fotoluminiscenta
CL	Catodoluminiscenta
DAP	perechi donator-acceptor
CBS	retro-împrăștierea coerentă
RE	pământuri rare
TM	metale de tranziție
TDS	spectroscopia în domeniul timpului
XPS	spectroscopiei de fotoelectroni cu raze X
SP	plasmoni de suprafață
SPP	polaritroni plasmonici de suprafață
NIM	materialele cu indice de refracție negativ
DP	Tabloul de difracție
KC	Filtru de lumină roșie
ИКC	Filtru de lumină infraroșie
УФC	Filtru de lumină ultravioletă
IR	Infraroșu
HC	Filtru neutru
HRTEM	microscopul electronic cu transmisie de rezoluție înaltă
DSC	Celule fotovoltaice sensibilizate cu coloranți
NP	Nanoparticule

INTRODUCERE

Astăzi asistăm la o dezvoltare intensă a nanotehnologiilor, a procedeelelor de sinteză a nanomaterialelor și fabricare a nanodispozitivelor. Aceasta se datorează în mare parte faptului că tehnicile clasice de obținere a dispozitivelor electronice au ajuns la limita posibilităților, societatea științifică fiind impusă să găsească noi tehnici netradiționale de dezvoltare a electronicii, printre care și utilizarea matricilor dielectrice și semiconductoare pentru formarea noilor elemente. În ultimii ani, numeroase grupuri de cercetători și-au îndreptat atenția asupra procesului de autoordonare a diferitor nanomateriale. Drept rezultat, au fost obținute diferite morfologii a nanostructurilor poroase bazate pe așa materiale ca Si [1], InP[2], GaAs[3], GaP[4], CdSe[5], Al₂O₃[6], TiO₂ [7]. Procesul de auto-ordonare este un proces complex ce depinde de mulți factori ca: concentrația soluției, temperatura, valoarea pH, potențialul aplicat ș.a. Pe lângă materialele clasice ca Si, Ge, GaAs, o importanță sporită se acorda compușilor din grupa A³-B⁵ precum și compușilor oxizi ai diferitor metale. Dintre acestea, un loc aparte îl ocupă InP, TiO₂ și Al₂O₃ datorită accesibilității cost-efective (în deosebi celor în baza TiO₂, Al₂O₃) de obținere a diferitor structuri de dimensiuni nanometrice în baza acestor materiale și unui spectru larg de domenii de aplicare a acestora. De exemplu, templatele nanostructurate de Al₂O₃, TiO₂ și InP, obținute prin anodizarea substraturilor din materialul respectiv, sunt printre cele mai utilizate template în nanofabricare. Acestea pe larg sunt folosite ca mască pentru obținerea nanofirelor, nanoparticulelor, nanotuburilor atât din elemente chimice simple (Au, Ag, Pt, Cu, Pd, Ni ș.a.) [8] cât și compuși (CdSe, ZnO, ZnSe, Cu₂O ș.a.) [9].

Printre potențialele aplicații ale nanoparticulelor de TiO₂ sunt aditivi în plastic, aglomerări pentru sprayuri termale, controlere a ratei aer/combustibil în automobile, atenuator de lumina UV, catalizatori, neutralizarea agenților chimici și biologici, materiale pentru confecționarea electrozilor în bateriile cu litiu, convertoare de energie în celule fotovoltaice, senzori de gaze [7], cerneli, membrane anorganice, degradarea fotocatalitică a bacteriilor și a germenilor, degradarea fotochimică a substanțelor chimice toxice, capacități piezoelectrice, pigmenți pentru vopsele, agenți de poleire, porțelan, celule de combustie în baza oxizilor solizi, purificatori pentru ape reziduale.

Dintre toate procedeele folosite la obținerea materialelor nanostructurate un loc aparte îl ocupă procedeul electrochimic și chimic [10], datorită costului minim. Anume aceste procedee au stat la baza obținerii materialelor nanostructurate expuse în lucrarea dată.

Actualitatea și importanța problemei abordate în lucrare

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 aplicații ca conversia energiei solare, catalizator la descompunerea componentelor organici [11], catalizator în reacțiile de descompunere foto-electrochimică a apei [12], material activ în cazul senzorilor de H_2 , CO, NO [13], micro și nano filtre, baterii solare sensibilizate cu coloranți [14], dispozitive electro-cromice, aplicații biomedicale (acoperiri, capsule de livrare a medicamentelor) [15], acoperiri inteligente ș.a. 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 este de un interes particular. Oxidul de aluminiu poros poate fi pe larg folosit ca matrice cu scopul de a produce materiale nanostructurate, nanofire prin metoda de depunere electrochimică [8]. Un alt exemplu de utilizare a oxidului de aluminiu ar fi crearea cristalelor fotonice sau a laserilor aleatorii [16], reactoare catalitice – membranari pentru celule portabile de combustie [17], membrane compozite metal/ceramică pentru separarea hidrogenului, filtre pentru particule micro și nano. Aplicațiile spin-off ale oxidului de aluminiu nanoporos se extind asupra așa domeniilor ca: nanotemplate pentru depunerea prin template a masivelor de nanofire, nanotuburi, bare cuantice și alte nanostructuri [18]; precursori pentru microsistemele ceramice.

Fosfura de indiu este folosită în principal la fabricarea dispozitivelor optoelectronice [19], deoarece are o eficiență de operare înaltă la puteri mari. Este de asemenea folosită în diode laser, LED-uri, tranzistoare bipolare cu heterojuncțiune pentru integrare optoelectronică și celule solare, dispozitive pentru domeniul microundelor. Unul din punctele cheie a fosfurii de indiu este posibilitatea fabricării dispozitivelor foarte mici în baza acestuia. De asemenea poate fi utilizat pentru confecționarea dispozitivelor cu emisie în spectru THz [20].

Disertația dată include rezultatele lucrărilor efectuate în Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor din cadrul Universității Tehnice a Moldovei. O parte a investigațiilor 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 masivelor de nanotuburi 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 template 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 și investigarea structurii cristalografice și proprietăților de emisie a luminii la excitare optică continuă și de impuls. Identificarea posibilităților emisie 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 produse.
- 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 atmosferă 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 Al_2O_3 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 a 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 masive de nanotuburi 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 de pământuri rare și metale de tranziție.
- Au fost determinate structurile cristalografice și canalele de recombinare radiativă în masive de nanotuburi TiO_2 și 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 de nanotuburi TiO_2 după fotoexcitare și legătura acestor procese cu stările de suprafață în InP și desorbția oxigenului de la suprafața nanotuburilor de TiO_2 .

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 sobă 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 indici 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 dă 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.
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 $694,6\text{ nm}$ 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 galeriei șoptitoare.
9. Spectrul de luminescență la temperaturi joase al nanotuburilor TiO_2 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 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); 8th International Conference Porous Semiconductors - Science and Technology,

PSST-2012 (March, 2012 Malaga, Spain); 7th International Conference on Microelectronics and Computer Science (September 2011, Chişinău, Moldova); International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (July 2011, Chişinău, Moldova); 10th Expert Evaluation & Control of Compound Semiconductor Materials & Technologies, EXMATEC - 2010 (2010, Darmstadt/Seeheim, Germany); 6th International Conference on Microelectronics and Computer Science (October 2009, 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 2008, 2007; ”АРХИМЕД–2008” Moscow 2008; Belgian and International Trade Fair for Technological Innovation, Eureka! Brussels 2011, 2007; Expoziţia Internaţională Specializată InfoInvent, Chişinău 2011, 2007.

Publicaţii la tema tezei

Pe 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 şi brevetelor este anexată la sfârşitul tezei).

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.

Conţinutul 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 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 şi schemele structurale ale instalaţiilor utilizate pentru studiul proprietăţilor materialelor produse: studiul

spectrelor de fotoluminescență (FL) cu excitare în regim continuu sau cu excitare în regim de impuls, distribuției spațiale și spectrale a catodoluminescenței, împrăștierii Raman, retro-împrăștierii coerente a luminii. 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.

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 impurității au fost variate concentrațiile soluțiilor chimice, timpul de impregnare, temperatura și durata tratamentului termic. Elaborarea procedeele tehnologice a fost însoțită de studiul structurii cristalografice și proprietăților de emisie a luminii la excitare optică continuă și de impuls.

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. Se arată că tensiunea optimă 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. Se demonstrează că prin tratamentul electrochimic al foliilor de Al pot fi obținute și nanotuburi de Al₂O₃.

În continuare este demonstrată posibilitatea de dirijare a structurii cristalografice a templatelor poroase de Al₂O₃ prin tratament termic. Este analizată structura cristalografică a materialelor produse în funcție de temperatura tratamentului termic.

Se arată că 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 cu soluții ale pământurilor rare, dar și de compoziția și concentrația soluției folosite pentru impregnare. Sunt investigate spectrele de luminiscentă ale materialelor compozite preparate în baza templatelor de InP. Se demonstrează 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 despicărilor Stark a tranzițiilor intra-centrale în ionii Er^{3+} sau Eu^{3+} .

Sunt prezentate date, care demonstrează că 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, 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 . Puterea fonică de împrăștiere a luminii a mediilor poroase de Al_2O_3 definită în termenii parcursului liber mediu de transport a fotonilor este estimată din măsurătorile retro-împrăștierii coerente.

La sfârșitul acestui capitol sunt prezentate rezultatele investigațiilor cu utilizarea spectroscopiei THz în domeniul de timp și spectroscopiei de fotoelectroni cu raze X a modificării dirijate a stărilor de suprafață în nanomatrice din InP. Rezultatele spectroscopiei THz în domeniul de timp sunt interpretate în baza teoriei mediului efectiv.

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 disoluția chimică asistată de câmp electric a oxidului format, iar disoluția chimică a oxidului de titan în electrolitul HF joacă un rol primordial în formarea nanotuburilor. Este determinată compoziția și concentrația optimală a electrolitului pentru producerea nanotuburilor de TiO_2 cu diametrul mic, precum și condițiile pentru dirijarea diametrului și lungimii nanotuburilor. Este identificată o cale pentru obținerea nanotuburilor lungi cu diametrul mai mare, care constă în utilizarea electroliților anhidri. Este elaborată o metodă de preparare a nanotuburilor de TiO_2 cu diametrul intern modulat printr-o simplă schimbare a temperaturii electrolitului în timpul anodizării, care rezidă în faptul că diametrul extern și densitatea nanotuburilor practic nu depind de temperatura electrolitului. Această metodă prezintă interes pentru elaborarea cristalelor fononice în baza matricelor din nanotuburi de TiO_2 .

Printre alte particularități de formare a nanotuburilor de TiO_2 la temperaturi joase se menționează formarea unei structuri poroase ordonate auto-aranjate la suprafața probei, în care fiecare por la suprafață reprezintă un punct de inițiere a creșterii ulterioare a nanotuburilor. O altă particularitate a acestui proces este formarea unei structuri cu pereți dubli a nanotuburilor observată după tratamentul termic la temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Influența tratamentului termic asupra structurii cristalografice a nanotuburilor de TiO_2 a fost studiată prin intermediul împrăștierii Raman și a difracției cu raze X. S-a demonstrat că 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 $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Pentru producerea nanotuburilor de TiO_2 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.

Investigațiile luminiscentei nanotuburilor TiO_2 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. Distribuția spectrală și spațială a catodoluminiscentei de la un cluster de nanotuburi de TiO_2 demonstrează formarea rezonatoarelor, care suportă moduri de tipul galeriei șoptitoare. Spectrul de catodoluminiscentă poate fi schimbat prin tratamentul termic al nanotuburilor de TiO_2 .

În continuare sunt explorate efectele plasmonice de creștere a intensității luminiscentei nanotuburilor TiO_2 la depunerea filmelor metalice de Au și Ag.

Perspectiva de utilizare a nanotuburilor metalizate de TiO_2 în lentile fotonice a fost analizată prin calcule teoretice. Proprietățile de focalizare ale lentilelor concave asamblate din nanotuburi metalizate de TiO_2 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. Se arată că aceste lentile sunt tolerante la introducerea dezordinii în aranjamentul nanotuburilor, un anumit grad de dezordine chiar conducând la îmbunătățirea calității spotului focal.

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, iar rezistența nanotuburilor descrește cu câteva ordine de mărime în vacuum în comparație cu rezistența lor în aer ca rezultat al desorbției oxigenului de la suprafața probelor.

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 H₂ pe baza unui singur nanotub de TiO₂.

1. Al_2O_3 , TiO_2 ȘI InP - NANOSTRUCTURAREA ȘI PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE ACESTORA

1.1. Metode tehnologice de producere a structurilor poroase și nanotuburilor de Al_2O_3 și TiO_2 , morfologia și structura cristalografică

Templatele de aluminiu sunt des utilizate la fabricarea matricelor de nanofire, în particular nanofire metalice [21, 22].

Nanoporii în template sunt formați prin anodizarea foliilor de aluminiu în electroliți acizi. Nanoporii individuali în template de oxid de aluminiu pot fi spațial distribuiți într-o structură de tip hexagonală ordonată. Diametrele fiecărui por și spațiile de separare între doi pori adiacenți pot fi controlate prin schimbarea condițiilor de anodizare. Această metodă originală de anodizare printr-o singură etapă este utilizată și astăzi pentru fabricarea membranelor comerciale de oxid de aluminiu. Keller F. și alții [23] au prezentat dimensiunile oportune a suprafeței anodice formate în electroliți de acizi sulfuric, oxalic, cromic, ortofosforic. S-a demonstrat că dimensiunea porilor depinde de electrolitul utilizat și nu depinde de tensiunea aplicată. Grosimea pereților și grosimea barierei depinde de tensiunea de formare și este într-o mică măsură afectată de tipul de electrolit.

O'Sullivan, J. P și Wood, G. C [24] au studiat morfologia straturilor poroase subțiri de oxid de aluminiu obținute pe folie de aluminiu în electrolit de acid fosforic la o densitate de curent sau tensiune constantă și la schimbarea condițiilor electrice sau electrolitice. S-a constatat că, în timpul formării porilor la o densitate constantă a curentului, deschiderea porilor are loc prin fuzionarea îngroșărilor locale ale oxidului, fapt ce este legat de infrastructura de substrat, și ca urmare, de concentrația de curent în zonele reziduale subțiri. Porii cresc în diametru și numeric până este stabilită starea de echilibru. Sa constatat că grosimea stratului de barieră în starea de echilibru, diametrul celulei și diametrul porilor sunt direct proporționale cu tensiunea de formare. Pentru a explica dimensiunile porilor și a celulei a fost propus un mecanism geometric. În conformitate cu acest mecanism, mărimea celulei și a porilor este determinată de grosimea stratului de barieră, dependent la rândul său de echilibrul stabilit între procesul de formare a oxidului în stratul de barieră și dizolvarea oxidului asistată de câmp la baza porilor.

În scopul de a forma pori ordonați se recurge la preoacere și electropoleire, procedee ce permit înlăturarea stresului mecanic, îmbunătățirea mărimii clusterelor metalice și permit crearea unei suprafețe omogene pe folia de aluminiu [25]. Mai mulți autorii au relatat că anodizarea pentru o perioadă îndelungată de timp poate duce la formarea unei structuri hexagonale aproape perfectă [25, 26]. Pentru a explica efectul de autoordonare este necesar de a

lua în considerație modelul stării de echilibru. Porii cresc perpendicular pe suprafață ca urmare a unui echilibru stabilit între dizolvarea oxidului asistată de câmpul electric la interfața dintre oxid și electrolit și creșterea oxidului la interfața dintre metal și oxid. Creșterea oxidului este determinată de migrarea ionilor de oxigen (O^{2-}/OH^-) din electrolit prin stratul de oxid spre partea inferioară a porilor. În același timp ionii de Al migrează prin stratul de oxid și sunt ejectați în soluție la interfața oxid/electrolit. Faptul că ionii de Al^{3+} sunt trecuți în electrolit servește drept premisă pentru creșterea oxidului poros în timp ce ionii de Al^{3+} care ajung la interfața metal/oxid contribuie la formarea oxidului în cazul creșterii oxidului de barieră. Densitatea atomică a aluminiului în dioxidul de aluminiu este cu două ordine mai mici decât în aluminiul metalic. De asemenea autorii presupun ca la originea forțelor dintre porii învecinați stă stresul mecanic ce este asociat cu expansiunea oxidului (Figura 1.1) în timpul formării acestuia la interfața metal/oxid. Deoarece oxidarea are loc simultan pe toată suprafața inferioară a porului, materialul astfel format poate fi extins doar în direcție verticală, astfel pereții existenți ai porilor sunt împinși în sus [25].

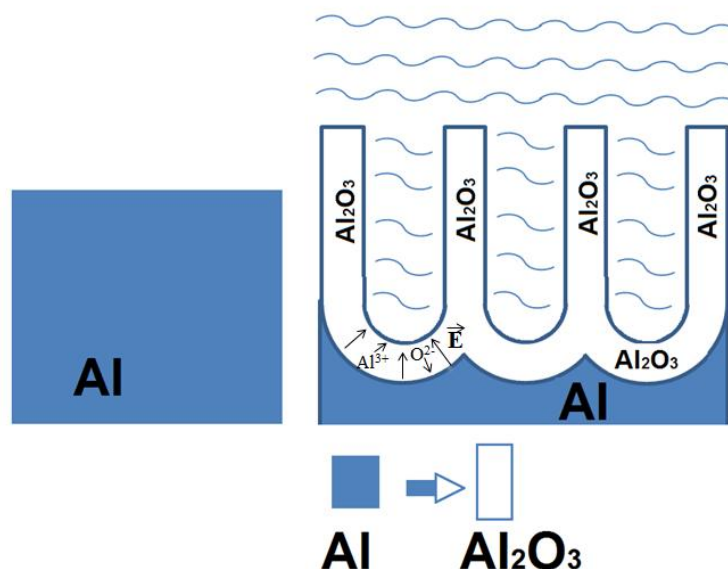


Fig. 1.1. Expansiunea dioxidului de aluminiu în timpul oxidării anodice. Pe stânga este prezentat nivelul metalului neoxidat.

Tensiunea de anodizare optimă depinde de electrolitul utilizat [27]. Diametrul și adâncimea fiecărui por precum și spațiul dintre pori poate fi controlat prin condițiile de anodizare. Atât diametrul porilor cât și distanța dintre pori este direct proporțională cu tensiunea de anodizare. Spre exemplu, la anodizarea în soluție de acid fosforic de 10 % cea mai bună ordonare poate fi obținută la o anodizare de 160 V. În așa condiții se obțin pori cu distanța dintre

centrul porilor de 420 nm. În Figura 1.2 sunt prezentate imaginile SEM obținute de pe probele anodizate în soluție de acid sulfuric, oxalic și fosforic la parametri optimi. Toate imaginile sunt prezentate la aceeași scară. Distanța dintre pori pentru membranele de dioxid de aluminiu prezentate în Figura 1.2 (a-c) corespund valorilor de 60, 95 și 420 nm și au fost obținute în soluții de acid sulfuric, oxalic și fosforic la tensiunea de 25 V, 40 V și respectiv 160 V. Anodizarea a avut loc în 0,3 M ~1,7 %, acid sulfuric la temperatura de 10 °C și o tensiune de 25 V (a), 0,3 M ~2,7 %, acid oxalic la temperatura de 1°C la 40V(b) și 10 % acid fosforic la 3 °C la 160 V (c). În urma anodizării se primesc membrane poroase astupate în partea inferioară. Pentru a înlătura acest strat, membranele au fost deschise prin corodarea chimică în soluții de acid fosforic de 5 % la 30 °C timp de 30 min (a), la 35 °C timp de 30 min (b) și la 45 °C timp de 30 min (c). Printr-un astfel de procedeu s-au obținut membrane cu grosimea de circa 120 μm [27].

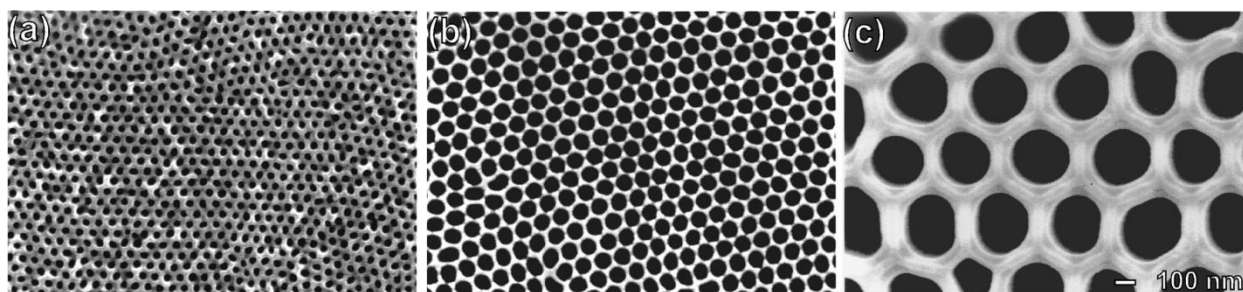


Fig. 1.2. Imagini SEM a părții inferioare a membranei de dioxid de aluminiu anodizat [27].

Dioxidul de aluminiu poate fi nanostructurat și sub formă de nanotuburi. În marea majoritate a publicațiilor se relatează că nanotuburile de dioxid de aluminiu sunt obținute prin dizolvarea parțială în soluții alcaline a membranei poroase de Al_2O_3 [28], prin depunerea chimică/electrochimică pe diferite nanotemplate (de exemplu nanofir/nanotuburi de carbon) a nanotuburilor de Al_2O_3 , sau prin conversia nanofirelor de $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ în timpul tratamentului termic la temperaturi de 900 °C în prezența monoxidului de carbon (CO) [29]. În lucrarea prezentată de echipa condusă de Huang G. S. [30] se recurge la o preanodizare de 15 A*h a plachetei de aluminiu cu gradul de puritate de 99,99 % în soluție de 15 % acid sulfuric cu o ulterioară anodizare în aceeași soluție la o temperatură de 5 °C. Inițial, anodizarea a avut loc la curent constant. Tensiunea a fost ridicată de la zero la o valoare prestabilită și a fost ținută astfel timp de o oră. La tensiunea de 60 V și curentul inițial de anodizare de 190 mA/cm² au fost obținute nanotuburi de Al_2O_3 , Figura 1.3 (c).

Autorii afirmă că formarea nanotuburilor de Al_2O_3 este dependentă de tensiunea înaltă de anodizare și curentul mare de anodizare utilizat în experiment. Încălzirea masivă a probei, în rezultatul unei astfel de anodizări, cauzează creșterea abruptă a temperaturii locale pe membrana

poroasă de Al_2O_3 , fapt ce contribuie la accelerarea rapidă a corodării chimice a membranei în așa soluții puternic acide (concentrația H^+ a electrolitului îmbătrânit este de 1 M) și aceasta contribuie la formarea nanotuburilor de Al_2O_3 .

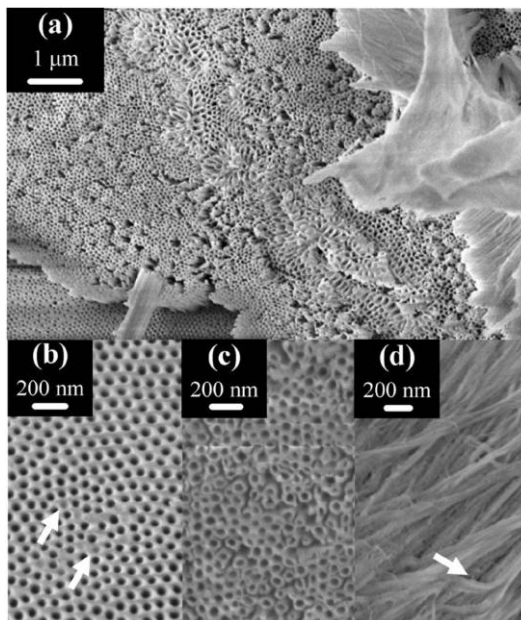


Fig. 1.3. Imagine SEM a structurii anodizate la $U=60$ V și curent inițial $I=190$ mA/cm^2 (a).
Imaginile (b), (c), (d) corespund celor trei straturi din imaginea (a) [30].

Totuși, ordonarea porilor a plachetei de Al obținută prin anodizarea într-o singură etapă pentru o perioadă îndelungată de obicei se limitează la un domeniu de câțiva micrometri. Domeniile ordonate individuale sunt separate de regiuni cu defecte. De aceea, Li A.P. [31] au propus procedeul de anodizare electrochimică a plachetelor de Al în două etape pentru a produce masive nanoporoase hexagonale aproape ideale de Al_2O_3 ce pot ajunge în grosime până la câțiva milimetri. Prima etapă presupune anodizarea pe o durată îndelungată de timp a plachetei de Al cu puritate înaltă pentru a forma stratul poros de dioxid de aluminiu. Dizolvarea ulterioară a acestuia duce la formarea unui substrat de aluminiu paternal cu un masiv concav ordonat format în timpul primului proces de anodizare. Concavitățile ordonate servesc drept puncte de inițiere și duc la formarea unor masive de nanopori cu ordonare înaltă pe parcursul celei de a doua etape. O altă metodă de obținere a masivelor înalt ordonate de nanopori pe o suprafață mare se realizează prin procesul de pretexturare a folii de Al, în care, inițial, prin procedeul de indentare se formează un masiv de adâncituri concave mici pe Al. Aceste mici adâncituri servesc drept puncte de nucleere pentru formarea porilor în stadiul incipient al procesului de anodizare. Distanța dintre pori poate fi controlată prin intermediul matricei de pretexturare și tensiunii aplicate.

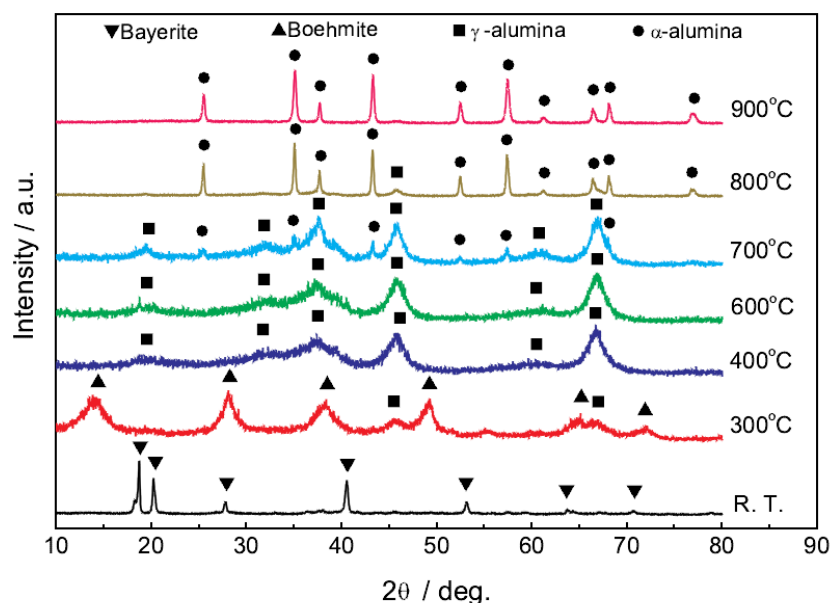


Fig. 1.4. Spectrul XRD masivelor de Al_2O_3 tratate termic la diferite temperaturi [32].

În ceea ce privește structura cristalografică a templatelor de oxid de aluminiu, aceasta poate fi controlată prin tratamentul termic (Figura 1.4). Inițial masivul poros de oxid de aluminiu amorf poate fi transformat în $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ la tratarea termică la temperatura de 300 – 700°C. Dacă masivele sunt tratate termic la temperatura de 800 – 1000 °C, predominant se obține cristalizare cu faza $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. În cazul unui tratament termic la temperaturi mai mari de 1000 °C masivul de oxid de aluminiu se cristalizează într-unul de tip $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [32].

În comparație cu templatele de aluminiu, templatele de dioxid de titan au o serie de avantaje precum accesibilitatea, biocompatibilitate, proprietăți superioare de transport a sarcinii, eficiență înaltă și fotostabilitate. Printre nanostructurile de TiO_2 , nanotuburile de TiO_2 dispun de proprietăți mai bune în comparație cu alte forme ale TiO_2 pentru aplicații în fotocataliză [33-34], senzori [13, 35, 36], fotoelectroliză [37, 38], fotovoltaică [39, 40], baterii litiu ion [41, 42], aplicații biomedicale [43-45]. Nanotuburile și masivele nanotubulare de TiO_2 sunt produse prin numeroase metode cum ar fi depunerea în template nanoporoase de Al_2O_3 [46], transcriptia sol gel utilizând gelifianti organici drept template [47], creșterea prin însămânțare [48], și procese hidrotermale prezentate [49]. Totuși, dintre toate metodele existente, anodizarea electrochimică a dioxidului de titan este un procedeu relativ simplu și cost efectiv pentru a obține masive nanotubulare de TiO_2 .

Suprafețele poroase ale straturilor de TiO_2 au fost prima dată relatate de echipa lui Zwillig V. în 1991 [50]. Ele au fost produse prin anodizarea titanului în electrolit ce conține fluoruri. Un deceniu mai târziu, echipa lui Gong D. [51] a raportat formarea masivelor

nanotubulare uniforme de TiO_2 prin oxidarea anodică a titanului în electrolit hidrofluoric. În 2006 echipa lui G.K Mor a făcut o sinteză a proceselor de fabricare [52], a proprietăților, a posibilităților de utilizare în energetica solară, fotoelectroliza apei, fotocataliza și a sensibilității la gaze a masivelor ordonate de nanotuburi de TiO_2 obținute prin oxidarea anodică a titanului în electroliți în baza fluorului. A fost examinată posibilitatea de a fabrica masive nanotubulare cu diferite forme (cilindrice, conice), diametru a porilor, lungime și grosime a pereților prin variația parametrilor de anodizare, inclusiv a concentrației electrolitului, pH -ului, tensiunii și temperaturii electrolitului. Variantele de fabricare și cristalizare au fost discutate în raport cu modelul de creștere a masivelor de nanotuburi.

Procesele cheie responsabile de formarea anodică a masivelor nanoporoase de Al_2O_3 și nanotubulare de TiO_2 aparent sunt asemănătoare. În ambele cazuri este prezentă oxidarea asistată a metalului și creșterea porilor prin dizolvarea chimică/asistată de câmp a oxidului format. Creșterea oxidului pe suprafața metalului are loc datorită interacțiunii metalului cu ionii de O^{2-} sau OH^- . După formarea unui strat oxidat de inițiere, acești anioni migrează prin stratul de oxid, ajungând la interfața metal/oxid unde ei și intră în reacție cu metalul. Ionii de metal (Ti^{4+}) migrează din metal la interfața metal/oxid. Cationii Ti^{4+} vor fi ulterior ejectați din interfața metal/oxid la aplicarea unui câmp electric, care îi și deplasează către interfața oxid/electrolit. Dizolvarea asistată de câmp are loc la interfața oxid/electrolit. Datorită câmpului electric aplicat, legăturile Ti-O se polarizează puternic, iar această slăbire duce la dizolvarea cationilor metalici. Cationii Ti^{4+} se dizolvă în electrolit, iar anionii liberi de O^{2-} migrează până la interfața metal/oxid pentru a interacționa cu metalul. În timpul anodizării, de asemenea are loc dizolvarea chimică a metalului de către electrolitul acid. Dizolvarea chimică a titanului în electrolitul bazat pe HF joacă un rol cheie major în formarea nanotuburilor și mai puțin a structurilor nanoporoase. În Figura 1.5 sunt ilustrate mostrele de nanotuburi de TiO_2 obținute prin anodizare în soluții apoase de HF. Concentrația optimă a electrolitului pentru a obține astfel de nanotuburi cu diametre mici este de 0,5%. S-a constatat că, prin aplicarea diferitor condiții de anodizare, este posibil de controlat diametrul și lungimea nanotuburilor.

Diametrul nanotuburilor poate fi crescut monoton de la 30 nm până la 120 nm prin creșterea tensiunii de la 5 V la 30 V la o durată fixă a tratamentului timp de 1 oră. În același timp, are loc creșterea lungimii nanotuburilor de la 70 nm la circa 2 μm . Parametrii geometrici ai structurii produse sunt de asemenea controlați prin durata anodizării. Creșterea duratei de anodizare de la 3 min la 30 min la o tensiune constantă de 10V duce la creșterea diametrului intern de la 30 nm la 60nm și a lungimii de la 70 nm la 200 nm [52]. Diametrul intern al nanotuburilor de TiO_2 obținuți în soluții apoase de HF de obicei este mai mare de 30 nm. Pentru

a obține diametre mai mici se utilizează electroliți ce conțin acid acetic cu adaos de NH_4F după cum se poate vedea în lucrarea echipei lui Tsuchiya H. [53].

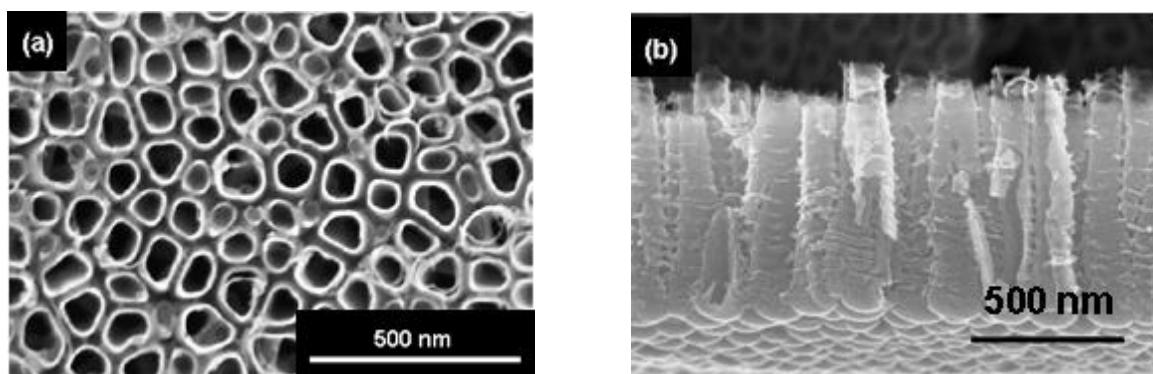


Fig. 1.5. Imagine SEM a nanotuburilor de TiO_2 obținute prin anodizare în soluții apoase de HF. Vedere de sus (a) și secțiune (b) [53].

În privința aplicării pe scară industrială, acest tip de electrolit prezintă unele reticențe din punct de vedere a gradului de securitate și toxicitate. De aceea s-a propus utilizarea acidului clorhidric diluat (HCl) drept electrolit și a foliilor de cupru ca material pentru electrod, în schimbul electrozilor din metale nobile [54] pentru obținerea nanotuburilor de TiO_2 . Prin această metodă s-au obținut nanotuburi de TiO_2 cu diametrul de 10 nm și grosimea pereților de 5 nm. Similar cu electroliții în baza de HF, concentrația optimală a fost stabilită în jurul valorii de 0,5% de HCl în apă. Concentrațiile mai mari sau mai mici tind să crească diametrul nanotuburilor și conduc la o structură mai puțin ordonată.

Influența materialului din care este confecționat catodul asupra morfologiei și proprietăților masivelor de nanotuburi de TiO_2 fabricate prin metoda de anodizare electrochimică a foliilor de Ti a fost studiată de grupa lui Allam N.K. și prezentată în lucrarea [55]. Ei au arătat că unele materiale alternative și mai puțin costisitoare utilizate drept catod conduc la formarea arhitecturilor de TiO_2 nanotubular și a unor proprietăți fotoelectrochimice similare sau, în unele cazuri, chiar mai bune în comparație cu cele obținute utilizând catodul de Pt. Multe dintre aceste materiale testate au demonstrat o stabilitate bună în electroliți apoși, mai cu seamă catodii de Pd, C, Ta, Al și desigur Pt.

În experimentele cu soluții de acid fluorhidric și clorhidric, grosimea straturilor nanotuburilor de TiO_2 de obicei se limitează la valoarea de aproximativ 500 nm. Grosimea limitată a acestui strat a fost atribuită unor stări de echilibru dintre formare și dizolvare a nanotuburilor, ce nu permit creșterea nanotuburilor cu lungime mai mare. Aceste nanotuburi au fost clasificate drept nanotuburi de generația 1.

Limita grosimii nanotuburilor a fost depășită prin utilizarea electroliților în baza de KF sau NaF cu pH variabil. Concentrația ionilor de F⁻ a fost fixată la valoarea de 0,1 mol/L (Tabelul 1.1). Valoarea tensiunii în care are loc formarea nanotuburilor de TiO₂ este de 10-25 V. S-a determinat că mărimea porului nanotubului este proporțională cu tensiunea aplicată și nu depinde de timpul de anodizare și concentrația electrolitului. Creșterea tensiunii aplicate de la valoarea de 10 la 25 V duce la creșterea diametrului nanotubului rezultat de la 40 nm la 110 nm. Pentru o tensiune de 25 V cu un pH ce crește de la valoare de pH=0,1 (acid puternic) la pH=4,5 (acid slab), lungimea nanotuburilor crește de 0,56 μm la 4,4 μm. Când potențialul crește de la 10 V la 25 V, lungimea crește de la 0,59 μm la 1,5 μm pentru un pH=2,8. De asemenea s-a determinat ca cel mai bun interval al pH -ului pentru formarea nanotuburilor relativ lungi este între pH=3 și pH=5. La pH mai mic se formează nanotuburi mai scurte, dar ”curate”, în timp ce la valori mai mari ai pH -ului se formează tuburi mai lungi, însă acestea suferă de precipitarea nedorită. Spre deosebire de acestea, soluțiile alcaline nu sunt favorabile formării nanotuburilor auto-organizate.

Tabelul 1.1. pH -ul electrolitului, condițiile de anodizare și mărimea nanotuburilor rezultate.

pH	Potențial (V)	Timpul de anodizare (h)	D (nm)	L (μm)
<1	10	1	40	0,28
<1	15	1	80	0,43
<1	25	1	110	0,56
2,8	10	20	30	0,59
2,8	15	20	50	1,0
2,8	25	20	115	1,5
3,8	10	60	30	1,8
3,8	10	90	30	2,3
4,5	25	20	115	4,4
5,0	25	20	115	6,0

Valoare pH -ului poate fi ajustată prin schimbarea compoziției electrolitului. De aceea, diferiți electroliți, amestecuri dintre HF/H₂SO₄ [47], KF/NaF [52], electroliți în baza de sulfați cu adăugare de ioni de fluor și acid citric [56], amestec dintre acid cromic și HF [50], soluții de NaF/Na₂SO₄ [57], NH₄/(NH₄)₂SO₄ [58], soluții de (NH₄)H₂PO₄/NH₄F, H₃PO₄/HF [59] și amestecuri de acid acetic și HF au fost utilizate pentru a forma masive nanotubulare de TiO₂ [60]. Experiențele de ajustare a valorii pH și profilului de difuzie în tuburi sau aliaje ale titanului a condus la fabricarea nanotuburilor cu lungimea de 5-30 μm [57]. Cheia acestor rezultate este că reacțiile de hidroliză ce au loc în timpul anodizării duc la acidificarea vârfurilor tuburilor. În electroliți neutri, această acidificare poate accelera dizolvarea chimică a TiO₂ la vârful tubului în timp ce restul tubului rămâne relativ stabil, în particular la gura tubului. Utilizând soluții tampon

neutre drept electrolit și ajustând curentul anodic la o valoare ideală, acidul poate fi creat la vârful tubului în timp ce la gura tubului se stabilește un pH cu o valoare mai mare datorită migrării și efectelor de difuziei. Aceste nanotuburi sunt clasificate drept nanotuburi de TiO_2 de generația a doua.

O altă metodă de suprimare a reacțiilor secundare și a disoluției rapide a tuburilor este utilizarea electrolitelor ne-apoși [61, 62]. În Figura 1.6 este prezentată imaginea SEM a nanotuburilor de TiO_2 cu diametrul de până la 250 nm și cu lungimea de 40 μm obținute prin anodizarea în amestecuri de HF și H_3PO_4 în etilen glicol.

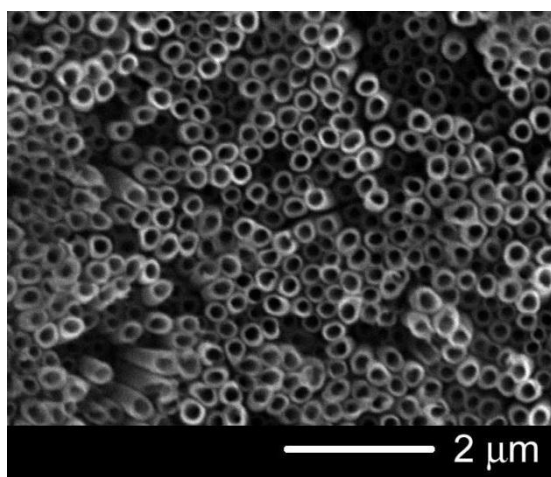


Fig. 1.6. Nanotuburi de TiO_2 obținute prin anodizarea folii de Ti în amestec de HF, H_3PO_4 și etilenglicol la tensiunea de 120 V timp de 4 ore.

Masive ordonate de nanotuburi de TiO_2 au fost obținute prin anodizarea potențiostatică a foliilor de Ti în soluții ce conțin ioni de fluor în combinație cu electroliti organici polari inclusiv N –metilformamid, dimetil sulfoxid, formamid, sau etilenglicol [37]. În dependență de tensiunea de anodizare, diametrul intern al nanotuburilor rezultante are dimensiuni între 20 și 150 nm, în timp ce lungimea nanotuburilor poate atinge valoarea de 220 μm . Nanotuburi cu un raport înalt al lungimii față de diametru au fost cu succes obținute în lucrarea [63] prin anodizarea electrochimică a Ti în soluții în baza etilen glicolului. Autorii au demonstrat că geometria rezultantă depinde puternic de potențialul aplicat și de concentrația HF. Sa determinat că mecanismul de formare a nanotuburilor de TiO_2 este similar cu cel al masivelor poroase de Al obținute la tensiuni înalte. Combinând parametrii electrochimici într-un mod optimal, au fost obținute straturi nanotubulare de TiO_2 cu o lungime de circa 250 μm . Un detaliu unic, observat în cazul nanotuburilor de generația 1 și 2 ce demonstrează caracterul neideal al corodării, este formarea inelelor pe pereții exteriori ai nanotuburilor. În nanotuburile din generația a treia,

masive de nanotuburi de TiO_2 auto-organizate, cu raport înalt al lungimii față de diametru, cu pereți exterior extrem de netezi, pot fi obținute prin ajustarea procesului de anodizare electrochimică [64]. Factorul cheie pentru a obține nanotuburi de generația a treia este de a suprima oscilațiile curentului din timpul anodizării, oscilații ce duc la varierea locală a pH. A fost demonstrat că electroliții foarte vâscoși în baza glicerolului suprimă fluctuațiile concentrate local și schimbă pH în timpul anodizării [65].

Aplicarea pe scară largă a nanotuburilor de TiO_2 este zădărnicită de faptul că straturile de nanotuburi sunt atașate de substratul metalic de Ti. În comparație cu membranele poroase auto ordonate de oxid de aluminiu, exceptând utilizarea drept filtre selective de mărime, membranele libere de TiO_2 pot fi utilizate direct drept membrane fotoactive pentru curățirea mediului ambient sau în aplicații biomedicale, datorită biocompatibilității înalte a TiO_2 . Grupurile lui Grimes și Lin au demonstrat ca masivele nanotubulare de TiO_2 cu grosime mai mare de $50\ \mu\text{m}$ anodizate în electrolit în baza de etilenglicol au fost separate de substratul de Ti prin spălarea în ultrasunet și delimitarea stratului de barieră de TiO_2 determinată de evaporarea solventului, care a fost format între TiO_2 [66]. O altă metodă constă în îndoirea atentă a folii de Ti anodizate, aceasta facilitează detașarea completă a membranei de pe substratul metalic. Echipa lui Chen Q. [67] a reușit să obțină masive nanotubulare de TiO_2 detașate de substratul de Ti cu o grosime mai mare de $50\ \mu\text{m}$. Straturile de TiO_2 astfel anodizate, obținute în electroliți organici, cu grosimea stratului variind între șapte și câteva zeci de μm au fost mai apoi supuse unui tratament în ultrasunet în soluții compuse din etanol și apă. Prin controlul concentrației de etanol în apă, a timpului și a puterii ultrasunetului, masive de nanotuburi de TiO_2 de o suprafață mare și fără de crăpături au fost detașate de la substratul de Ti. Oricum, după un astfel de tratament, partea inferioară a nanotuburilor rămâne astupată după cum se vede și în Figura 1.7.

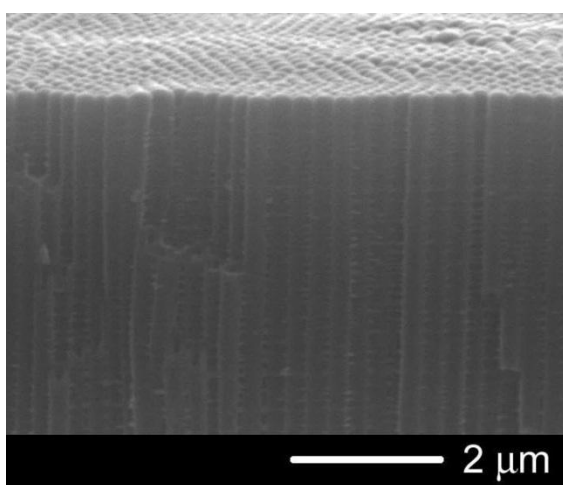


Fig. 1.7. Imaginea SEM a masivelor de TiO_2 partea inferioară.

Pentru a deschide stratul inferior al masivelor nanotubulare și pentru a pregăti o membrană deschisă din ambele părți pentru aplicații fotocatalitice, un proces compus din trei etape a fost propus de Albu [68]: (1) creșterea unei membrane de TiO_2 cu grosime mai mare de 20 μm pe placheta de Ti, (2) dizolvarea selectivă a stratului de Ti, (3) deschiderea stratului inferior al tuburilor prin corodare selectivă. Pentru primul pas, un masiv nanotubular a fost crescut electrochimic prin anodizarea controlată a foliilor de Ti în soluție de etilenglicol ce conține ioni de fluor. Separarea selectivă a masivului nanotubular de TiO_2 de substratul metalic de Ti s-a făcut prin tratarea acesteia în soluție de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Br}$ ce nu conține apă. Pentru a deschide partea inferioară a masivului nanotubular de TiO_2 , acesta a fost expus timp de 30 min la acțiunea vaporilor de HF (cu partea inferioară în jos). Această procedură duce la condensarea preferențială a vaporilor de HF pe partea inferioară a tuburilor, ceea ce duce la corodarea stratului inferior de TiO_2 .

O altă metodă de preparare a membranelor libere de dioxid de titan nanotubular deschise în ambele părți a fost propusă în lucrarea lui Kant K. [69]. Metoda nu necesită prezența acidului fluorhidric HF, iar deschiderea stratului inferior de TiO_2 nanotubular se face prin subțierea electrochimică a stratului de barieră. La sfârșitul procedurii de anodizare are loc reducerea valorii tensiunii de anodizare pentru a înlătura stratul de barieră rămas în partea inferioară a nanotuburilor de TiO_2 concomitent cu separarea stratului nanotubular de pe substratul de titan.

Mulți autori demonstrează că performanța optimă pentru diferite aplicații ale TiO_2 depinde de structura cristalografică. Spre exemplu, forma de cristalizare anatase a TiO_2 prezintă cea mai mare eficiență a conversiei energiei solare [70] și este cea mai activă ca catalizator [71], în timp ce forma de cristalizare rutile este predominant utilizată în senzori de gaze și straturi dielectrice [52].

Atât nanotuburile formate în electroliți în baza apei, cât și cele formate în electroliți în baza soluțiilor organice, prezintă o structură amorfă, după anodizare. Transformarea structurii amorse în structură anatase sau rutile are loc în rezultatul tratamentului termic.

Influența tratamentului termic asupra proprietăților structurale ale nanotuburilor obținute la anodizarea foliei de Ti, atât în electroliți de HF în baza apei cât și a celor în baza soluțiilor organice, a fost investigată cu ajutorul analizei difracției razelor X și a împrăștierii Raman, fiind prezentată în Figura 1.8 și Figura 1.9. Analiza spectrului Raman demonstrează că masivele nanotubulare obținute inițial au structura amorfă. În rezultatul unui tratament termic la temperatura mai mare de 300 °C se formează o structură anatase. Începând cu temperatura de

500 °C se obțin structuri cu un amestec de faze compus din anatase și rutile. Tranziția completă la faza rutile are loc la temperatura de 800 °C.

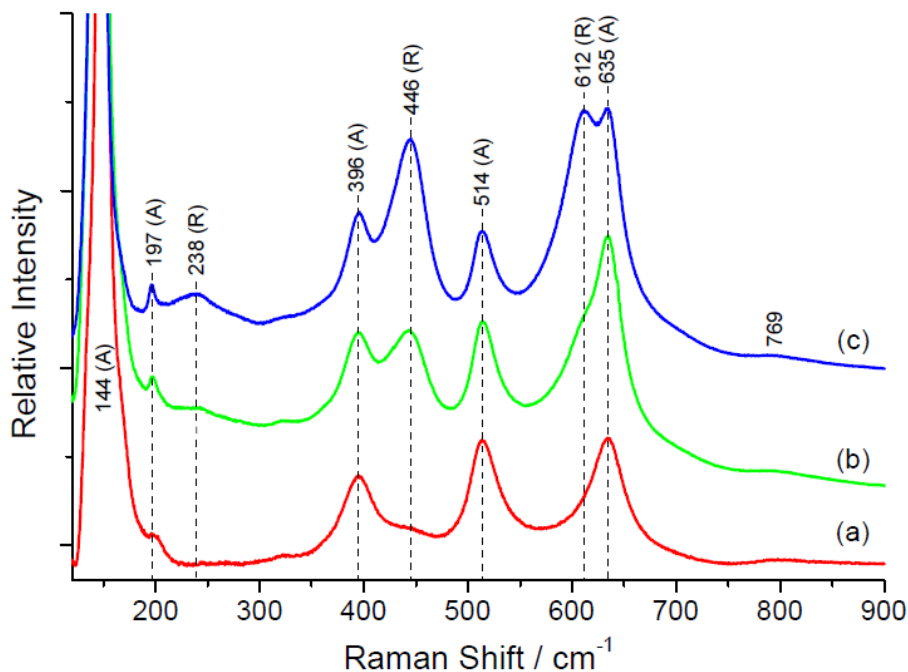


Fig. 1.8. Spectrul Raman al masivelor nanotubulare de TiO₂ după tratament termic la 400 °C (a), 500 °C (b), 600 °C (c) [72].

Faza rutile are energia liberă minimă în comparație cu alți polimorfi ai dioxidului de titan, prin urmare, acesta poate oferi energia de activare necesară tuturor celorlalte forme polimorfe, inclusiv transformarea anatasului în rutil prin transformare de fază de ordinul întâi. În conformitate cu lucrările lui Mor G. K. [52], temperatura la care are loc transformarea fazei anatase –metastabile în faza rutile –stabilă depinde de câțiva factori, printre care: impuritățile prezente în faza anatase, dimensiunea inițială a particulelor, textura, tensiunea în structură. De asemenea a fost demonstrat pentru mostrele obținute în electroliți de HF că faza anatase începe să apară la temperatura de 280 °C. Faza rutile apare la o temperatură de circa 430 °C, iar transformarea deplină în faza rutile are loc în intervalul de temperaturi de 620-680 °C [52].

Cristalizarea în fază anatase pentru probele obținute în electroliți în baza KF are loc de asemenea la o temperatură de 280 °C [52]. Spre deosebire de mostrele obținute în electrolit de HF, unde faza rutile apare la 430 °C, în cele obținute în KF faza rutile apare la 530 °C.

Nanotuburile fabricate în electroliți ce conțin glicerol și NH₄F se transformă în fază anatase la un tratament termic de 400 °C, ca mai apoi să se transforme în rutile la 500 °C.

Temperatura de tranziție de la faza anatase la rutil se schimbă în dependență de concentrația NH_4F . Nanotuburile obținute la o concentrație de acid de 0,7 % au o temperatura de tranziție a fazei de circa 600 °C, în timp ce probele obținute la 0,1 % NH_4F încep să se transforme în faza rutil la circa 500 °C.

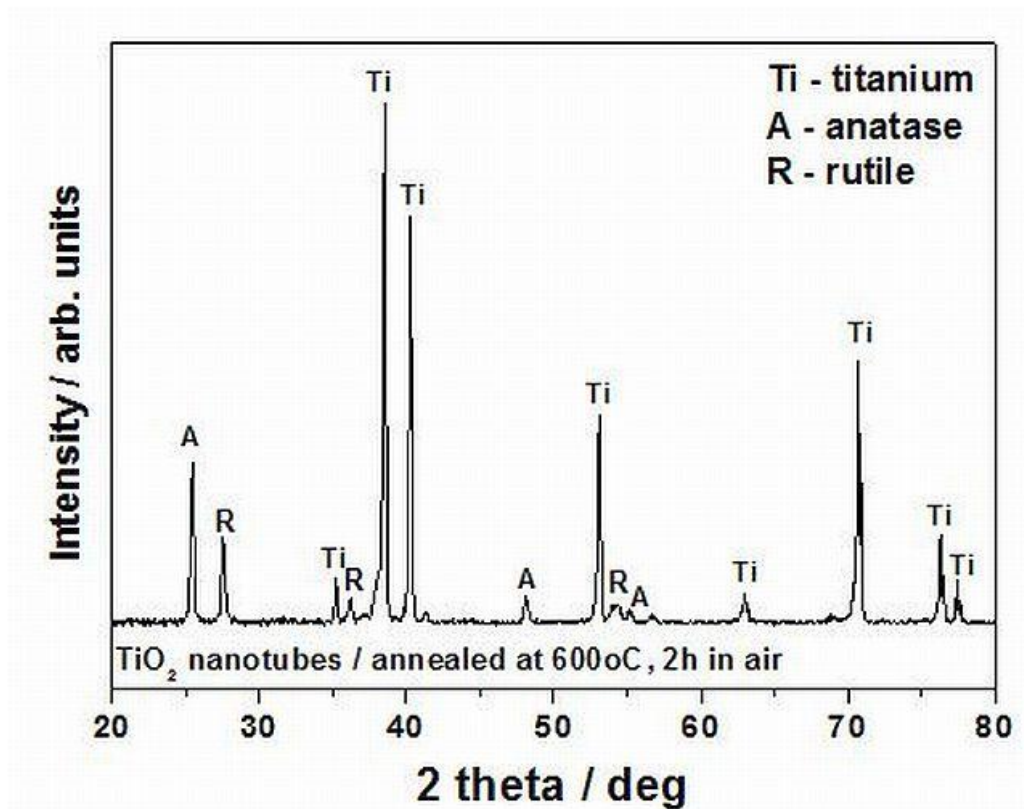


Fig. 1.9. Spectrul XRD al masivelor nanotubulare de TiO_2 tratate termic la 600 °C [73].

Tranziția de fază din stare amorfă în anatase în masivele nanotubulare obținute prin anodizarea foliilor de titan în electroliți de glicerol- NH_4F are loc la 300 °C, în timp ce tranziția anatase-rutil începe la 550 °C și se termină la 800 °C.

Mai mulți autori au determinat că morfologia suprafeței nanotuburilor de TiO_2 este stabilă până la temperatura de circa 550 °C [52]. Totuși, tratamentul termic îndelungat la temperatura de 450 °C în atmosferă de Ar duce la colapsul tuburilor. S-a determinat că tratamentul termic în ambele atmosfere contribuie la creșterea eficienței fotocurentului de conversie și la schimbarea fazei în anatase sau amestec de anatase și rutil. Au fost identificate deosebiri semnificative între tratamentul termic în Ar uscat și aer. Masivele nanotubulare tratate termic în Ar uscat prezentau o eficiență mai joasă a fotonilor la generarea curentului decât cea a masivelor tratate termic în aer.

1.2. Luminescența nanostructurilor de Al_2O_3 și TiO_2 inclusiv a celor dopate

Printre materialele ce sunt elaborate pentru aplicații în fotoelectroliză, dioxidul de titan rămâne unul dintre cele mai promițătoare datorită eficienței înalte, costurilor scăzute, inerției chimice și fotostabilității. Utilizarea tehnologică pe larg a acestuia este limitată de banda interzisă mare (3,2 eV), astfel încât activarea fotocatalitică a acestuia are loc doar în prezența radiației UV. Din toată energia primită de la soare, spectrului UV îi revine doar 8% pe când celui vizibil 45%, de aceea orice deplasarea a răspunsului optic de la spectrul UV la cel vizibil va avea un impact pozitiv asupra proprietăților fotocatalitice și fotoelectrochimice. Pentru schimbarea valorii benzii interzise, pe larg se folosește procedeul de dopare. Se crede că e mult mai ușor de înlocuit Ti^{4+} în dioxidul de titan decât de substituit O^{2-} cu orice alți anioni [74], datorită diferenței în stările de sarcină și raza ionică. Ca dopanți pentru TiO_2 s-au folosit cationii metalelor de tranziție așa ca Sr, Fe, V, Mn, Nb, Bi, Co, W, Cr, ș.a. [75-79]. Pentru substituirea oxigenului mai des se folosesc așa elemente ca azotul [78-80] și fluorul [81, 82].

Pentru doparea peliculelor de dioxid de titan cu carbon, unii autori propun tratarea acestora în flacăra [52]. Doparea nanotuburilor de TiO_2 a fost, de asemenea, realizată prin tratament termic la 500 °C în amestec de acetilenă și azot. Rezultatele au arătat că nanotuburile tratate prezintă un răspuns optic mult mai bun pe întreg spectru vizibil, până la regiunea infraroșie apropiată a spectrului (1,5 eV). Acest tratament de dopare în condiții moderate nu duce la deteriorări structurale ale morfologiei nanotuburilor.

Nanotuburi, nanofire, nanobare de TiO_2 dopate cu carbon au fost obținute de asemenea prin calcinarea nanostructurilor de dioxid de titan în atmosferă inertă de Ar [83]. Morfologia structurală a nanotuburilor de TiO_2 dopate cu carbon poate fi ajustată prin temperatura de calcinare. Produsul rezultat a demonstrat o activitate fotocatalitică mare în spectrul luminii vizibile.

Pe lângă calcinare, un alt procedeu pe larg utilizat pentru doparea TiO_2 este încorporarea dopanților în timpul procesului de anodizare. Spre exemplu, acest procedeu a fost aplicat pentru doparea nanotuburilor de TiO_2 cu azot [74].

TiO_2 nanocristalin dopat cu ioni de lantanide (Eu^{3+} , Sm^{3+} și Nd^{3+}) a fost obținut print metodă de preparare sol-gel. S-a observat că prezența ionilor de Sm^{3+} în calitate de dopant îmbunătățește semnificativ activitatea fotocatalitică a TiO_2 cu faza cristalină anatase. În afară de faptul că îmbunătățește semnificativ activitatea fotocatalitică, toate probele dopate cu lantanide au prezentat o luminiscentă puternică în regiunea vizibilă.

Proprietățile optice ale masivelor nanotubulare de dioxid de titan au fost investigate experimental și prin simulări a diferenței finite în domeniul timpului (FDTD) [52]. Proprietățile de absorbție a luminii pentru masivele de nanotuburi au fost studiate în funcție de dimensiunea elementelor. Simulările au fost efectuate pentru masive peliculare de nanotuburi de titan fără strat de metal sub nanotuburi precum și pentru nanotuburi plasate pe folie de titan. Rezultatele simulărilor corelează cu datele experimentale, și oferă o metodă prin care dimensiunile de arhitectură și proprietățile materialelor pot fi investigate rapid. S-a determinat că recoacerea nanotuburilor "scurte" în flacără, cele cu câteva sute de nm lungime, contribuie la sporirea în mod semnificativ a absorbției totale a spectrului cu un maxim de absorbție larg centrat la 520 nm. Nanotuburile dopate de tip n prezintă o absorbție optică mai mare de la 400 nm până la 510 nm, un efect care scade pe măsură ce crește grosimea peliculei anodizate.

În ceea ce privește natura benzilor PL observate, anterior, două linii ascuțite la 3,31 eV și 3,37 eV au fost observate în apropierea benzii interzise în spectrele PL de anatase a dioxidului de titan [84]. Aceste linii au fost atribuite excitonilor captați pe defecte, deși originea picului 3,31 eV legată de excitonii liberi, de asemenea a fost susținută. O bandă la 402 nm și alta la 439 nm au fost observate anterior în spectrele catodoluminescenței în faza rutile de TiO_2 . Un pic cu valoare de 3,031 eV (409 nm) din spectrul de fotoluminescență la temperaturi joase a fazei rutile TiO_2 a fost atribuit tranziției excitonice dipol-permise $2p_{xy}$ de clasa a doua [85]. O bandă a fost observată la 450 nm în spectrele catodoluminescenței fazei rutile la temperatura camerei [86]. Studii anterioare raportează prezența de capcane de suprafață sau niveluri adânci asociate cu prezența vacanțelor de oxigen, care se formează în cristale reduse sau oxidate cu structura rutile și filme [87, 88]. Energiile capcanelor de mică adâncime variază de la 0,27 eV la 0,87 eV sub banda de conducție. Luând în considerare acest lucru, se poate sugera că banda PL observată la 402 nm este excitonică, în timp ce banda de la 423 nm în faza rutile, precum și benzile de catodoluminescență observate anterior la 439 nm și 450 nm pot fi atribuite tranzițiilor din banda de conducție în cea de valență sau tranzițiilor electronice cu implicarea capcanelor de sub banda de conducție.

Un interes sporit se acordă în ultimul timp obținerii de noi elemente optice ca amplificatoare, splitere sau surse laser. Aceste elemente pot fi realizate inclusiv și în baza oxidului de aluminiu. Pentru aceasta Al_2O_3 trebuie preventiv dopat. Dintre dopanții care pot fi utilizați în acest scop fac parte așa elemente ca Eu, Er, Yb, Cr, Ti ș.a. [89-92]. În marea majoritate a cazurilor drept sursă pentru dopare servesc compușii metal organici ai elementelor enumerate mai sus. Al_2O_3 este un material de perspectivă în domeniul optic cu aplicații în

telecomunicații, deoarece el nu are o absorbție semnificativă și poate fi dopat relativ ușor cu elemente de pământuri rare și metale de tranziție [89-92].

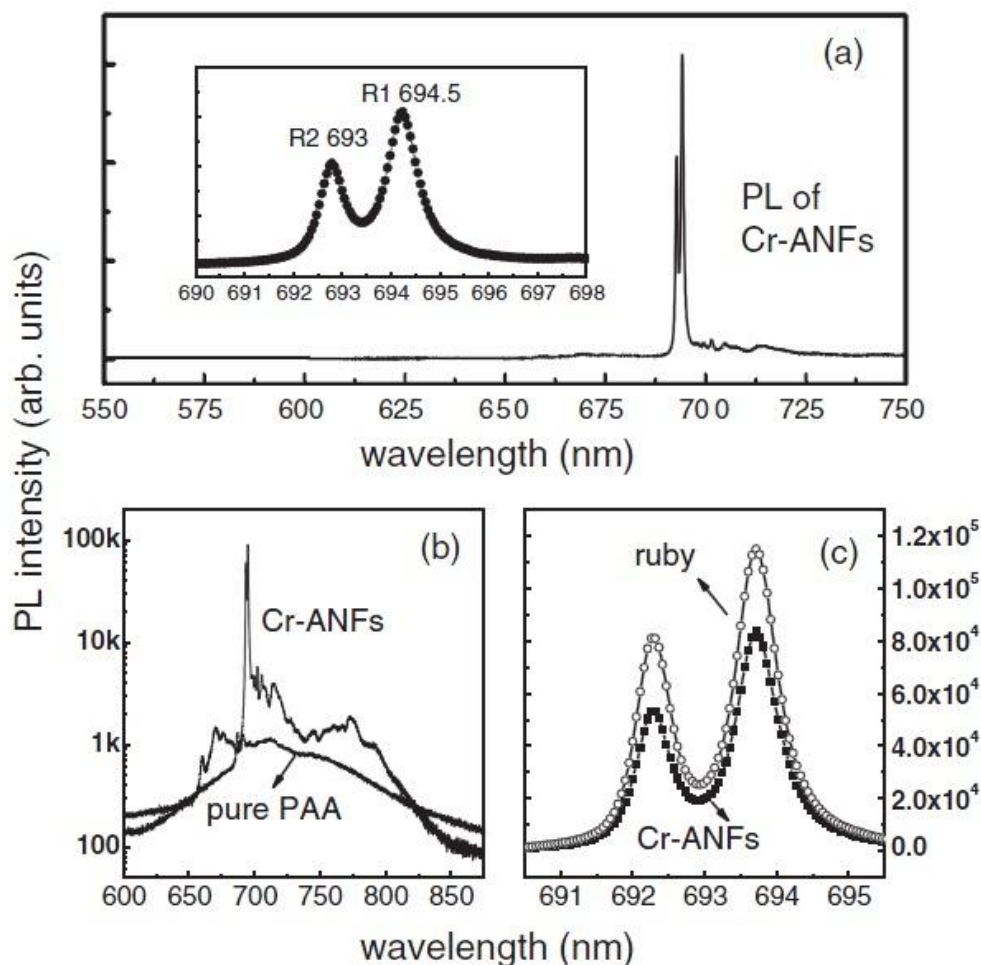


Fig. 1.10. (a) Spectrul PL pentru structurile de Al_2O_3 dopate cu Cr. În insert este prezentată regiunea din apropierea picurilor. (b) Spectrul PL pentru Al_2O_3 pur și cel dopat cu Cr. (c) Compararea între liniile R pentru nanofire de Al_2O_3 și structura rubin [93].

Mulți autori recurg la obținerea straturilor dopate de Al_2O_3 prin metoda MOCVD [92]. Altă posibilitate de a obține straturi dopate constă în doparea foliilor de aluminiu cu materiale ca Cr, Ti, Nb [93], iar ulterior aceste folii de aluminiu sunt anodizate. În rezultat se obțin membrane poroase de Al_2O_3 dopate cu Cr, Ti, Nb.

În Figura 1.10 este prezentat spectrul tipic pentru nanofirele de Al_2O_3 dopate cu Cr. Linii puternice și foarte înguste pot fi observate în jurul valorii lungimii de undă de 694 nm. Din insert se observă că în spectrul PL sunt două picuri localizate la lungimile de undă de 693 nm și 694,5 nm ce corespund dubletului liniilor R din structura rubin. Acestea corespund tranzițiilor de pe nivelul energetic pentru Cr^{3+} în octaedrul $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sau propriu zis de pe nivelul de jos al

excitației 2E pe nivelul de bază 4A_2 . Cele două linii sunt cauzate de despicarea nivelului 2E cauzată de interacțiunea spin-orbită [93].

În Figura 1.11 este prezentat spectrul de fotoluminescență pentru pulberea de Al_2O_3 dopată cu Eu. Structura dată a fost obținută prin evaporarea termică a nitratului de aluminiu și a fluorurii de europiu. Spectrul de fotoluminescență a fost excitat cu sursa laser UV cu lungimea de undă de 250 nm. În spectrul PL (Figura 1.12) sunt prezente patru picuri bine definite la 587 nm, 600nm , 611 nm și 648 nm, în insert este prezentat spectrul normalizat. Picurile date corespund tranzițiilor ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ și ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ caracteristice ionilor de Eu^{3+} . De asemenea autorii au determinat că concentrația optimală a impurităților este în jur de 10 %, iar temperatura optimală de recoacere este de 700 °C [94, 95].

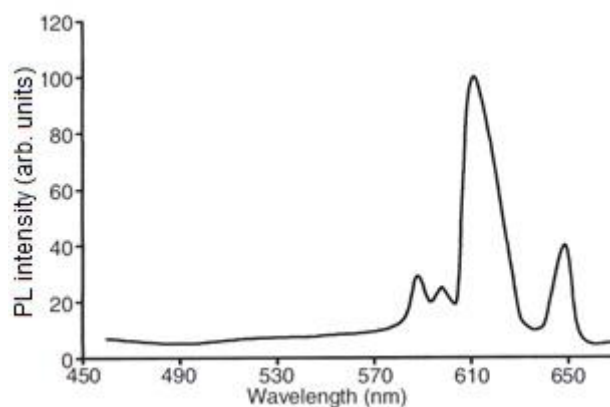


Fig. 1.11. Spectrul de fotoluminescență pentru $Al_2O_3:Eu$, la iluminare cu sursa laser UV cu lungime de undă de 250 nm [94].

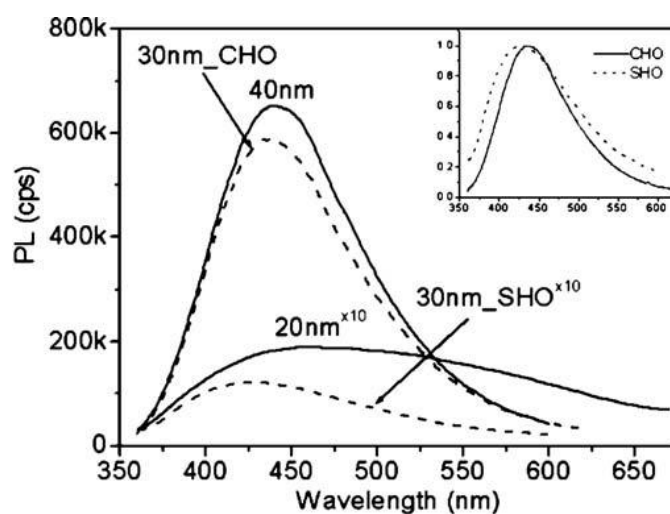


Fig. 1.12. Spectrul PL pentru o membrană poroasă de Al_2O_3 cu diametrul porilor de 20 nm, 30 nm și 40 nm [95].

Alți autori au demonstrat că pe lângă materialul de dopare, fotoluminescența mai depinde și de mărimea porilor structurii. Trebuie de remarcat că, în acest caz, luminescența este preluată de pe o membrană nedopată de Al_2O_3 .

În ceea ce privește proprietățile optice, trebuie de menționat că împrăștierea puternică a luminii și absorbția eficientă în nanostructurile de TiO_2 și Al_2O_3 este o problemă-cheie ce influențează asupra proprietăților fotovoltaice, fotocatalitice și fotoelectrolitice. Eficiența sporită de împrăștiere a luminii devine deosebit de importantă în legătură cu interesul tot mai mare în dezvoltarea de lasere aleatorii [96-98].

1.3. Efecte plasmonice în structuri cu formațiuni metalice (cu accentul pe Al_2O_3 și TiO_2)

În 1857, Michael Faraday a oferit o descriere fascinantă a diferitelor culori din suspensii coloidale și pelicule subțiri de nanoparticule de aur. Tot atunci s-a discutat și despre fenomenele, pe care acum le atribuim absorbției și împrăștierii luminii de către rezonatorii plasmonici.

Electronii într-o nanoparticulă conductoare rezonează în mod colectiv, concentrând energia fonică în câmpuri electrice puternic localizate la dimensiuni cu mult sub limita de difracție [99]. Materialele nanostructurate combinate cu particule metalice prezintă un nou tip de materiale cu proprietăți fizice și chimice necunoscute. Pe lângă materialele clasice acestea pot contribui semnificativ la îmbunătățirea proprietăților chimice, fotocatalitice, electrice, a materialelor complexe rezultate. Spre exemplu, masivele nanostructurate de TiO_2 acoperite cu particule de Au/Ag/Pt/Al prezintă proprietăți fotocatalitice net superioare membranelor nanostructurate de TiO_2 . Orice îmbunătățire a eficienței fotocatalitice pentru masivele nanostructurate de TiO_2 prin transferarea răspunsului său optic din spectrul UV în domeniul spectrului vizibil va avea un efect pozitiv. S-a demonstrat că nanoparticule de argint și de aur sunt sisteme foarte eficiente în cazul interacțiunii cu lumina vizibilă din cauza excitării rezonanțelor plasmonice. Efectul plasmonic este pe larg cercetat pentru posibilitatea de aplicare în celule fotovoltaice sensibilizate cu pigmenți [100].

În Figura 1.13 (a) este prezentat spectrul absorbției optice pe anodi de TiO_2 sensibilizați cu coloranți în prezența sau lipsa nanoparticulelor de Al. Îmbunătățirea absorbției optice se crede a fi datorată efectului plasmonilor de suprafață localizați, atribuit particulelor de Al. Din Figura 1.13 (b) se vede că pentru cazul celulelor solare sensibilizate cu coloranți și incorporate cu NP de Al, curentul de scurt circuit J_{sc} crește semnificativ în comparație cu cel de referință. Acest fapt este atribuit efectului de captare a luminii pe plasmonii de suprafață localizați de nanoparticule de Al, iar îmbunătățirea determinată de particulele de Al_2O_3 este datorată efectului de

împrăștiere. Astfel, dispozitivele cu nanoparticule de Al dispun de un fotocurent mult mai mare ce este determinat de efectul de captare a luminii. Autorii ajung la concluzia că, totuși, efectul de captare a luminii pe DSC incorporate cu nanoparticule de Al nu este așa de semnificativ ca în cazul nanoparticulelor de Au sau Ag [100]. Utilizarea plasmonilor de rezonanță permite schimbare întregii energii a sistemului creat din masive de TiO_2 nanostructurat și nanoparticule metalice. Un astfel de exemplu este prezentat în Figura 1.14. În figura dată este prezentat spectrul absorbției optice pentru compusul format din TiO_2 și NP metalice cu o diferită configurație a probelor.

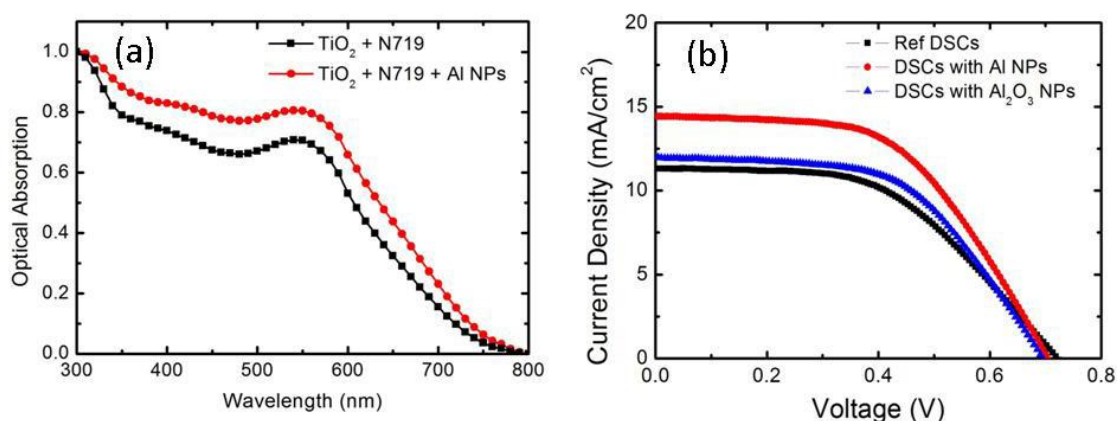


Fig. 1.13. (a) Absorbția optică pe anozii de TiO_2 sensibilizați cu coloranți în prezența sau lipsa nanoparticulelor de Al. (b) Dependența densității fotocurentului de tensiune (curbele J-V) pentru DSC încorporate cu Al sau NP de Al_2O_3 și DSCs doar din TiO_2 [100].

Toate spectrele prezintă o creștere a absorbției pentru lungimile de undă mai scurte de 380 nm. Aceasta este caracteristic și peliculelor de TiO_2 nedopate cu structura cristalină anatase [101]. De asemenea, în spectru se observă și emisii atribuite rezonanței plasmonice a particulelor de Au și Ag în diapazonul vizibil și UV. În cazul particulelor de Ag se observă doua picuri: unul la 426 nm – atribuit excitării modului dipol plasmonic, iar altul la 345 nm este atribuit excitării modurilor cuadrupol plasmonice.

Pragul de tranziție între benzi, în cazul Ag, este de 3,9 eV (320 nm). Acest fapt oferă posibilitatea de a regla rezonanța plasmonică în apropierea spectrului UV, pe când pragul de tranziție de 2,3 eV (520 nm), determinat de Au, oferă posibilitatea de a dirija rezonanța plasmonică în spectrul vizibil. Autorii, de asemenea, au determinat că efectele plasmonice în cazul NP de Ag dispar cu timpul, aceasta datorându-se oxidării pe suprafața a Ag. Pentru a preveni acest fapt, ei sugerează utilizarea SiO_2 pentru a pasiva suprafața NP de Ag și a preveni oxidarea acestuia. De notat că, pentru particulele de Ag cu dimensiuni mai mici de 10 nm,

spectrul de absorbție este deplasat spre roșu în comparație cu cele mai mari de 10 nm. Această deplasare este determinată de răspunsul dielectric înalt al mediului înconjurător cauzat de NP de Ag, din cauza proeminenței unor NP de Ag în straturile de TiO₂. Spectrul optic în cazul compusului Au-TiO₂ (Figura 1.14 (b)), pentru toate configurațiile, prezintă picuri plasmonice cu o poziție bine determinată în spectrul vizibil, caracteristice pentru dimensiunile și mediul dielectric dat [101]. S0 corespunde peliculelor de TiO₂. Pentru comparație, spectrul optic pentru particulele de Ag și Au pe SiO₂ este prezentat în insert.

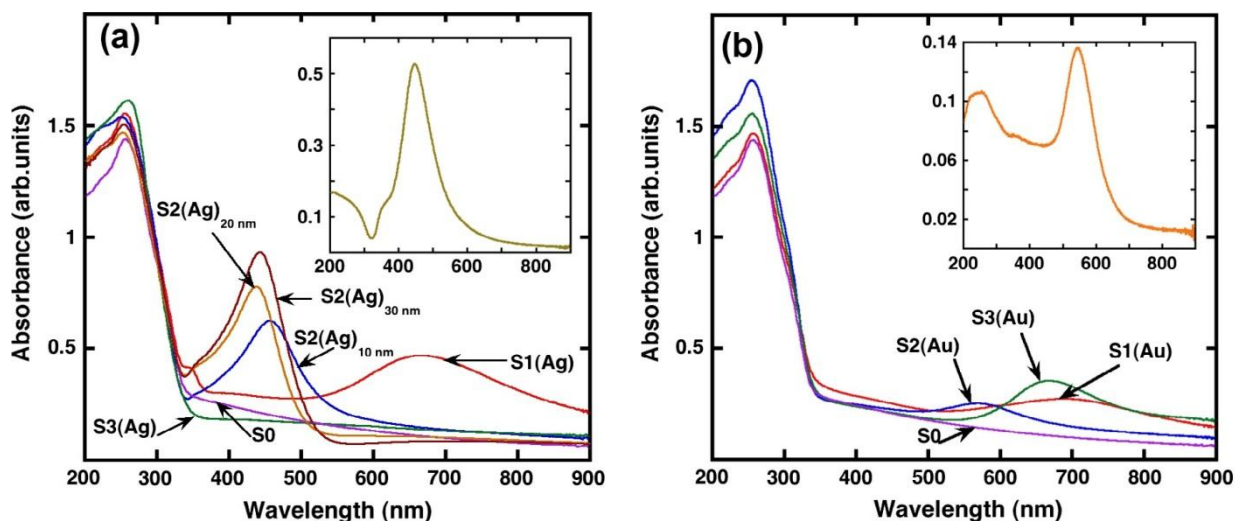


Fig. 1.14. Absorbția optică în cazul probelor cu diferită configurație a amplasării particulelor metalice. (a) Compusul Ag/TiO₂ unde S2 (Ag) are un strat de SiO₂ cu grosime diferită (10 nm, 20 nm și 30 nm). (b)- Probe compuse din Au/TiO₂ [101].

Alți autori au cercetat influența particulelor de Ag implantate ionic și a efectelor rezonanței plasmonice asupra absorbției, Figura 1.15, unde S1-S4 au fost obținute prin implantarea cu ioni cu doza și energia corespunzătoare. Spectrul Raman pentru acestea este prezentat în Figura 1.16 [102]. S-a determinat că absorbția din jurul valorii de 390 nm este determinată de absorbția excitonilor intrinseci. Picurile de la 419 nm și 433 nm pot fi atribuite rezonanței plasmonice de suprafață, formată după implantarea ionică. Rezonanța plasmonică de suprafață în cazul NP de Ag este apropiată de marginea excitonică (în jur de 390 nm) pentru TiO₂ cu structură anatase. De aceea, se presupune că poate avea loc un transfer eficient de energie de la NP de Ag la materialul TiO₂. Poziția picului de absorbție pentru plasmonul de rezonanță de suprafață de Ag S2 este de aproximativ 419 nm, care este deplasat spre albastru în comparație cu picurile celorlalte trei probe. Picul plasmonului de rezonanță de suprafață în cazul S2 este cel mai apropiat de energia excitonilor din faza anatase TiO₂. Prin urmare, cel mai

puternic efect rezonant de cuplare a plasmonului de suprafață de Ag cu excitonii din peliculele de TiO₂ poate fi realizat mai eficient [102].

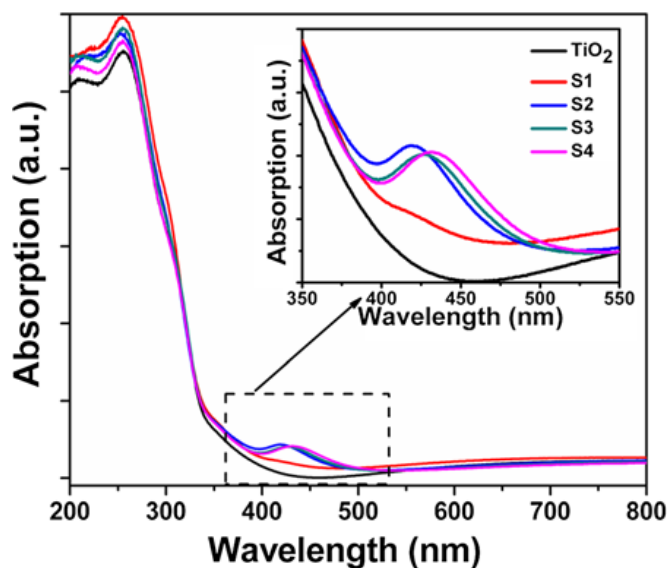


Fig. 1.15. Spectrul de absorbție pentru Ar (S1-S4) și pelicula de TiO₂, unde: S1- 5×10^{16} ion/cm², 20kV; S2- 5×10^{16} ion/cm², 40kV; S3- 5×10^{17} ion/cm², 40kV; S4- 5×10^{16} ion/cm², 60kV [102].

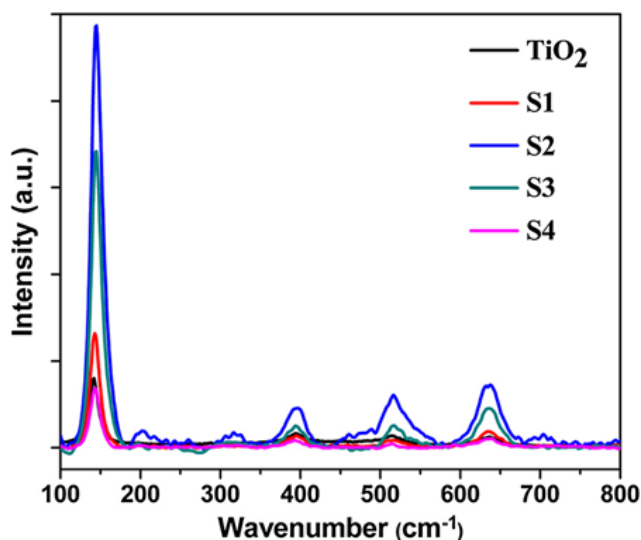


Fig 1.16. Spectrul împrăștierii Raman pentru probele S1-S4 și TiO₂ pur [102].

Tot în cazul peliculelor de TiO₂ implantate cu ioni de Ag s-a determinat că intensitatea Raman pentru peliculele S1 - S4 crește comparativ cu pelicula pură de TiO₂, iar S2 arată cea mai puternică intensitate Raman. Este bine cunoscut faptul că intensitatea împrăștierii Raman este proporțională cu pătratul intensității câmpului electric [102], astfel împrăștierea Raman mai puternică atinsă de structura TiO₂-SiO₂- Ag indică asupra unui câmp electric mai puternic, indus de NP de Ag încorporate în substratul de SiO₂ [102].

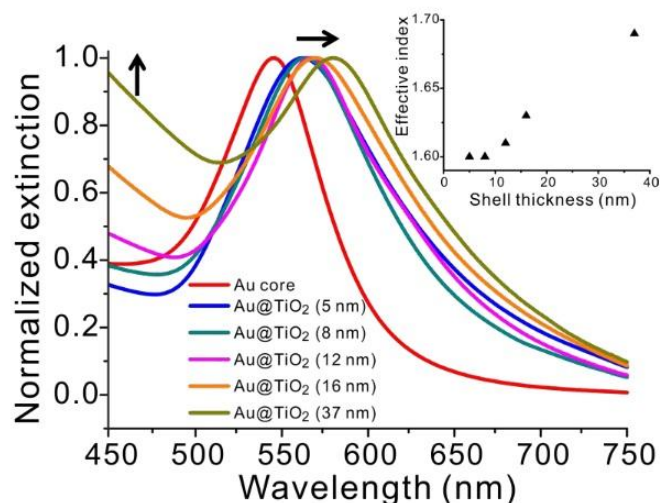


Fig. 1.17. Spectrul de extincție pentru particulele octaedrice de Au (roșu) încapsulate în înveliș de TiO₂ cu grosimea învelișului de 5, 8, 12, 16 și 37 nm [103].

Atunci când NP de Ag sunt iradiate cu un laser în regiunea spectrală a benzii de absorbție a particulelor, un câmp puternic este produs datorită rezonanței plasmonilor de suprafață, astfel, împrăștierea Raman crește în intensitate. După cum se vede din Figura 1.17, factorii de îmbunătățire a împrăștierei Raman în cazul probelor S1 - S4 sunt diferiți, din cauza diferitelor randamente ale energiilor de cuplare. Astfel, se poate spune că energia și doza de implantare determină factorul de îmbunătățire pentru împrăștierea Raman.

În cazul particulelor de Au încapsulate în înveliș de TiO₂, picul rezonanței plasmonice se schimbă în funcție de grosimea învelișului de TiO₂. NP de Au prezintă un vârf la valoarea de 545 nm (Figura 1.17), iar în cazul când nanoparticulele de Au sunt acoperite de TiO₂ cu diferite grosimi, poziția picului pentru compusul rezultat se schimbă spre 560 nm -570 nm [103]. Îmbunătățirea maxima a efectului plasmonic a fost observată în regimul IR. O îmbunătățire independentă de lungimea de undă a fost observată în regimul vizibil și ultraviolet, care poate fi atribuită efectului de încălzire plasmonică [103].

Pe lângă NP de metale nobile, drept particule generatoare de efecte plasmonice pot servi și NP de CdS, ZnO, CdSe, ș.a. S-a demonstrat că efectele plasmonice ce apar în structurile compuse din nanotuburi de TiO₂ și dote cuantice de CdS duc la o îmbunătățire semnificativă a eficienței foto-electrochimice în cazul celulelor solare foto-electrochimice [104]. Cu toate că unii factori ce determină performanțele celulelor solare nu au fost optimizați, dotele cuantice au contribuit la sporirea semnificativă a eficienței celulelor fotoelectrochimice până la 4,15 %, iar a fototensiunii până la 1,27 V în cazul circuitului deschis, fotocurentul generat era de 7,82 mA/cm²

și un factor de umplere (FF) de 0,578. Pentru a îmbunătăți eficiența de curent a celulelor solare sensibilizate cu dote cuantice, a fost propusă ideea de creare a barierei de ZnO între dotele cuantice de CdS și nanotuburile de TiO₂ [105]. Astfel, în prezența stratului de ZnO eficiența de conversie a puterii a celulelor solare de TiO₂ sensibilizate cu dote cuantice de CdS a crescut până la 25,9%. S-a demonstrat că depunerea particulelor de Ag pe nanotuburile de TiO₂ are un efect pozitiv asupra îmbunătățirii conversiei energiei solare, datorită efectelor de rezonanță plasmonică [106].

Pe lângă TiO₂, efectele plasmonice au fost investigate și în structurile în baza Al₂O₃. La măsurarea spectrelor de transmisie după oxidarea Al s-a constatat că acestea rămân aproximativ plate și nu depind de grosimea stratului de Al₂O₃, diferența fiind mai mică de 3% (Figura 1.18 (a)). Transmisia a fost iarăși măsurată după depunerea straturilor de NP de Au (Figura 1.18 (b)). Fiecare inserare prezintă o vedere în secțiune transversală prin fiecare probă.

Prezența benzilor de diminuare a transmisiei și poziția lor sunt în deplină concordanță cu lungimea de undă de rezonanță a particulelor de Au și indică prezența excitonilor determinați de rezonanța plasmonică locală de suprafață. S-a observat o deplasare spre roșu a rezonanței plasmonice în prezența stratului de Al₂O₃, față de cazul fără Al₂O₃. Creșterea grosimii stratului de Al₂O₃ de la 5 la 35 nm duce la o deplasare mică spre roșu de circa ~9 nm a rezonanței plasmonice de suprafață localizate [107].

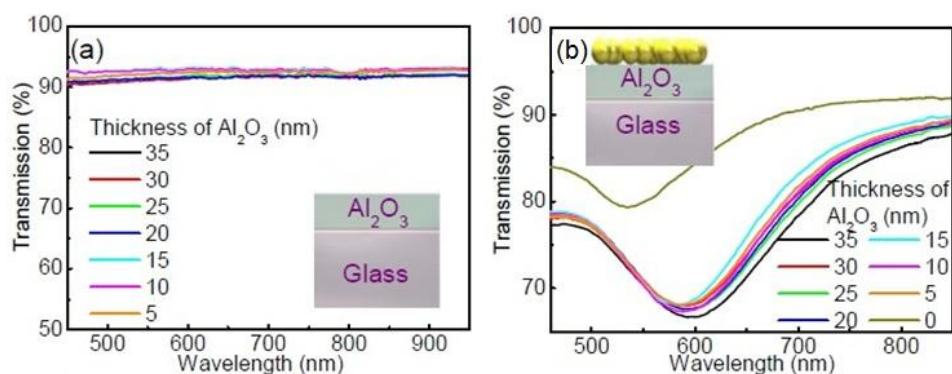


Fig. 1.18. (a) Spectrul de transmisie pentru substratul de sticlă acoperit cu Al₂O₃ de diferite grosimi. (b) Spectrul de transmisie de pe structura de sticlă/Al₂O₃/NP Au [107].

Efecte plasmonice în Al₂O₃ au fost înregistrate și în cazul nanoparticulelor de Ag [108]. Astfel, în Figura 1.19 este prezentat spectrul de transmisie și reflexie pentru structura de Al₂O₃, în care au fost incorporate NP de Ag și Cu. În continuare sunt descrise efectele plasmonice în două seturi S1 (Cu-45 nm²; Ag-15 nm²) și S2 (Cu-55 nm²; Ag-20 nm²). În spectrele de transmisie se observă o scădere a transmisiei în jurul valorii de 400 nm datorată rezonanței plasmonice a NP de Ag, care este mai pronunțată pentru probele tratate termic la 500 °C. De

asemenea, mai apare și o bandă de rezonanță plasmonică cauzată de Cu în domeniul spectral 600-800 nm, care cu greu poate fi distinsă. S-a constatat că tratamentul termic contribuie la îmbunătățirea efectelor plasmonice, iar această îmbunătățire depinde direct de temperatură. Cu cât temperatura tratamentului termic este mai mare cu atât mai mari sunt NP create și cu atât mai pronunțat este efectul plasmonic [108].

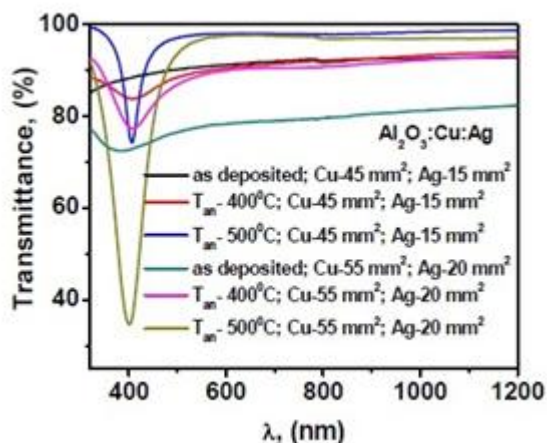


Fig. 1.19. Spectrul de transmisie pentru structurile de Al₂O₃ incorporate cu Cu și Ag [108].

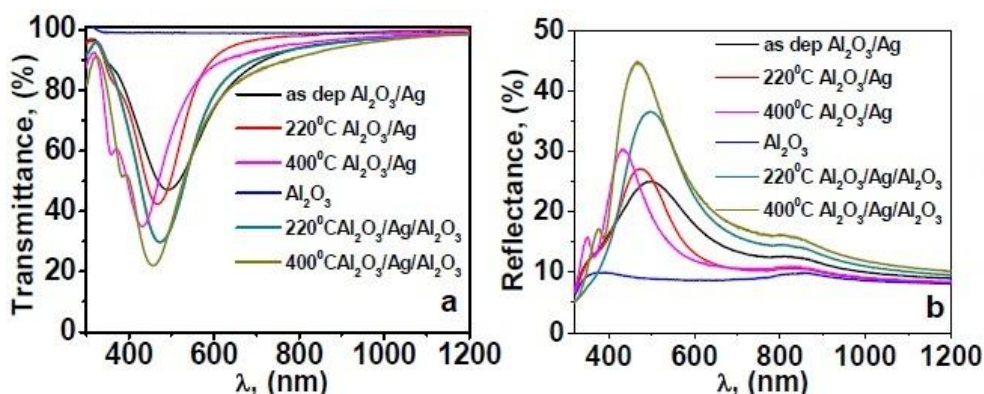


Fig. 1.20. Spectrul de transmisie (a) și reflexie (b) pentru structurile de Al₂O₃, în care au fost incorporate NP de Ag [108].

În cazul când stratul de Ag este prins între două straturi de Al₂O₃ (structura constă din sticlă/Al₂O₃(13 nm)/Ag(10 nm)/Al₂O₃(47 nm)), absorbția datorată plasmonilor de rezonanță a NP de Ag este observată în jurul valorii de 493 nm. Tratamentul termic ulterior contribuie la deplasarea benzii spre 432 nm, cu o îmbunătățire în urma tratamentului termic (Figura 1.20). Picurile mici la valori mai joase de 400 nm în spectru sunt atribuite absorbțiilor multiple în nanoparticulele de Ag.

1.4. Relaxarea fotoconductibilității în materiale semiconductoare, inclusiv nanostructurate

Studiul efectului de relaxare a fotoconductibilității în materialele semiconductoare prezintă un interes deosebit, datorită posibilității determinării parametrilor fotoelectrici ai materialelor și, astfel, identificării aplicațiilor potențiale ca dispozitive optoelectronice, materiale de fotoconversie, materiale fotocatalitice, ș.a. Relaxarea fotoconductibilității a fost studiată în ZnO, GaN, InP, ș.a. Un mare interes îl prezintă studiul efectelor de relaxare a fotoconductibilității în TiO₂, acesta fiind un semiconductor cu bandă interzisă de 3,2 eV în cazul structurii cristaline anatase și 3,0 eV în cazul structurii cristaline rutile la temperatura T= 300K .

Diferiți autori au observat că la iluminarea cristalelor de TiO₂ cu faza cristalină anatase cu lumina UV, în cristale apare efectul sporirii conductibilității persistente, iar durata acestuia depășește 3000 s [109]. Un astfel de efect este prezentat în Figura 1.21. Pentru cazul dat fotoconductibilitatea a fost excitată cu lampa de Xe , la temperatura T= 300 K.

Din figură se observă că iluminarea structurii anatase contribuie la o sporire a fotoconductibilității, care este de 4000 de ori mai mare decât în cazul structurii cristaline rutile. De asemenea, se observă că viteza de comutare dintr-o stare în alta este mult mai mare în cazul structurii rutile și are loc practic instantaneu, pe când în structura anatase curentul descrește lent. Studiile dependenței fotoconductibilității persistente de energia sursei de lumină au demonstrat că fotoconductibilitatea persistentă în structura anatase începe a fi observată pentru sursele de iluminare cu energia de 2,8 eV. Aceasta atinge maximum în jurul valorii de 3,5 eV, valoare ce depășește valoarea benzii interzise pentru structura anatase [109]. Valoarea de 3,5 eV este atribuită separării eficiente a sarcinilor la energii de excitare mai mari. După valoarea de 3,6 eV se atestă o descreșterea a valorii fotoconductibilității persistente și este atribuită stingerii la suprafață [109].

În general, se consideră că efectul de fotoconductibilitate este un indicator al procesului ce împiedică recombinarea electron-gol. Autorii propun două posibile mecanisme ce ar explica întârzierea recombinării: unul este legat de procesul de captare – eliberare pe nivelele defectelor sau impurităților, iar altul e modelul determinat de recombinările în polaroni. Acest model a mai fost folosit pentru explicarea relaxării fotoconductibilității persistente în GaN [110]. Conform acestui model purtătorii de sarcină sunt influențați de nivele capcană nu prea adânci și eliberare înaintea de recombinare, astfel rata de recombinare fiind în mare parte redusă [109]. Autorii consideră că fotoconductibilitatea persistentă caracterizată de relaxarea exponențială este indusă de o excitare cu o energie mai mare decât banda interzisă.

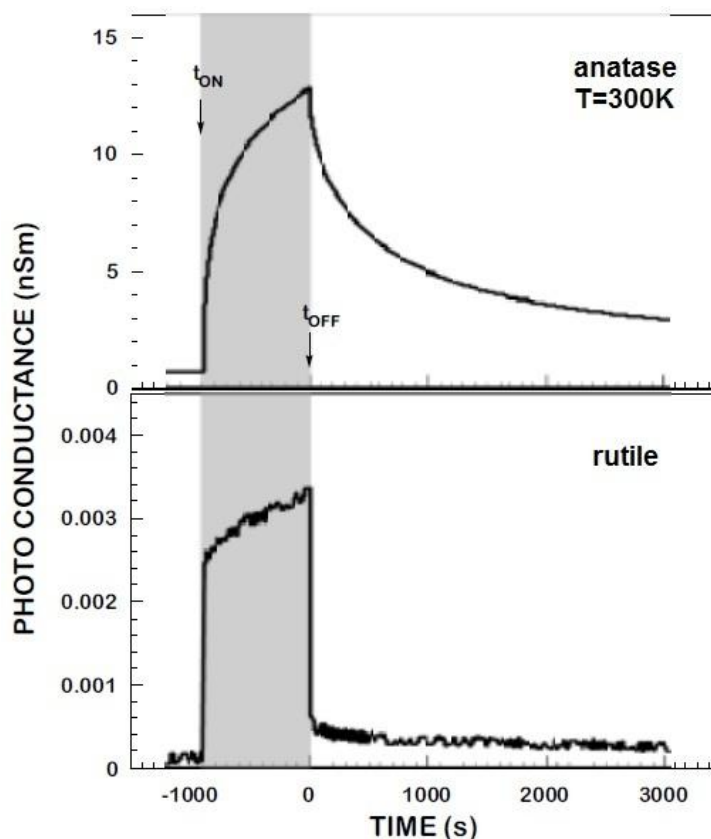


Fig. 1.21. Fotoconductibilitatea în cazul probelor de TiO_2 cu structură cristalină anatase și rutile [109].

Atât în compusul masiv de TiO_2 , cât și în cel nanostructurat, s-a observat că descreșterea fotoconductibilității depinde și de intensitatea de iluminare. În cazul materialului nanostructurat, transportul electronilor este afectat atât de imperfecțiunile cristaline cât și de morfologia structurilor. Din tehnicile de investigare a proprietăților de transport pot fi menționate: timpul de viață, fotocurenții tranzitorii, metodele spectrochimice ș.a. Reieșind din aceste metode, pentru cristalele nanostructurate de TiO_2 sunt determinați așa parametri ca mobilitatea electronilor și coeficientul de difuzie [111]. Dependența relaxării fotoconductibilității în peliculele poroase de TiO_2 de intensitatea de iluminare și de temperatură se explică prin analiza transportului electronilor afectați de recombinarea lor cu golurile eliberate, luând în calcul că eliberarea golurilor este influențată de interacțiunile electrostatice înregistrate. Totodată, aceasta analiză permite determinarea concentrație și mobilității electronilor [111]. În Figura 1.22 este prezentată relaxarea fotoconductibilității după încetarea iluminării în materialul nanocristalin de TiO_2 cu structură anatase. Această relaxare lentă a fotoconductibilității a fost atribuită efectului de eliberare a purtătorilor de sarcină și recombinării lente a electronilor și golurilor la marginea nanocristalelor [111].

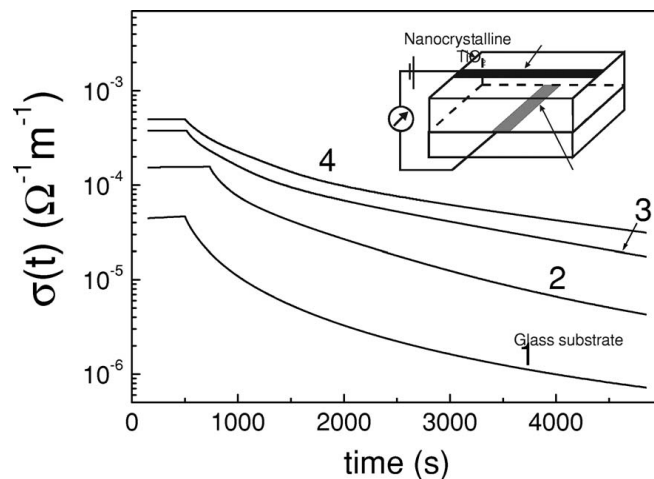


Fig. 1.22. Relaxarea fotoconductibilității după încetarea iluminării în materialul nanocristalin de TiO_2 . Curbele corespund iluminării cu intensitatea de (1)-0.5, (2)-1, (3)-3, (4)-10 mW/cm^2 [111].

S-a determinat că mobilitatea electronilor în cristalele de TiO_2 este cu patru ordine de mărime mai mare decât mobilitatea golurilor [111].

Utilizând modele de aproximare a datelor experimentale, s-a determinat că mobilitatea electronilor în TiO_2 nanocristalin este de $\mu = 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$; concentrația purtătorilor de sarcină este de $n_0 \approx 10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, iar constanta dielectrică $\epsilon \approx 20$ (pentru TiO_2 nanocristalin poros) și $\epsilon \approx 37$ (pentru TiO_2 masiv).

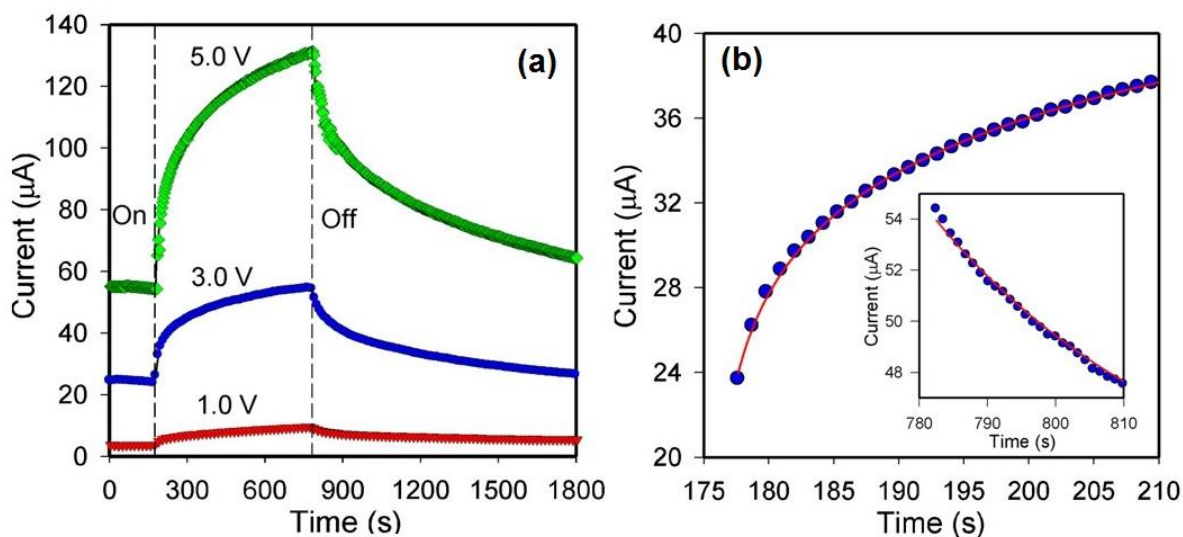


Fig. 1.23. (a) Creșterea fotocurentului la iluminare de la o sursă cu puterea de $24 \text{ mW}/\text{cm}^2$ timp de 10 min și relaxarea fotocurentului după întreruperea excitației, pentru diferite tensiuni aplicate.

(b) creșterea și descreșterea fotocurentului la $U = 3 \text{ V}$ [112].

În membranele de TiO_2 s-a observat că lumina este complet absorbită pentru lungimile de undă mai scurte de 330 nm. Acest fapt permite utilizarea lor în filtre selective pentru lumina UV [52]. În cazul membranelor, ca și în cazul materialului masiv, creșterea fotocurentului indus de fotoni odată cu creșterea intensității este atribuită perechilor electron–gol excitate de lumina incidentă cu o energie mai mare decât banda interzisă [112]. În Figura 1.23 (a) este prezentată creșterea fotocurentului la iluminare de la o sursă cu puterea de 24 mW/cm^2 timp de 10 min și relaxarea fotocurentului după întreruperea excitării, iar în Figura 1.23 (b) este arătată creșterea și descreșterea fotocurentului la o tensiune aplicată de $U=3 \text{ V}$. Este evident că tensiunea aplicată influențează timpul de comutare a membranei. Creșterea rapidă a fotocurentului ce durează câteva secunde este urmată de o creștere mai lentă de circa 10 min. la deconectare, scăderea fotocurentului începe cu o componentă rapidă care durează până la 10 s. Această componentă rapidă poate fi descrisă printr-o funcție de relaxare exponențială de ordinul întâi [113].

Se consideră că efectele prezentate mai sus în mare parte sunt legate de faptul că moleculele de oxigen sunt absorbite pe suprafețele masivelor nanotubulare de TiO_2 prin captarea electronilor liberi de pe semiconductor, care creează un strat de epuizare cu conductibilitate scăzută în apropierea suprafeței. La excitare cu radiație UV sunt generate perechile electron – gol. Are loc migrarea golurilor la suprafață reducând ionii negativi de oxigen absorbit pe suprafață. Astfel, cu ajutorul luminii, are loc dezabsorbția oxigenului, aceasta contribuind la o îmbunătățire a injecției purtătorilor și transportului acestora, care rezultă în formarea fotocurentului persistent [114]. Se presupune că fotorăspunsul lent de creștere și descreștere este cauzat de o rezonanță unică și ascuțită ce provine de la stările de capcană legate de excitoni [115].

1.5. Concluzii la capitolul 1

1. În urma analizei literaturii au fost descrise metodele tehnologice de producere a structurilor de Al_2O_3 și TiO_2 , particularitățile morfologice, proprietățile fizico-chimice și posibilitățile de aplicare. Au fost evidențiate problemele soluționate, precum și cele existente în prezent, în cazul materialelor date. Soluționarea problemelor existente va oferi posibilitatea diversificării domeniilor de aplicare a masivelor nanostructurate.

2. Proprietățile luminescente ale masivelor nanostructurate de Al_2O_3 și TiO_2 , inclusiv a celor dopate, prezintă interes pentru aplicare în dispozitive optice, în particular în micro-lasere aleatorii și lentile cu indice de refracție negativ. O atenție deosebită a fost acordată caracterizării posibilităților de dopare cu elemente ale pământurilor rare și metalelor de tranziție.

3. A fost realizată și prezentată o sinteză a studiilor rezonanței plasmonice dirijate în baza diferitor metale ca Au, Ag, Al și dote cuantice în baza unor compuși ca CdS impregnate în material masiv, straturi sau nanostructuri de TiO_2 și Al_2O_3 . Proprietățile plasmonice ale materialelor enumerate, incorporate în masive nanostructurate, oferă posibilitatea utilizării compușilor dați în așa dispozitive ca biosenzori optici, celule fotovoltaice și fotocatalitice, materiale active în procesul de descompunere fotoelectrochimică a apei, ș.a.

4. Studiul relaxării fotoconductibilității demonstrează eficiența cu care materialele pot fi utilizate în diverse aplicații. Din aceste studii s-a determinat că mobilitatea electronilor în TiO_2 nanocristalin este de $\mu = 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$; concentrația purtătorilor de sarcină este de $n_0 \approx 10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, iar constanta dielectrică $\varepsilon \approx 20$ (pentru TiO_2 nanocristalin poros) și $\varepsilon \approx 37$ (pentru TiO_2 masiv).

În baza celor enumerate mai sus s-a pus drept scop de a elabora procesele tehnologice de preparare a materialelor nanocompozite în baza templatelor poroase de InP și Al_2O_3 și masivelor de nanotuburi TiO_2 , investigarea proprietăților optice și fotoelectrice a le acestora și determinarea domeniilor de aplicare a materialelor elaborate.

Pentru atingerea scopului în lucrare au fost formulate următoarele probleme:

- Elaborarea proceselor tehnologice de obținere a templatelor poroase de Al_2O_3 cu morfologie și grad de porozitate, investigarea proprietăților optice în funcție de morfologie, grad de porozitate și dimensiuni ale porilor.
- Elaborarea procedeeleor tehnologice de dopare a templatelor de Al_2O_3 și InP cu ioni ai pământurilor rare și metalelor de tranziție, investigarea structurii cristalografice și proprietăților de emisie a luminii, Identificarea posibilităților emisie laser.
- Elaborarea tehnologiilor de prepararea a masivelor de nanotuburi de TiO_2 cu grad de ordonare și dimensiuni geometrice dirijate. Studiul structurii cristalografice, fotoluminescenței și catodoluminescenței structurilor produse.
- Studiul efectelor plasmonice în masive de nanotuburi de TiO_2 acoperite cu particule sau pelicule metalice. Estimarea posibilităților aplicațiilor fotonice a nanotuburilor metalizate de TiO_2 .
- 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 de TiO_2 . Identificarea posibilităților de aplicare în dispozitive optoelectronice.

2. METODELE TEHNOLOGICE DE PREPARARE A PROBELOR ȘI TEHNICA EXPERIMENTULUI

2.1. Tehnologii electrochimice de producere a structurilor poroase de InP și Al₂O₃ și a nanotuburilor de TiO₂

Anodizarea electrochimică este una dintre cele mai simple metode de realizare a structurilor poroase de materiale semiconductoare și dielectrice. Acest procedeu se realizează în instalațiile de corodare electrochimică. Instalația simplificată de realizare a proceselor electrochimice este alcătuită din doi electrozi: anod și catod.

Pentru un studiu mai complex a proceselor și efectelor ce au loc în cursul etapei de anodizare electrochimică se impune utilizarea unei instalații compuse din cel puțin trei electrozi plasați în electrolit, o sursă de alimentare, un voltmetru, un ampermetru. În acest tip de instalații se utilizează următorii electrozi: a) electrod de lucru (WE working electrode), b) electrod ce închide circuitul se numește contra electrod (CE counter electrode) și c) electrod de referință (RE reference electrode) – electrodul destinat măsurării tensiunii între electrolit și WE [116]. Reprezentarea schematică a unei asemenea instalații este prezentată în Figura 2.1.

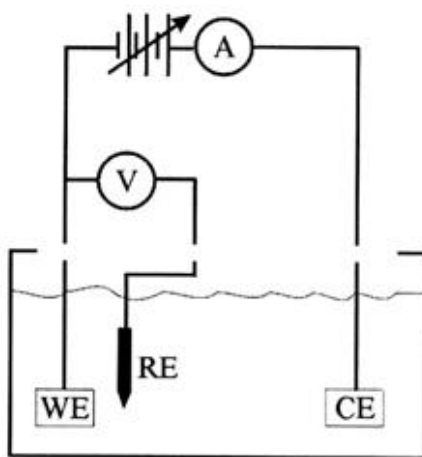


Fig. 2.1. Instalația de corodare/anodizare electrochimică cu trei electrozi [116].

La aplicarea unei tensiuni de la sursă, aceasta se distribuie pe joncțiunea dintre electrolit /WE cât și pe electrolit/CE. Tensiunea finală fiind dată de relația 2.1

$$U = U_{WE} + U_{CE} \quad (2.1)$$

unde: U_{WE} și U_{CE} – căderile de tensiune pe joncțiunile WE/electrolit și CE/electrolit respectiv [116].

Odată cu aplicarea unui potențial, la interfața electrolit/WE are loc procesul de anodizare/ corodare electrochimică. În rezultatul acestor reacții are loc schimbarea concentrației electrolitului pe suprafața materialului anodizat. Aceasta este adevărat în special pentru densități mari a curentului. De aceea se recomandă utilizarea unui agitator magnetic sau pomparea permanentă a soluției, ce ar permite menținerea constantă a concentrației pe suprafața probei. În practică însă instalația prezentată în Figura 2.1 nu oferă rezultatul scontat [116].

Un rezultat mult mai bun poate fi obținut în cazul utilizării unei surse cu 4 electrozi, precum și înlocuirii sursei de tensiune cu potențostat. Potențostatul este aceeași sursă de tensiune, doar ca este dotat cu un mecanism de „feedback”, ce ajustează curentul prin electrozi .

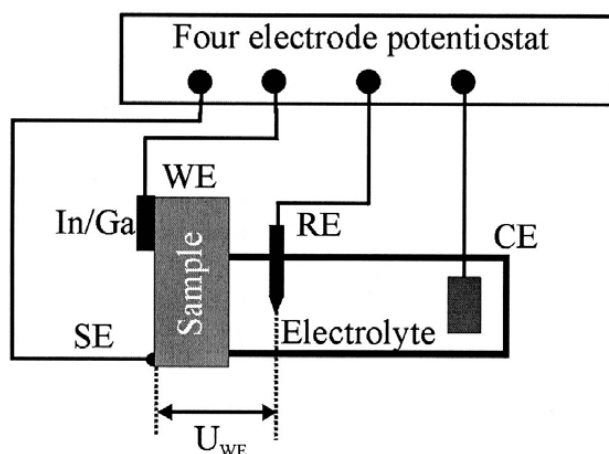


Fig. 2.2. Reprezentarea schematică a instalației compuse dintr-un potențostat cu 4 electrozi [116].

În Figura 2.2 este prezentată instalația de anodizare cu 4 electrozi. Al patrulea electrod este plasat pe probă și poartă denumirea de electrodul de sens (SE). Acest tip de potențostat este compus din două subsisteme. Electrozii WE și CE formează subsistemul prin care trece curentul, iar electrozii SE și RE –măsoară potențialul aplicat. În instalația cu o astfel de configurație, contactul între electrodul SE și probă nu este critic, deoarece nici un curent nu trece prin electrodul dat [116].

O îmbunătățire semnificativă a instalației poate fi obținută prin folosirea electrolitelor, aceasta semnificând că proba are două joncțiuni cu electrolitul. Prima joncțiune va fi cea în care are loc formarea stratului poros, iar joncțiunea semiconductor/electrolit va juca rolul de contact din spate. Pe ambele joncțiuni vor avea loc reacții electrochimice. Această idee poate fi realizată prin utilizarea celulei electrochimice duble [116].

Instalația prezentată în Figura 2.3 este compusă din: celula electrochimică, containerele cu electrolit, pompa pentru pomparea electrolitului, potențiosatul, termostatul și calculatorul. Confecționarea containerelor și celulelor din teflon asigură o stabilitate chimică în cazul tuturor tipurilor de electroliti [116].

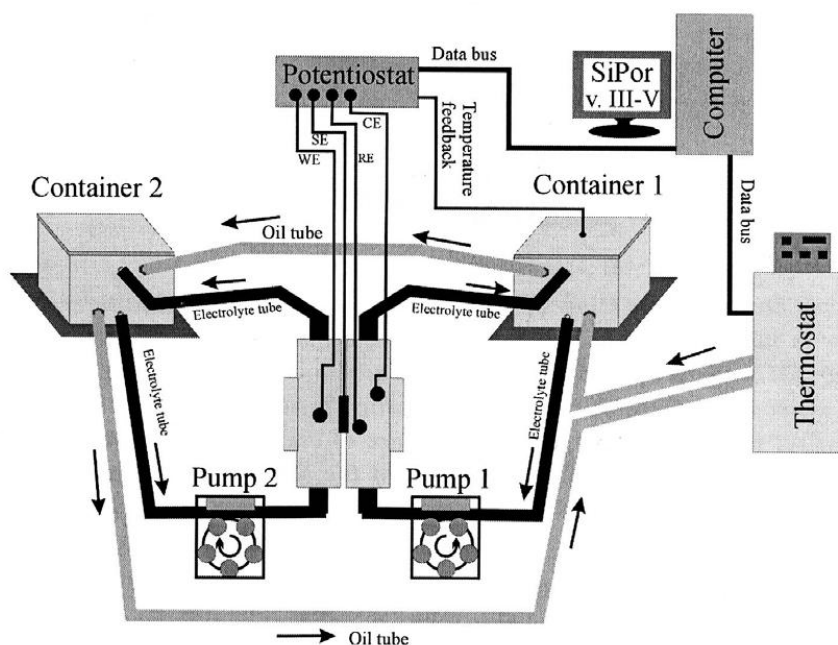


Fig. 2.3. Instalația de corodare cu celula electrochimică dublă [116].

2.2. Tehnologiile de dopare și tratament termic a structurilor poroase de InP, Al₂O₃ și TiO₂

Doparea unui material constă în introducerea în structura acestuia a unor sarcini suplimentare, pentru a schimba conductivitatea materialului. Tratarea termică prezintă un ansamblu de operațiuni tehnologice de încălzire și răcire cu anumită viteză, la anumite temperaturi și pentru anumite durate de timp. În cazul membranelor poroase de InP, Al₂O₃ și TiO₂ procedeul de tratare termică a fost utilizat atât pentru doparea masivelor cât și pentru schimbarea structurii cristaline a acestora.

În cazul membranelor de InP și Al₂O₃, doparea s-a realizat prin impregnarea masivelor poroase, obținute anterior, cu soluțiile corespunzătoare pentru o durată cuprinsă între 1oră și 24 ore.

Ionii de Eu⁺³ și Er⁺³ au fost încorporați în interiorul straturilor poroase de InP din soluțiile EuCl₃:C₂H₅OH și EuCl₃:C₂H₅OH, respectiv. Ulterior probele au fost tratate termic, în intervalul de temperaturi de la 400 °C până la 800 °C, în flux de argon ce conține mai puțin de 1 % oxigen.

În cazul masivelor poroase de Al_2O_3 tehnologia de dopare cu pământuri rare și elemente ale metalelor de tranziție include impregnarea cu ioni de Eu^{3+} , Cr^{3+} și Ti^{3+} din soluția $\text{EuCl}_3:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, soluțiile apoase de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și TiCl_3 respectiv. După impregnare probele au fost tratate termic timp de o oră la temperaturi cuprinse între $500 - 1100^\circ\text{C}$ în atmosferă de Ar.

În cazul masivelor poroase de Al_2O_3 , tratarea termică a fost realizată pentru schimbarea fazei cristaline a materialului. Tratamentul termic a fost realizat în intervalul $300 - 1100^\circ\text{C}$, obținându-se mai multe faze cristaline.

Pentru masivele nanotubulare precum și pentru cele poroase de TiO_2 , tratamentul termic a fost realizat în vederea schimbării fazei cristaline a materialului. Tratamentul termic a fost realizat în intervalul $300 - 1000^\circ\text{C}$. Drept rezultat a fost posibilă obținerea nanostructurilor cu fază cristalină anatase sau rutile.

2.3. Metode de studiu a proprietăților

2.3.1. Caracterizarea SEM

Microscopul electronic de scanare (SEM) este un tip de microscop ce oferă imagini ale suprafeței mostrei prin scanarea ei cu o rază de electroni de putere mare într-un tipar raster. Un microscop electronic clasic este compus dintr-o coloană, o cameră de lucru, în care sunt plasate mostrele cercetate, o sursă de vid (ex. pompă turbo-moleculară) și un dispozitiv de redare sau înregistrare a imaginii.

Electronii interacționează cu atomii care alcătuiesc mostra producând semnale care conțin informații despre topologia suprafeței mostrei, compoziție și alte proprietăți cum ar fi conductibilitatea electrică.

Tipurile de semnale produse de un SEM includ electroni secundari, electroni reflectați (backscattered electrons – BSE), electronii Auger, raze X, lumină (catodoluminescență). Detectorii de electroni secundari sunt întâlniți în toate instalațiile SEM, dar este rar cazul când un singur echipament să dispună de detectori pentru toate tipurile de semnale. Semnalele sunt obținute din interacțiunea razei de electroni cu atomii mostrei sau cei din apropierea suprafeței mostrei. Detectarea electronilor secundari este cel mai comun sau standard mod de detecție (secondary electron imaging – SEI). SEM poate produce imagini la rezoluție foarte mare a suprafeței mostrei, evidențiind detalii mai mici de $1 - 5\text{ nm}$, raza de electroni este emisă termodinamic dintr-un ”tun electronic” – catod, format dintr-un filament de wolfram.

În cazul studiilor noastre a fost utilizat microscopul electronic de tipul VEGA TESCAN 5130 MM, ce permite variația tensiunii de la $0,5\text{ kV}$ până la 30 kV , are o rezoluție maximă de

3,5 nm, cu posibilitatea unei mărituri optice de la 20 la 500000 ori. Este echipat cu detectori pentru electronii secundari și cei reflectați. Electronii secundari dispun de o energie mică de circa 5 eV, de aceea doar cei generați la o adâncime mică (<10nm) vor părăsi suprafața probei. Ulterior, aceștia nimeresc pe detector, ulterior fiind accelerați și focusați pe scintilator. Impulsurile luminoase generate după ciocnirea electronilor de scintilator sunt direcționate spre fotomultiplicator, ce se află în afara camerei microscopului.

Coloana microscopului este partea componentă responsabilă de plasarea fluxului electronic conform coordonatelor prestabilite.

Părțile de baza ale microscopului "Vega" sunt (Figura 2.4):

- a. Tunul electronic (*gun*) – este sursa de electroni accelerați. Tunul electronic este compus din trei părți principale: catod, cilindru Wehnelt și anod. Asupra catodului și cilindrului Wehnelt se aplică un potențial negativ, pe când anodul și restul coloanei se împământează. Catodul este realizat dintr-un fir de wolfram care este încălzit la așa o temperatură la care are loc emisia electronilor. Valoarea tensiunii aplicate între catod și anod determină și tensiunea de accelerare și implicit energia acestora. Toată sistemul se comportă ca o "sursă virtuală" de electroni ce se caracterizează prin dimensiuni de 25 – 50 μm, energia electronilor de la 500 eV la 50 keV și cu un curent de emisie de 300 μA [117].
- b. Sub tunul electronic este amplasat sistemul de centrare (*gun centring*) compus din numeroase bobine electromagnetice ce au funcția de poziționare în spațiu a fluxului electronic și de direcționarea acestuia prin axul optic al coloanei. Dirijarea acestuia se face prin funcția de dirijare (*gun alignment*). Ajustarea tunului de electroni se consideră îndeplinită dacă este selectată regiunea centrală cu cea mai mare intensitate a fluxului electronic și luminozitatea maximă a imaginii [117].
- c. Apertura de împrăștiere (*spray aperture*) este amplasată sub bobinele de centrare și are destinația de a capta părțile laterale ale fluxului electronic emis de sursa electronică [117].
- d. Lentilele condensoare C1 și C2 – sunt niște lentile magnetice ce au rolul de a micșora sursa virtuală. Cu cât mai tare este excitat condensorul, cu atât mai e mai mică distanța lui focală și cu atât e mai mare micșorarea acestuia [117].
- e. Apertura fixă-finală are rolul de a tăia părțile laterale ale fluxului de electroni rezultat. Diametrul optim al găurii în diafragmă este egal cu 50 μm.

- f. Lentila intermediară (IML) și bobina de ajustare a acestei lentile (IML centring) este o lentilă magnetică destinată modificării aperturii fluxului ce intră în IML sau pentru imagine, dacă ultima lentilă magnetică este deconectată [117].
- g. Stigmatoarele –sunt compuse din 8 bobine electromagnetice, destinate compensării astigmatismului în toate regimurile.

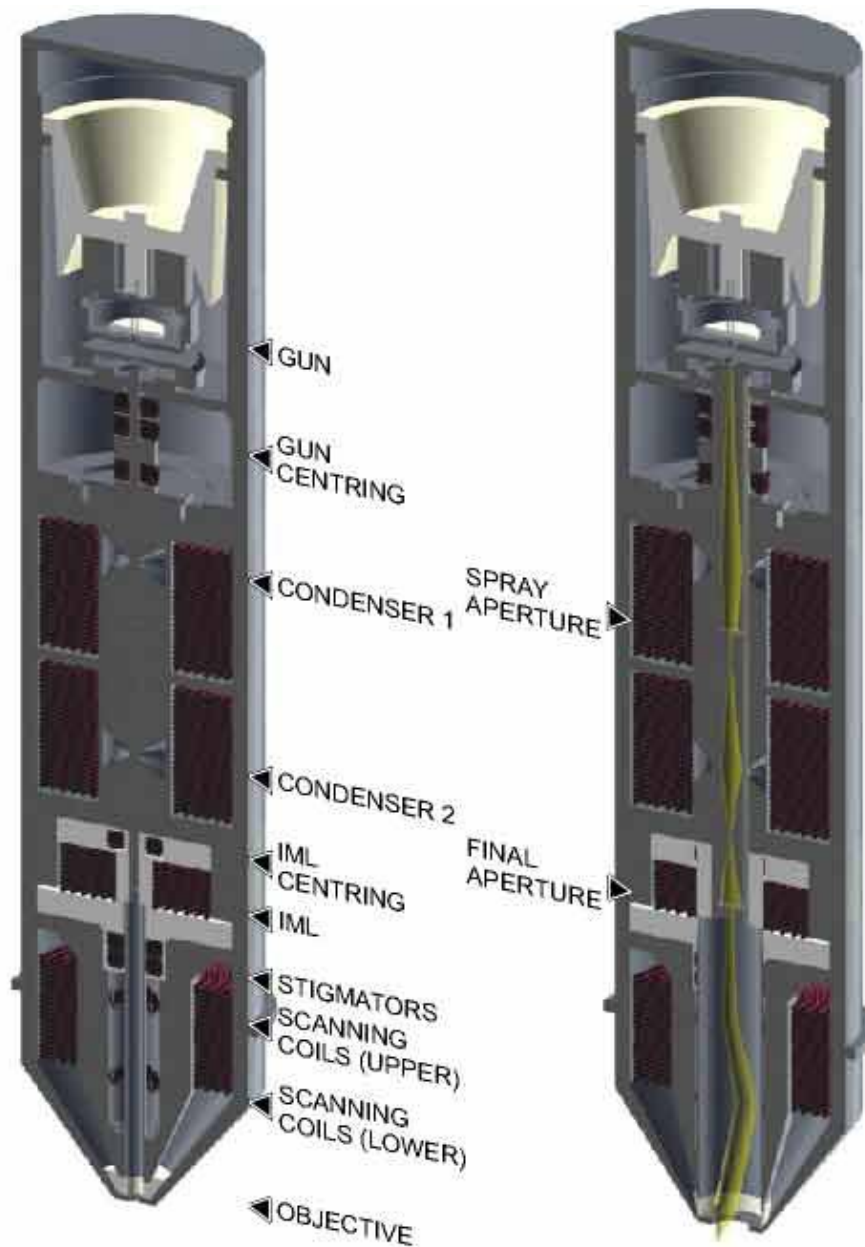


Fig. 2.4. Construcția coloanei microscopului electronic cu baleiaj (SEM) [117].

- h. Inelele de scanare (scanning coils) – prezintă niște bobine electromagnetice toroidale compuse din două straturi ce răspund de devierea fluxului electronic la scanare. La bobinele date se aplică un curent de forma dinților de ferestru de la o sursa de curent. Frecvența tensiunii aplicate (forma semnalului –dinți de ferestru)

determină viteza de scanarea a fluxului electronic, amplitudinea câmpului vizual al microscopului și mărirea.

- i. Obiectivul este ultima lentilă magnetică a coloanei fiind responsabilă de formarea fluxului electronic rezultat, tot el determină și distanța de lucru. Distanța de lucru prezintă distanța dintre obiectiv și partea de jos a coloanei.

2.3.2. Caracterizarea XRD și Raman

XRD (X-ray diffraction) - spectroscopia prin difracția razelor X - prezintă o metodă de studiu a structurii cristalografice a materialelor cu ajutorul radiației Roentgen. În urma interacțiunii fasciculului de raze X incident cu proba, fluxul incident este împrăștiat de către suprafața materialului sub diferite unghiuri, creând anumite maxime (în cazul materialelor cristaline). Dacă intensitatea razelor X detectate este reprezentată în funcție de unghiul de difracție θ , atunci este obținut modelul de difracție, care este specific pentru fiecare material în parte. Având la dispoziție baza de date a structurilor cunoscute, pot fi identificate fazele din materiale, dimensiunile cristaline, orientările cristalografice ș.a..

În spectroscopia XRD sunt utilizate razele X deoarece acestea au lungimea de undă ce corespunde distanței dintre atomi (0,1-10Å). În cazul în care atomii în material sunt aranjați într-o structură regulată, atunci împrăștierea acestora se prezintă prin minime și maxime a intensității de difracție.

În spectroscopia XRD cristalul se amplasează într-un goniometru și este în permanență rotit și concomitent expus fluxului incident de radiație X. În rezultat se obține tabloul de difracție compus din spoturi amplasate regulat în spațiu numite reflexii. Utilizând metoda transformatei Fourier precum și alte date caracteristice materialului, imaginea bidimensională obținută din diferite rotații poate fi convertită în tabloul tridimensional al densității electronice din cristal. Maximele care se obțin în urma reflexiei sunt determinate de formula Bragg-Wulf (2.2) [118], iar reprezentarea grafică a reflexiei Bragg este prezentată în Figura 2.5.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.2)$$

unde n – este indicile de refracție, λ – este lungimea de undă a radiației X, d –distanța dintre plane, θ – este unghiul de difracție. Componentele relației (2.2) sunt prezentate schematic în Figura 2.5. În dependență de densitatea materialului studiat, informația vizând structura

cristalină a materialului este colectată de la suprafața probei în adâncime începând cu câțiva micrometri și până la câteva sute de micrometri.

Spectroscopia Raman este o altă metodă de caracterizare a materialului ce are la bază înregistrarea împrăștierei Raman. În cazul acestei tehnici, caracterizarea materialului se face pe baza modurilor de frecvență joasă precum cele vibraționale ale rețelei cristaline a materialului. Ea este folosită pentru identificarea materialelor solide, lichide, gazoase. Ca rezultat al interacțiunii luminii cu proba, are loc absorbția și împrăștierea fotonilor. După interacțiunea cu proba, o parte din fotoni pierd energie alți obțin un surplus de energie, iar diferența dintre energia fotonului până și după interacțiune este determinată de energia de vibrație a moleculei. Un astfel de fenomen de schimbare a energiei fotonului este numit efect Raman.

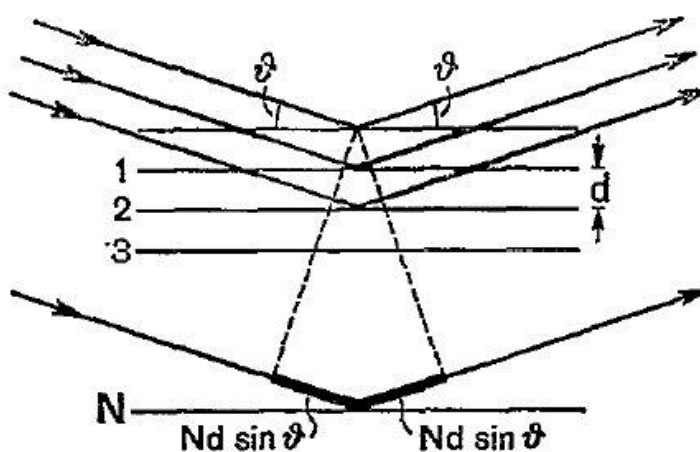


Fig.2.5. Reflexia Bragg pe un set de N plane atomice [119].

Utilizând spectroscopia Raman, poate fi determinată structura cristalină a unui amestec. În acest caz, spectrul Raman rezultat va fi o superpoziție a tuturor componentelor. În general, interacțiunea luminii cu proba poate fi considerată ca ciocnirea dintre fotonul incident și atomii ce vibrează a materialului studiat. Ca urmare a interacțiunii luminii cu proba cercetată, ciocnirile pot fi elastice sau neelastice.

În cazul ciocnirilor elastice, energia inițială a fotonului incident nu se schimbă în rezultatul ciocnirii. În acest caz avem o împrăștiere numită Rayleigh [120].

În cazul când ciocnirile sunt inelastice, vom avea o împrăștiere Raman, iar diferența dintre energiile fotonilor împrăștiți inelastic și energiile fotonilor incidenti va corespunde diferenței de energie dintre două nivele energetice. Astfel, dacă materialul absoarbe energie, fotonul emis are energie mai mică decât fotonul incident, așa împrăștiere se numește Stokes. În

cazul când materialul pierde energie, fotonul emis are energie mai mare ca fotonul incident, așa împrăștiere se numește anti-Stokes. Spectrul Raman reprezintă graficul intensității radiației Raman în funcție de diferența frecvenței radiației rezultante și radiației incidente, (de obicei în unități a numărului de undă, cm^{-1}). Această diferență este numită deplasare Raman (*Raman shift*) [121].

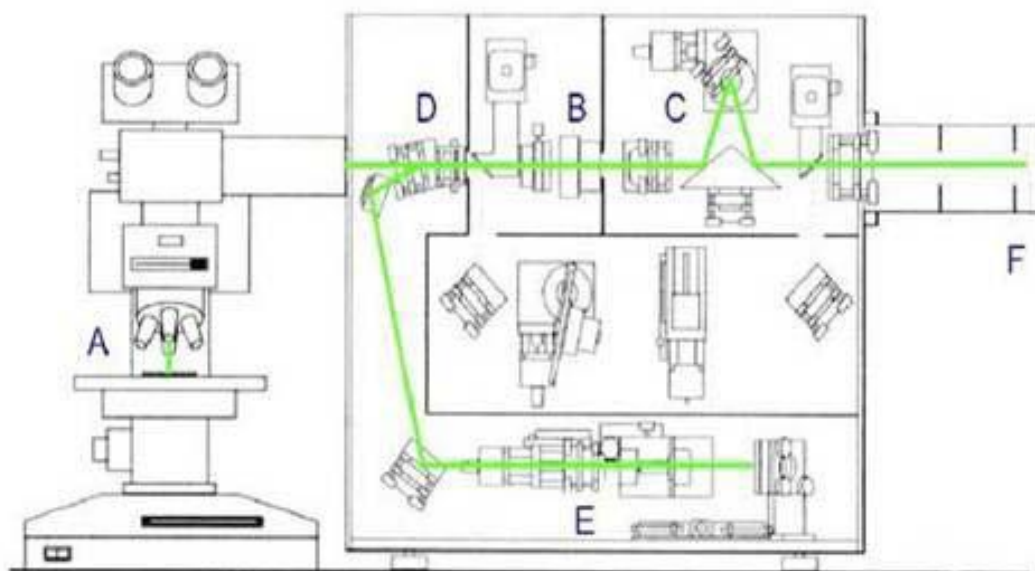


Fig. 2.6. Instalației InVia Raman [122].

Pentru studiul spectrului micro-Raman s-a utilizat spectrometrului Renishaw InVia dotat cu laserul de Ar^+ cu linia de 488 nm, la care diametrul fascicului focalizat pe probă a fost aproximativ de 1 μm . Rezoluția spectrală în spectrul Raman este de 2 cm^{-1} . Reprezentarea schematică a instalației InVia Raman este prezentată în Figura 2.6. Fasciculul laser inițial trece printr-un expander (notat E), ce are scopul de a transforma fasciculul de raze într-un fascicul paralel. Fasciculul laser apoi este ghidat spre microscop (notat pe desen A) unde este focalizat pe proba investigată cu ajutorul obiectivului. Lumina se reflectă înapoi de la probă prin microscop și este trecută printr-un filtru “notch” (D), care are rolul de a reduce intensitatea liniilor Rayleigh fără a afecta intensitatea semnalului Raman. Apoi lumina trece prin fanta de intrare (B) în monocromator. Lumina se reflectă de la oglinda triunghiulară și este dispersată de o rețea de difracție cu un număr de n linii pe milimetru ce corespunde lungimii de undă de excitare. Lumina dispersată apoi trece prin fanta de ieșire de 50 μm la matricea detectoare (F) [122].

2.3.3. Măsurarea spectrelor de luminiscentă și catodoluminiscentă

Fenomenul de emisie a luminii de către orice tip de material după absorbția luminii incidente este numit luminiscentă. Efectul de luminiscentă apare la revenirea electronului din starea excitată în banda de valență cu cedarea energiei în exces sub formă de fotoni. Acest efect este pe larg aplicat în procesul de studiu a materialelor și permite determinarea existenței defectelor precum și a spectrului de emisie a radiațiilor electromagnetice. În dependență de viteza de apariție a efectului de luminiscentă acesta din urmă poate fi clasificat în fluorescență, în cazul în care radiația luminiscentă apare în mai puțin de 10^{-8} s după excitare inițială. În cazul în care radiația luminiscentă persistă pentru o perioadă de timp mai mare de 10^{-8} s acest tip de luminiscentă se numește fosforescență.

Pentru excitarea probelor de TiO_2 și Al_2O_3 s-a utilizat fluxul provenit de la laserul (1) pe baza Ar^+ , de tipul Spectra Physics model – 2550. Fluxul laserului este dispersat de rețeaua de difracție (2) și, cu ajutorul oglinzilor (3) și a lentilei (4), este direcționat pe suprafața probei (5). Probele (5) sunt montate pe instalația criogenică (6) de tipul LTS-22-C-330, ce permite varierea temperaturi probei în diapazonul 10 K – 300 K cu precizia de până la 0,05 K. Prezența ferestrelor de cuarț în cazul criostatului, permite măsurarea spectrelor și în domeniul ultravioletului apropiat (Figura 2.7). Criostatul (6) se vedează cu ajutorul pompei de vid (8) până la valoarea de 10^{-3} Pa. Temperatura acestuia se controlează de blocul de răcire (9). Condensorul (7) colectează luminiscenta excitată în probă și o îndreaptă la fanta spectrometrului (10) de tipul ЦДЛ-1, cu rețele de 1200 lin/mm și diapazonul de lucru 200 – 500 nm.

Fotomultiplicator de tipul ФЭУ-106 cu fotocatod din SbKNaCs (11) se utilizează ca detector de radiație și funcționează în regim de numărare a fotonilor, rezultatul fiind transmis sistemului de înregistrare (12) conectat cu calculatorul.

Catodoluminiscentă reprezintă fenomenul de emisie a lumini în unele substanțe ca urmare a bombardării acestora cu un fascicul de electroni. Catodoluminiscenta apare ca urmare a revenirii atomilor excitați de către electronii cu energie mare în starea lor inițială, prin emisia de fotoni. Ca sursă de electroni de obicei este folosit fasciculul de electroni produs de microscopul electronic cu baleiaj. Apariția efectului de catodoluminiscentă într-un material depinde de mai mulți parametri ca: compoziție, structura cristalină, defectele materialului, ș.a.

La bombardarea materialului cercetat cu electroni cu energie suficientă, proveniți din fasciculul electronic al microscopului electronic cu baleiaj, drept rezultat are loc trecerea electronilor din banda de valență a materialului în banda de conducție a acestuia. La revenirea electronilor înapoi în banda de valență, aceștia pot fi captați pentru o mică perioadă de timp de

defectele structurale în material sau de impuritățile din material. Ca rezultat, pierderile de energie pot fi emise sub formă de lumină, astfel apare efectul de luminiscentă. În marea majoritate a cazurilor vor fi emiși fotoni din limita spectrului vizibil și careva emisii în spectrul ultraviolet sau infraroșu. După natura sursei de luminiscentă aceasta poate fi grupată în luminiscentă intrinsecă și luminiscentă extrinsecă. Luminiscentă intrinsecă provine de la recombinarea perechilor electron-gol prin tranzițiile din banda de conducție către banda de valență, recombinarea excitonilor, sau recombinarea prin centrele de defecte native (vacanțe, interstiții, defecte antistructurale, ș.a.), iar cea extrinsecă are loc datorită impurităților, cum ar fi metalele pământurilor rare, elementelor din grupa actinidelor, ș.a.

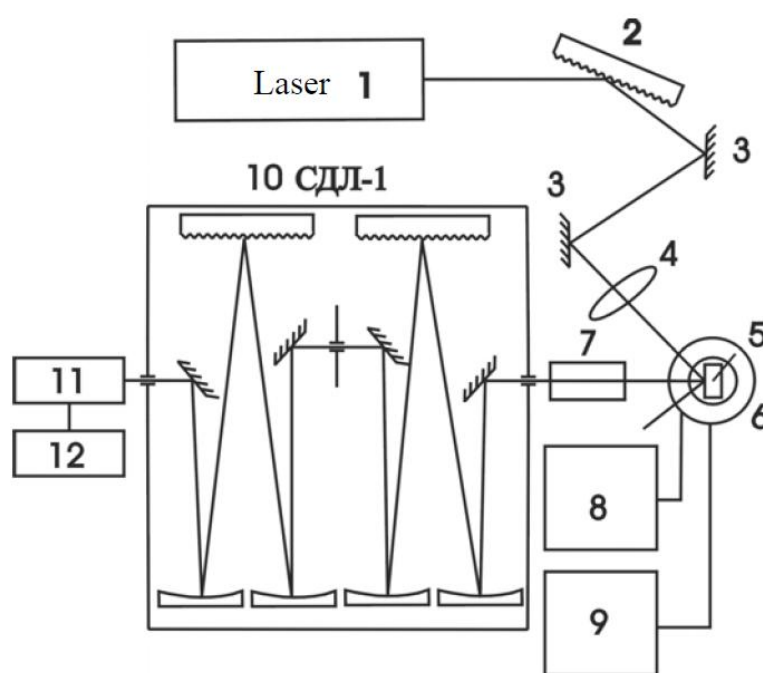


Fig.2.7. Schema-bloc de măsurare a spectrelor de luminiscentă [122].

Imaginile catodoluminiscenței pot fi obținute cu ajutorul detectorului de catodoluminiscență atașat microscopului electronic cu baleiaj (SEM). În literatură echipamentul dat se întâlnește sub denumirea SEM-CL. Într-un așa dispozitiv electronii sunt accelerați cu ajutorul unei diferențe de potențial de 1–30 kV, curentul poate avea valori între 1 pA–10 nA, iar fasciculul de electroni poate fi focusat între 5 nm și 1 μm. Schema principală a echipamentului dat este prezentă în Figura 2.8 [123].

Detectorii CL convențional se împart în două tipuri, unul de tip spectral iar altul de tip pancromatic. O particularitate a spectrometrului este că acesta include o oglindă parabolică cu design special destinată colectării CL. În cazul dispozitivului pancromatic, acesta este echipat cu un fotomultiplicator direct pe portul microscopului optic.

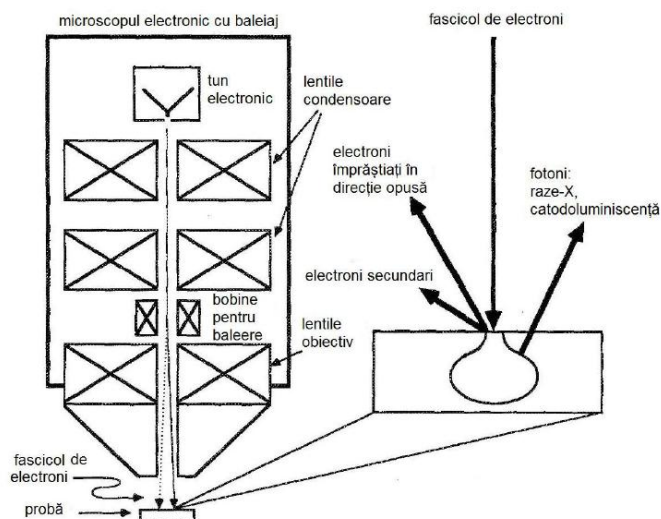


Fig. 2.8. Instalația de măsurare a CL [123].

Detectorii CL din echipamentul SEM pot colecta fie toată lumina emisă de probă fie pot analiza lungimea de undă emisă de probă, și afișa spectrul emisiei. De asemenea ei pot afișa o imagine a distribuției catodoluminiscenței emisa de probă în culori reale.

Crearea imaginilor în cazul catodoluminiscenței are loc în câteva etape. Mai întâi are loc formarea imaginii CL generale pentru spectrul de lungimi de undă cuprins între 200 – 800 nm. Apoi are loc înregistrarea imaginii generale utilizând o serie de filtre roșii, apoi verzi, apoi albastre. Imaginea coloră ”reală” este reconstruită din imaginile R-G-B separate, obținute anterior, utilizând softuri specifice. Utilizarea suporturilor de răcire, pe care se plasează proba, permite obținerea unor spectre de catodoluminiscență îmbunătățite. Răcirea poate fi făcută până la temperatura heliului lichid, astfel mărind rezoluția spectrală de achiziție a datelor. Acest fapt permite o înțelegere mai clară a mecanismelor de emisie a luminii ce au loc în proba cercetată. În cazul în care microscopul electronic mai este dotat și cu senzor EDX, este posibilă caracterizare spectrului de CL a probei în funcție de compoziția chimică a probei.

2.3.4. Studiu puterii fotonice de împrăștiere a luminii a mediilor poroase, metode de calcul a proprietăților fotonice

O mărime, care caracterizează puterea fonică de împrăștiere a luminii în medii disperse este lungimea parcursului liber mediu de transport a fotonilor l^* . Cel mai simplu model ce descrie procesul de împrăștiere a fotonilor într-un mediu dispers este mersul aleator al fotonilor asemănător cu difuzia cu mărimea unui pas mediu dat de lungimea parcursului liber

mediu de transport. Valoarea parcursului liber mediu de transport a fotonilor poate fi dedusă din experimentul de măsurare a retro-împrăștierea coerentă (CBS) a lumini, care este un efect de auto-interferență a fotonului. Schema principală a acestui experiment este ilustrată în Figura 2.9 (a).

Lumina monocromatică a unui fascicul laser este îndreptată către un despicător de fascicul, care reflectă o parte din acest fascicul către proba investigată, iar lumina care trece prin despicător este absorbită de către atenuatorul de fascicul. Lumina retro-împrăștiată trece din nou prin despicătorul de fascicul și este focusată cu o lentilă pozitivă pe fotodetector. Semnalul de la fotodetector este introdus într-un calculator pentru procesare. Rotind proba putem schimba unghiul de incidență a fasciculului laser pe probă. Profilul intensității difuze este înregistrat ca funcție de unghiul retro-împrăștierii ce duce la apariția conului de intensitate a CBS, a cărui înălțime a fost prezisă a fi de două ori mai mare decât nivelul fondului incoerent (Figura 2.9 (b)). Această creștere efectivă a reflexiei reduce energia optică transportată în direcția înainte și este legată de localizarea fotonului.

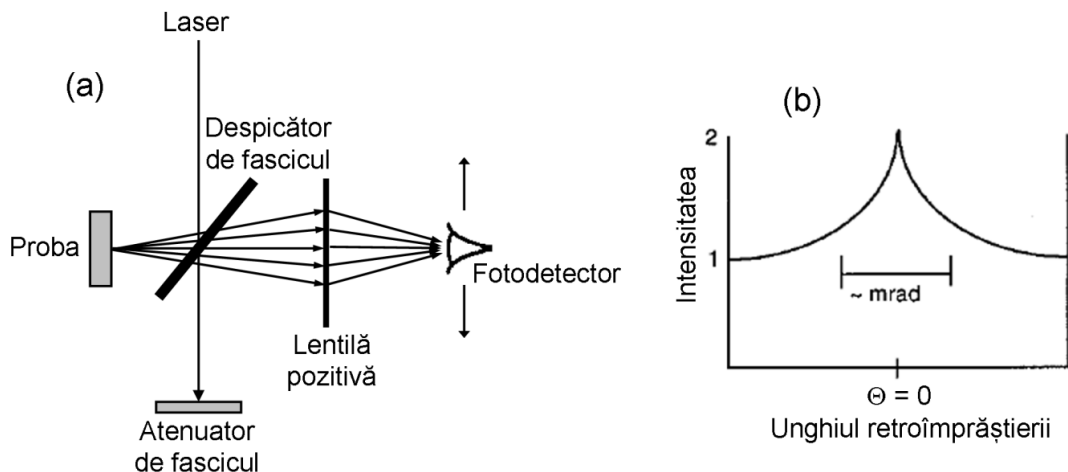


Fig. 2.9. Schema principală a experimentului de măsurare a retro-împrăștierii coerente (a) și profilul caracteristic al împrăștierii (b).

Lățimea conului de intensitate a CBS este invers proporțională cu l^* și este determinată de următoarea formulă [123]

$$\theta_{max} \approx \frac{\lambda}{\sqrt{2l^*}} \quad (2.3)$$

unde λ este lungimea de undă a luminii. Astfel, din înregistrarea profilului intensității retro-împrăștierii putem determina parcursului liber mediu de transport a fotonilor.

2.4. Concluzii la capitolul 2

1. Anodizarea electrochimică a foliilor de Al, Ti precum și a InP cu ajutorul potențostatului permite de a obține probe cu o rată înaltă de repetare, datorită faptului că parametrii setați pot fi controlați și păstrați pe tot parcursul experimentului. Utilizarea echipamentului dat permite controlul timpului de corodare, a temperaturii electrolitului, concentrației, curentului și tensiunii aplicate asupra probei. Metoda de corodare electrochimică fiind una dintre metodele cele mai efective din punct de vedere economic.
2. Utilizarea microscopiei electronice permite un studiu mai aprofundat a proprietăților și caracteristicilor morfologice ale masivelor poroase și nanotubulare de TiO_2 , Al_2O_3 și InP. Aceste date sunt cu succes completate de datele preluate de la instalațiile de cercetare a luminiscentei și catodoluminiscentei.
3. Puterea fonică de împrăștiere a luminii în medii poroase, care este importantă pentru elaborarea laserelor aleatoare, poate fi caracterizată prin determinarea lungimii parcursului liber mediu de transport a fotonilor, care poate fi calculată din măsurătorile profilului intensității retro-împrăștierii coerente a luminii.
4. Impregnarea și apoi doparea masivelor poroase de TiO_2 , Al_2O_3 și InP cu metale de tranziție și cu pământuri rare permite obținerea de noi materiale luminescente ce pot fi aplicate în lasere aleatoare.

3. MORFOLOGIA, STRUCTURA CRISTALOGRAFICĂ ȘI PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE STRUCTURILOR ÎN BAZA TEMPLATELOR DE InP ȘI Al₂O₃

3.1. Morfologia și structura cristalografică a straturilor poroase de Al₂O₃ în funcție de condițiile tehnologice de tratament electrochimic și termic

Dezvoltarea electronicii în prezent, în mare măsură depinde de minimizarea componentelor electronice. Astăzi s-a ajuns la un minim sub care nu se mai poate coborât utilizând tehnicile convenționale de producere a componentelor și circuitelor electronice. De aceea se pune un accent deosebit pe dezvoltarea de noi tehnici, printre care și utilizarea masivelor dielectrice sau semiconductoare, drept matrice pentru formarea noilor elemente. O atenție sporită este acordată procedeeleor de obținere a materialelor cu auto-ordonare. Odată cu obținerea membranelor poroase în baza siliciului a apărut întrebarea dacă pot fi obținute materiale poroase ordonate și în baza altor materiale. Drept rezultat al studiilor efectuate de numeroase grupuri de cercetători s-a dovedit posibilitatea obținerii nanostructurilor atât în materiale semiconductoare ca: Si, GaAs, InP, GaN ș.a., cât și în oxizi ai diferitor metale ca: Al, Ti, Fe, Ta, Ni. În ultimul timp, o deosebită atenție se acordă posibilităților de obținere a materialelor nanostructurate ordonate.

Un interes deosebit în acest sens prezintă obținerea nanostructurilor în baza oxidului de aluminiu. Membranele poroase de oxid de aluminiu pot fi pe larg utilizate ca masive în vederea obținerii materialelor nanostructurate, spre exemplu a nanofirelor, prin metoda depunerii, unde membrana poroasă de oxid de aluminiu servește drept matrice. Un alt exemplu de utilizare a oxidului de aluminiu ar fi crearea cristalelor fotonice bazate pe oxid de aluminiu, sau a laserelor aleatorii.

Obținerea masivelor poroase de Al₂O₃ constă în oxidarea electrochimică a foliei de Al. Această tehnologie permite obținerea masivelor bidimensionale de Al₂O₃ cu dimensiunea porilor între 30 și 200 nm, fapt demonstrat anterior. A fost aplicat procesul de anodizare electrochimică în diverși electroliți, cum ar fi, soluții apoase de H₃PO₄, H₂SO₄ și acid oxalic. Morfologia și microanaliza compoziției chimice a probelor corodate au fost studiate cu ajutorul microscopului electronic cu scanare (SEM) TESCAN echipat cu sistem de detecție a energiei razelor X dispersate Oxford Instruments INCA (EDX) [124].

S-a constatat că anodizarea electrochimică în soluție de 3 ml H₂SO₄ dizolvat în 100 ml de apă la tensiunea aplicată de 30 V, la temperatura camerei, contribuie la formarea de pori cu diametrul de 25 nm. Un masiv poros cu grosimea de 100 μm este produs timp de o oră de tratament (Figura 3.1 (a)). Tratamentul electrochimic în soluție de 2 g de acid oxalic și 100 ml

apă, la tensiunea de anodizare de 100 V, la temperatura $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$, permite obținerea porilor de 50 nm (Figura 3.1 (b)). Un masiv poros cu grosimea de 40 μm este produs în timpul unei anodizări electrochimice de o oră. Pentru a obține pori cu diametrul mai mare, este necesară utilizarea electroliților de H_3PO_4 . Figura 3.1 (c) prezintă un masiv poros de Al_2O_3 obținut într-o soluție de 8 ml H_3PO_4 , 100 ml de H_2O și 5 g de NaOH la tensiunea de 100 V, $T=0\text{ }^{\circ}\text{C}$. În rezultatul unui astfel de tratament sunt formați pori cu diametrul de 150 – 200 nm [124].

Anodizarea electrochimică în H_2SO_4 , acid oxalic cu condițiile menționate mai sus contribuie la formarea unor masive cu o porozitate foarte mică de aproximativ 10 %, în timp ce anodizarea în soluția de H_3PO_4 , duce la un grad suficient de ridicat a porozității, în jur de 60 %.

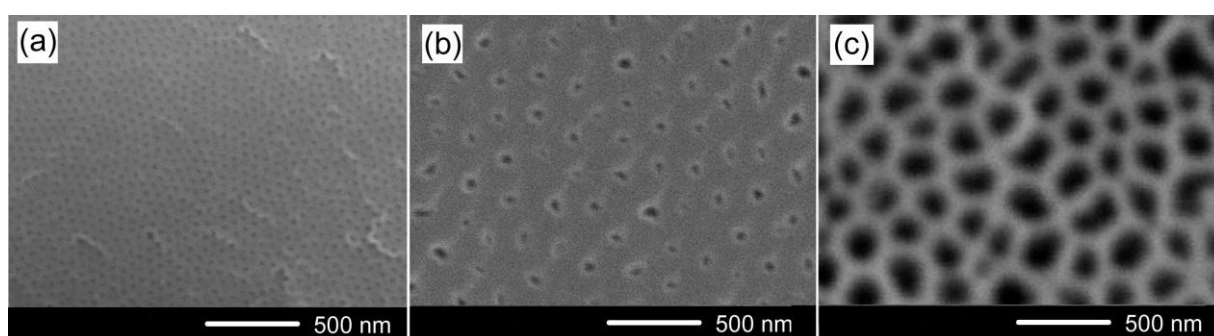


Fig. 3.1. Masive poroase de Al_2O_3 obținute prin anodizare a foliei de Al în soluții apoase de H_2SO_4 (a); acid oxalic (b); și H_3PO_4 (c) [124].

Spre deosebire de posibilitatea obținerii membranelor poroase în oxid de aluminiu, care a fost descrisă pe deplin în literatură și care a fost pusă la punct, posibilitatea obținerii membranelor tubulare nanostructurate în oxid de aluminiu până în prezent constituie o problemă.

Unica modalitate de obținere a nanotuburilor de oxid de aluminiu se reduce la dizolvarea parțială a plachetei de oxid de aluminiu, și anume a pereților porilor, cu crearea a unui nanotub izolat. O altă metoda constă în depunerea unor straturi subțiri de Al prin metoda evaporării cu flux de electroni pe un suport de Si, cu anodizarea ulterioară a acestuia și formarea unei membrane poroase.

Nanotuburile de oxid de aluminiu cu diametrul de 20 nm – 40 nm au fost obținute realizând procedeul descris în continuare. În experiențele electrochimice s-a utilizat placheta de aluminiu cu puritatea de 99,999 % și grosimea de 0,25 mm de la SigmaAldrich. Inițial placheta a fost degresată în acetona și spălată în apă distilată, după care a fost uscată în flux de azot. La placheta de aluminiu s-a aplicat o tensiune $U=+40\text{ V}$ pe o durată de $t=1\text{ h}$, iar temperatura electrolitului a fost menținută la valoarea de $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, concentrația electrolitului fiind de 0,03 M

sulfat de nichel hidrat cu 7 molecule de apă ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) cu gradul de puritate pur. Pe parcursul experienței soluția a fost permanent agitată. După corodare timp de o oră, la probă se aplică o tensiune de $U = -100 \text{ V}$ pentru a detașa membrana formată de Al_2O_3 de substratul de aluminiu. Pentru a deschide tuburile din ambele părți, se utilizează metoda de corodare chimică în soluția compusă din 100 ml apă distilată și 8 ml acid ortofosforic (H_3PO_4) cu grad de puritate chimic pur (xч), la temperatura de $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ și durata de corodare $t = 8 \text{ min}$. Ca rezultat al acestor procese s-au obținut tuburi cu diametrul interior de $20 \text{ nm} - 40 \text{ nm}$ și cu lungimea de circa $200 \text{ }\mu\text{m}$ [125].

Nanotuburile de oxid de aluminiu cu diametrul de $100 \text{ nm} - 150 \text{ nm}$ au fost obținute precum urmează. Drept material inițial a fost utilizată placheta de aluminiu cu puritatea de $99,999 \%$, grosimea de $0,25 \text{ mm}$ de la SigmaAldrich. După degresarea în acetonă și spălarea în apă distilată, are loc uscarea acesteia în flux de azot. Plachetei i se aplică o tensiune $U = +100 \text{ V}$ pe o perioadă de $t = 1 \text{ h}$ menținând temperatura electrolitului în jurul valorii de $T = 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Electrolitul este compus dintr-un amestec de apă și acid ortofosforic 1 M (H_3PO_4) cu grad de puritate chimic pur (xч). Soluția a fost permanent amestecată. Ca rezultat al acestor procese s-au obținut tuburi deschise de Al_2O_3 cu diametrul interior de $150 - 270 \text{ nm}$ și cu lungimea de circa $2,7 \text{ }\mu\text{m}$.

Experiențele au loc în celula electrochimică confecționată după modelul cu trei electrozi, în care electrodul de platină servește drept electrod de măsură, iar electrodul de Ag/AgCl (1 M KCl) drept electrod de referință. Potențialul dintre electrodul de măsură și cel de referință, precum și curentul de oxidare anodică a fost măsurat cu multimetrul digital Keithley [125].

Pentru analiza și caracterizarea probelor a fost utilizat microscopul electronic cu baleiaj Vegatescan TS5130MM (SEM) dotat cu detector EDX pentru analiza compoziției chimice.

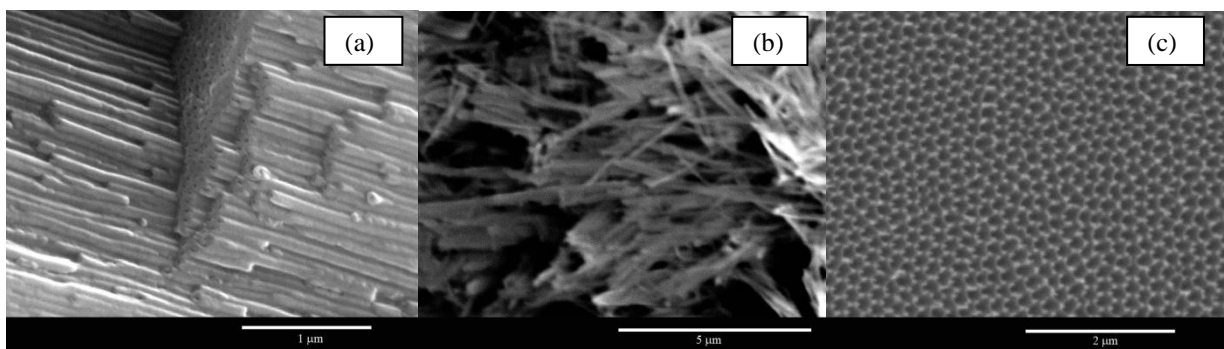


Fig. 3.2. Imaginea SEM a unei membrane tubulare ordonate de Al_2O_3 obținute în soluția de $(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ cu: (a) $0,03 \text{ M}$; (b) $0,1 \text{ M}$; (c) imaginea plachetei după înlăturarea membranei poroase de nanotuburi [125].

Parametrii ce influențează procesul de formare a membranei nanotubulare de Al_2O_3 au fost analizați în urma mai multor investigații comparative.

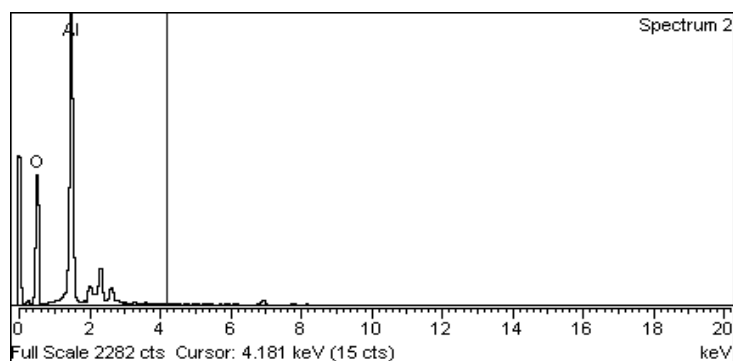


Fig. 3.3. Spectrul EDX al membranei nanotubulare de Al_2O_3 obținută în soluția de 0,03 M $(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ [125].

Tabelul 3.1. Concentrațiile elementelor pe proba de Al_2O_3 obținută în soluția de 0,03 M $(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$

Element	Weight%	Atomic%
O K	56,73	60,09
Al K	43,27	39,91
Totals	100,00	100,00

Pentru început, au fost efectuate o serie de experiențe la tensiunea de 40 V, în soluții cu diferite grade de concentrație cuprinse între 0,01 M și 0,3 M. Procesul de formare a nanotuburilor are loc începând cu concentrația de circa 0,01 M, însă distribuția acestora este extrem de neuniformă, deoarece concentrația mica a $(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ nu este suficientă pentru crearea unei rețele ordonate de nanotuburi. Uniformitatea se atinge în cazul concentrației de 0,03 M (Figura 3,2 (a)), iar creșterea ulterioară a concentrației duce la o accelerare a procesului de formare și, ulterior, dizolvare a nanotuburilor obținute, cu formarea unei rețele filiforme (Figura 3,2 (b)), cauzată de conductibilitatea sporită a soluției. În Figura 3.2 (c) este prezentată imaginea SEM a stratului de aluminiu după înlăturarea membranei nanotubulare de oxid de aluminiu. Indiferent de concentrația $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ în soluție, grosimea tuburilor (80nm) cât și diametrul intern (30 nm) al tuburilor rămân neschimbate. La tensiuni mai mici nu se atestă procesul de formare a nanotuburilor, iar în cazul tensiunilor mai mari are loc o străpungere și o dizolvare rapidă a nanotuburilor.

Pentru comparație în Figura 3.1 (a) este prezentată imaginea SEM a unei membrane poroase de Al_2O_3 , cu diametrul porilor de 30 nm.

În toate experiențele realizate, pe lângă imaginile SEM obținute a fost de asemenea efectuată analiza EDX a probelor. În toate cazurile se atestă prezența oxidului de aluminiu. Rezultatele analizei EDX au demonstrat că compoziția chimică a eșantioanelor obținute nu deviază de la stoichiometrie (Figura 3.3 și Tabelul 3.1) [125].

Ca și în cazul experiențelor efectuate în electroliții ce conțin sulfat de nichel, pentru electroliții cu acid ortofosforic au fost efectuate o serie de experiențe la tensiunea de 150 V în soluții cu diferit grad de concentrație cuprinse între 0,6 M și 2,5 M. Este bine cunoscut faptul că la concentrații de circa 0,2 M – 0,4 M H_3PO_4 și la tensiunea de 120 –130 V se formează membrane poroase de oxid de aluminiu (Figura 3.4) cu diametrul porilor de circa 120 nm, însă odată cu ridicarea în continuare atât a tensiunii, cât și a concentrației acidului ortofosforic în soluție, se observă pe alocuri formarea unor structuri tubulare de oxid de aluminiu. Concentrația, la care sa observat formarea nanotuburilor, este de circa 0,6 M, însă distribuția lor este neuniformă, aceștia fiind răspândiți predominant printre porii de oxid de aluminiu, care acoperă marea majoritate a suprafeței probei. Uniformitatea formării nanotuburilor se atinge în cazul concentrației de 1 M și a unei tensiuni $U=150$ V (Figura 3.5 (a)), iar creșterea ulterioară a concentrației duce la o accelerare a procesului de corodare și, ulterior, dizolvare a nanotuburilor obținute. Mărirea tensiunii până la valoarea de 250 V de asemenea contribuie la deteriorarea nanotuburilor (Figura 3.5 (c)). Pe parcursul experiențelor nu sa observat modificarea diametrelor interne și externe ale nanotuburilor.

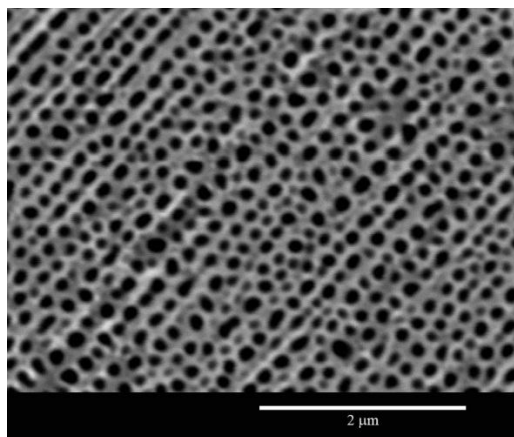


Fig. 3.4. Imaginea SEM a unei membrane poroase de Al_2O_3 obținute în soluție de 0,25 M H_3PO_4 .

În Figura 3.6 și Tabelul 3.2 sunt prezentate rezultatele analizei EDX, ce demonstrează prezența oxidului de aluminiu, compoziția chimică a eșantioanelor obținute nu deviază de la stoichiometrie.

Din analiza imaginilor SEM a părții superioare și inferioare a membranelor de nanotuburi de Al_2O_3 s-a observat că în cazul părții superioare nanotuburile sunt deschise, iar în cazul părții inferioare ele sunt închise. Acest fapt este în deplină concordanță cu teoria de formare a nanotuburilor expusă de mai mulți autori [58, 126].

Lungimea tuburilor în mare măsură depinde de condițiile de oxidare anodică. Observațiile noastre au arătat că are loc încetinirea vitezei de formare a nanotuburilor în timp, aceasta se explică prin faptul, că are loc epuizarea soluției la interfața electrolit-oxid, ce implică un timp mai mare necesar restabilirii concentrației inițiale a ionilor de PO_4^{4-} .

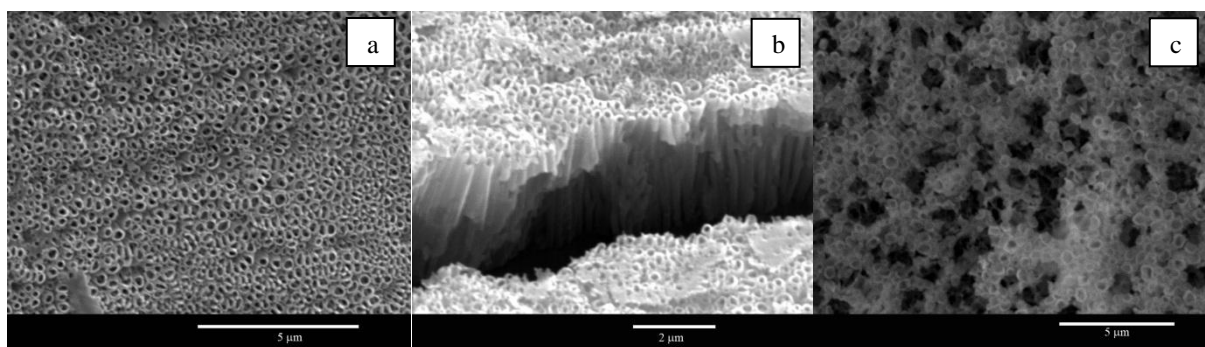


Fig. 3.5. Imaginea SEM a unei membrane nanotubulare ordonate de Al_2O_3 obținute în soluția de 1 M H_3PO_4 la $U=150$ V a) la suprafață; b) în secțiune; c) $U=250$ V [125].

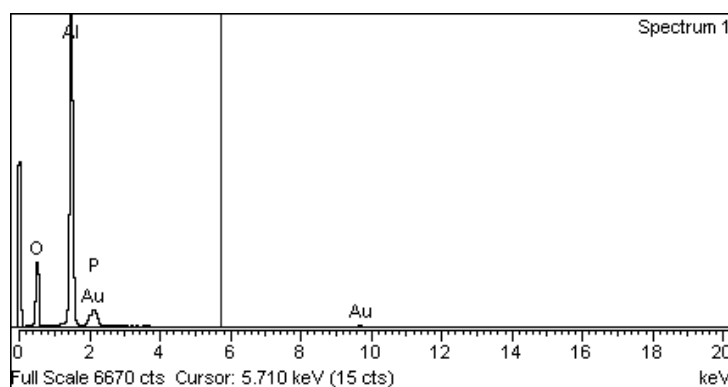


Fig. 3.6. Spectrul EDX al membranei nanotubulare de Al_2O_3 obținute în soluția de 0,25 M H_3PO_4 .

Din cele expuse reiese, că factorii ce influențează procesul de formare și creștere a nanotuburilor de Al_2O_3 sunt: concentrația electrolitului, timpul de oxidare anodică, tensiunea la care are loc procesul de oxidare anodică. Ca și în cazul procesului de formare a nanotuburilor de TiO_2 de către Mor și alți cercetători, procesul de formare a nanotuburilor de Al_2O_3 prin oxidarea anodică a plachetei de Al are loc în mai multe etape: (1) formarea peliculei de oxid pe suprafața

plachetei de Al; (2) formarea adânciturilor în pelicula de oxid format; (3) creșterea adânciturilor în pori; (4) oxidarea și dizolvarea părților metalice dintre pori în prezența câmpului electric; (5) formarea propriu zisă a nanotubului [126]. Echipa condusă de Varghese a sugerat, că formarea structurilor de nanotuburi în urma procesului de oxidare anodică este rezultat al procesului de migrare a ionilor de metal din regiunile dintre pori către suprafața de separare dintre oxid și soluție [126]. La tensiuni ridicate de oxidare anodică, câmpul electric e destul de înalt pentru a mobiliza ionii, iar migrarea acestora duce la formarea cavitațiilor între suprafețele dintre pori, ce rezultă, în final, cu formarea unei structuri de tuburi [58].

Tabelul 3.2. Concentrația elementelor pe proba de Al_2O_3 obținută în soluția de $0,25\text{M H}_3\text{PO}_4$

Element	Weight%	Atomic%
O K	36,53	54,33
Al K	47,98	42,32
P K	2,28	1,75
Au M	13,21	1,60
Totals	100,00	100,00

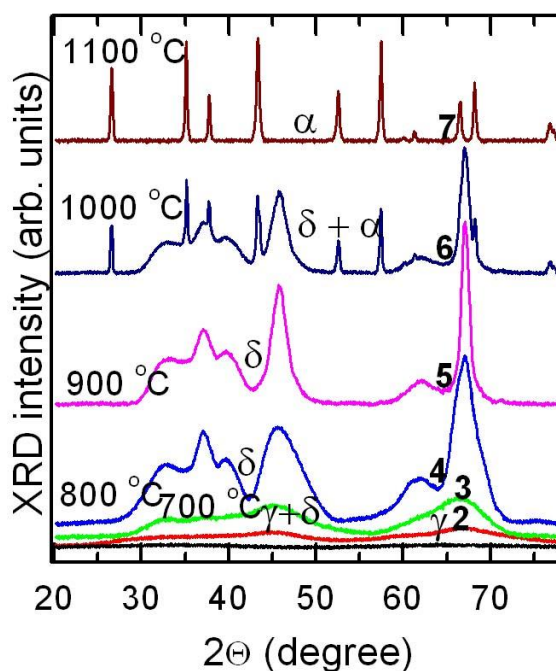


Fig. 3.7. Spectrul XRD pentru nanotuburile de Al_2O_3 obținute în soluția de $1\text{M H}_3\text{PO}_4$ la $U=150\text{ V}$ fără tratament termic (1) și a nanotuburilor după tratament termic la: 2 – 500 °C , 3 – 700 °C , 4 – 800 °C , 5 – 900 °C , 6 – 1000 °C , 7 – 1100 °C [124].

Pentru a observa tranzițiile de fază ce au loc în membranele nanotubulare de Al_2O_3 obținute în soluția de $1\text{M H}_3\text{PO}_4$ la $U=150\text{ V}$, probele obținute au fost supuse tratamentului termic la temperaturi cuprinse între valorile de 500 °C și 1100 °C [124]. Pentru aceste probe s-a

ridicat spectrul XRD, imaginea fiind prezentată în Figura 3.7. Pentru probele tratate termic la temperatura de 500 °C s-a determinat că nanotuburile se cristalizează în forma γ - Al_2O_3 . În cazul tratamentului termic la temperatura de 700 °C este prezentă atât faza γ , cât și δ . În intervalele de temperatură de la 800 °C până la 900 °C nanotuburile de Al_2O_3 se cristalizează în faza δ - Al_2O_3 . În cazul probei tratate termic la 1000 °C se atestă prezența atât a fazei δ - Al_2O_3 , cât și a fazei α - Al_2O_3 . În probele tratate termic la temperaturi mai mari de 1000 °C se atestă prezența doar a fazei α - Al_2O_3 .

3.2. Structura cristalografică și luminiscenta masivelor poroase de InP dopat cu pământuri rare

Semiconductorii poroși sunt atractivi pentru multe aplicații optoelectronice și fotonice. Datorită faptului că au o suprafață internă mare, semiconductorii poroși prezintă interes pentru dezvoltarea celulelor solare fotoelectrochimice [127] și a senzorilor de gaze [128]. Compușii poroși III-V au proprietăți noi [116] cu un potențial mare de aplicații. Aceste proprietăți depind într-o mare măsură de starea suprafeței interne a scheletului poros. Investigațiile anterioare au arătat că caracteristicile electrice și optice ale semiconductorilor poroși se pot modifica considerabil, ca rezultat al adsorbției moleculelor la suprafața lor și/sau de gradul de umplere a porilor [129]. Un avantaj al semiconductorilor III-V poroși, comparativ cu siliciu poros, este diversitatea mai largă a compoziției lor și, respectiv, mai multe posibilități de modelare a suprafeței, factor important, mai ales, pentru elaborarea de celule solare fotoelectrochimice și senzori de gaze [127,128]. Anterior au fost demonstrate posibilitățile de porosificare dirijabilă a substraturilor III-V prin decaparea anodică într-un electrolit neutru, ecologic, bazat pe soluție apoasă de clorură de sodiu în loc de acizi agresivi sau electroliți alcalini [130-132]. Acest fapt constituie de asemenea un avantaj.

S-au folosit plachete de InP cu grosimea de 500 μm și concentrațiile purtătorilor liberi de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ și $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (CrysTec GmbH, Germania). Corodarea anodică a fost efectuată în întuneric la temperatura camerei, în soluție apoasă de NaCl în regim potențiosstatic într-o celulă electrochimică dublă, proba fiind montată între celule [133]. Zona expusă contactului cu electrolitul a fost de 0,25 cm^2 . Electrolitul a fost pompat prin ambele celule într-un mod continuu. A fost folosită o configurație cu patru electrozi de platină: un electrod de referință în electrolit, un electrod de lucru pe proba, un contra-electrod, și un electrod de sens. După finisarea creșterii porilor, a fost aplicată o tensiune de șoc timp de câteva secunde pentru a detașa stratul poros de pe substrat. Stratul de nucleație la suprafața probei a fost îndepărtat prin corodare

umedă izotropă. Ulterior, probele au fost imersate într-o soluție de aur, disponibilă pe piață, ce conține 2g/l Au (AMI DODUCO GmbH, Germania). Înainte de galvanizare, proba a fost ținută în soluție timp de 3 ore pentru a permite electrolitul să umecteze porii. Depunerea electrochimică a aurului a fost realizată la temperatura camerei pentru o perioadă de timp de la câteva minute până la câteva ore. A fost aplicat un regim de tensiune cu impulsuri dreptunghiulare, durata pulsului fiind de 100 μ s, iar $U=16$ V. După fiecare impuls a urmat un timp de întârziere de 1 s, pentru a permite ionilor să difuzeze în regiunile poroase cu soluție epuizată din timpul impulsului de depunere. Un agitator magnetic a fost utilizat pentru a asigura condițiile de recuperare a concentrației de ioni în electrolit, pe întreaga adâncime a porilor [133]. După electro-depunere probele au fost clătite cu apă distilată și uscate în flux de argon. Microscopul de scanare electronică (SEM) VEGA TESCAN echipat cu detector EDX Oxford instrumente INCA System a fost utilizat pentru a studia morfologia și compoziția chimică a eșantioanelor. Fotoluminescența (PL) a fost excitată de un laser cu corp solid MLL-532 Changchun New Industries Optoelectronic Tech Co și analizată printr-un spectrometru dublu, rezoluția fiind de 1 meV. Probele au fost montate pe stația de răcire a unui sistem criogenic LTS-22-C-330. Contacte metalice la membrana poroasă au fost pregătite din pastă de argint (LEITSIL-BER 200).

Anterior s-a demonstrat că două tipuri de pori pot fi obținuți în compuși semiconductorilor III-V [116]: pori orientați cristalografic ("pori cristo") și pori orientați după liniile de curent "pori curro". "Porii cristo" sunt de obicei obținuți la densități mici de curent, mecanismul de formare a acestora fiind dizolvarea directă a materialului. "Porii curro" sunt obținuți la densități mari de curent anodic, creșterea lor fiind realizată prin intermediul formării oxidului și dizolvarea acestuia la vârful porilor [116]. "Porii cristo" cresc de-a lungul direcției $\langle 111 \rangle$ B ale structurii zinc blendă și sunt împrejmuți de pereții porilor definiți de trei $\{112\}$ plane cristaline [133]. Intersecția porilor cu orientare $[111]$ și $[1\bar{1}\bar{1}]$ are ca rezultat formarea unei structuri poroase 3D ilustrată în Figura 3.8. Acest rezultat se obține în cazul unei anodizări în electrolit apos de 3,5 M NaCl la o tensiune de 3 V. Astfel de structuri poroase nu sunt potrivite pentru o depunere controlată a incluziunilor metalice.

Odată cu creșterea tensiunii aplicate, respectiv a densității curentului anodic, se creează condiții favorabile pentru formarea "porilor curro". Acești pori sunt orientați de-a lungul liniilor de curent și prezintă, de obicei, formă circulară, independentă de orientarea cristalografică a substratului. O proprietate fascinantă a "porilor curro" este interacțiunea lor în procesul de formare, ce duce la formarea porilor auto-ordonați în hexagoane bidimensionale [116]. Numeroși parametri ca: concentrația, temperatura electrolitului, tensiunea aplicată ar trebui să fie optimizați pentru a găsi aceste condiții tehnologice.

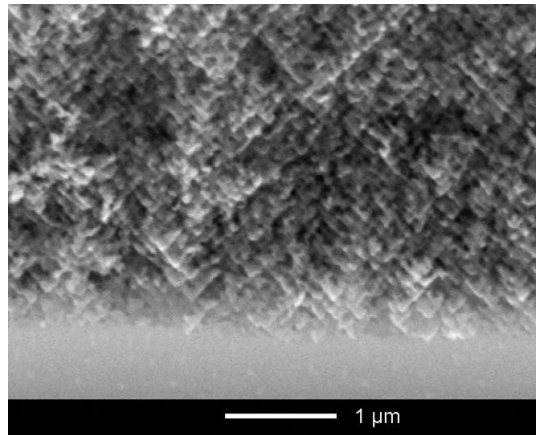


Fig. 3.8. Vederea în secțiune transversală a unui strat InP poros obținut prin anodizare în electrolit de 3,5 M NaCl la tensiunea de 3 V [133].

Anodizarea la tensiunea de 5 V în electroliti apoși de NaCl contribuie la formarea de pori cilindrici ”curro” orientați perpendicular pe suprafața probei. S-a determinat că diametrul porilor se reduce cu creșterea concentrației electrolitului la o tensiune aplicată constantă. Spre exemplu, pe o plachetă de InP cu concentrația electronilor de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ diametrul porilor scade de la 200 până la 100 nm, cu creșterea concentrației electrolitului de la 1 M la 3,5 M la aplicarea tensiunii de 5V. În vederea optimizării tensiunii de anodizare, experimentele au fost efectuate în electroliti cu concentrația mai mare 3,5 M. Figura 3.9 demonstrează efectul creșterii tensiunii de anodizare de la 5 V la 7 V asupra morfologiei structurii poroase obținute. Se poate observa că anodizarea la tensiunea aplicată de 5 V duce la formarea straturilor poroase cu un diametru mediu al porilor de 100 nm.

Creșterea tensiunii aplicate până la 7 V duce la o dereglare în ordonarea porilor, o creștere a diametrului porilor până la 200 nm și o abatere de la forma cilindrică (Figura 3.9b).

Tendințe similare au fost observate și în cazul anodizării plachetelor de InP cu concentrația purtătorilor de sarcină de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Pentru a obține pori ”curro” în aceste plachete, e necesar de aplicat o tensiune mai mare. În afară de aceasta, diametrul porilor este mult mai mare în comparație cu porii obținuți în cristale cu concentrația purtătorilor de sarcină de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, iar raportul dintre grosimea peretelui și diametrul porilor este mai mare în cristale cu concentrația purtătorilor de sarcină de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Luând în considerare investigațiile anterioare, care au arătat că proprietățile fotonice sporite [133] și sensibilitatea maximă la gaze corespund materialului cu porozitate mare [128, 133], se poate aștepta că structurile poroase fabricate din plachete de InP cu concentrația purtătorilor de sarcină de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ vor fi mult mai relevante pentru aplicații în optoelectronică și senzori. După cum s-a constatat anterior,

nanoclusterii metalici depuși în materialele poroase pot prezenta rezonanțe locale puternice ale oscilațiilor plasmei electronice induse de lumină, care duc la îmbunătățirea caracteristicilor optice, cum ar fi amplificarea împrăștierii Raman pe suprafață, a proprietăților optice neliniare ș.a. [133, 134].

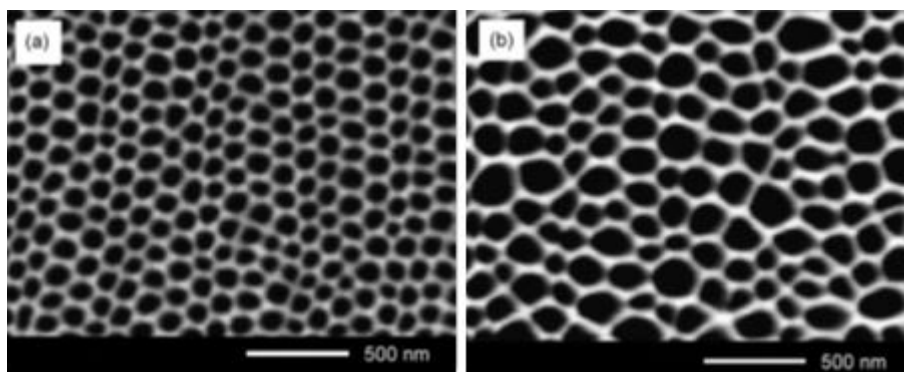


Fig. 3.9. Vedere de sus a membranelor poroase InP obținute prin anodizare în electrolit de NaCl 3,5 M la tensiunea aplicată de 5 V (a) și 7 V (b) [133].

Prin depunerea electrochimică a aurului, au fost modificate suprafețele interne ale porilor și a fost investigată influența nanoparticulelor de Au asupra fotoluminescenței.

Morfologia incluziunilor de Au depuse electrochimic în porii de InP depinde de durata procesului de depunere. Nanoparticulele de Au sunt depuse în porii de InP printr-un proces de depunere cu durata de până la 30 de minute, astfel obținându-se tuburi de Au în matrici de InP. Se poate aștepta ca depunerea electrochimică timp de câteva minute va duce la formarea de nanoparticule de Au, dar cu dimensiuni mai mici. Creșterea timpului de depunere a metalului până la câteva ore duce la formarea de nanofire de Au în interiorul porilor templatului de InP.

În continuare vor fi analizate rezultatele fotoluminescenței și va fi caracterizată fotosensibilitatea membranelor InP obținute pe monocristale cu concentrația purtătorilor de sarcină de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, deoarece dimensiunea porilor este mai mică în acest material.

În Figura 3.10 sunt prezentate spectrele PL de pe placheta inițială de InP (curba 1) și membrana poroasă obținută prin anodizare în electrolit apos de NaCl cu concentrație de 3,5 M la tensiunea $U = 5 \text{ V}$ (curba 2), măsurate la temperatura de $T = 10 \text{ K}$ la o densitate a puterii de excitație de 3 W/cm^2 (a) și 60 W/cm^2 (b). Spectrul de luminiscentă este predominant de o bandă PL din apropierea benzii interzise la $1,412 \text{ eV}$, și o bandă PL la $1,376 \text{ eV}$ cu o replică fononică la $1,333 \text{ eV}$. Energia de separare între benzile PL la $1,376$ și $1,333 \text{ eV}$ (43 meV) corespund energiei fononilor LO în InP [131]. Curba 3 în Figura 3.10 (b) a fost măsurată în membrana poroasă la $T = 50 \text{ K}$, densitatea puterii de excitație fiind de 3 W/cm^2 .

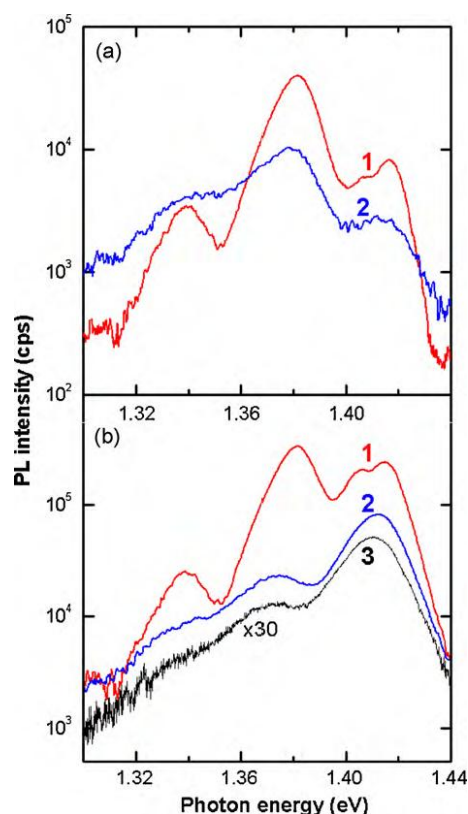


Fig. 3.10. Spectrele PL ale unei plachete inițiale de InP cu concentrația purtătorilor de sarcină de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (1), și a unei membrane poroase (2), măsurate la $T = 10\text{K}$, la excitare cu o densitate de 3 W/cm^2 (a) și 60 W/cm^2 (b) [133].

Banda PL la 1,376 eV din InP de obicei se consideră că provine de la recombinarea perechilor donor-acceptor (DAP) [133]. Intensitatea luminiscentei în proba poroasă este de 3-4 ori mai mică în comparație cu proba inițială (placheta monocristalină). Acest fapt se datorează creșterii recombinării de suprafață în materialul poros. Dacă se ia în calcul suprafața internă mare a structurii poroase, această scădere nu este atât de semnificativă. Se cunoaște că intensitatea luminiscentei este atenuată cu câteva ordine de mărime în probele poroase de InP obținute prin anodizare în electroliți acizi [133, 136]. Se poate concluziona că anodizarea în electroliți NaCl duce la pasivarea efectivă a suprafeței eșantionului poros față de anodizarea în electroliți acizi.

După cum se poate vedea din Figura 3.10, benzile PL se deplasează spre energii mai mici odată cu creșterea densității puterii de excitație, iar intensitatea benzii PL DAP scade în raport cu intensitatea PL în apropierea benzii interzise. Aceste efecte sunt explicate prin încălzirea locală a probei sub acțiunea radiației laser. Scăderea rapidă a benzii PL DAP se datorează ionizării impurităților cu energie de legătură mai mică, implicate în tranziții donor acceptor. Figura 3.10 (b) demonstrează că spectrul PL al probei poroase măsurate la o densitate

a puterii de excitație de 3 W/cm^2 la temperatura de 50 K este identică cu cea măsurată la o densitate a puterii de excitație de 60 W/cm^2 la 10 K . Aceasta înseamnă că încălzirea locală a probei poroase la densitatea puterii de excitație de 60 W/cm^2 poate fi estimată ca 50 K . Faptul că deplasarea benzilor PL și scăderea luminiscentei DAP este mult mai pronunțată în eșantionul poros față de cea în materialul inițial indică o încălzire puternică a acestei probe. Această diferență este atribuită captării luminii laser în interiorul rețelei poroase, fapt ce duce la o încălzire mai eficientă a probei.

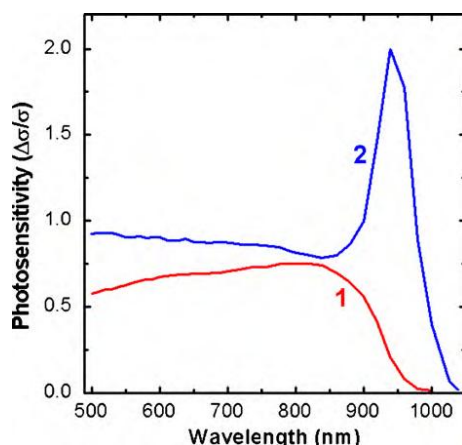


Fig. 3.11. Spectrele de fotosensibilitate ale plachetelor inițiale de InP cu concentrația purtătorilor de sarcină de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (1), și a unei membrane poroase (2), măsurate la temperatura camerei [133].

Efectul de captare a luminii în eșantionul poros, de asemenea, duce la o creștere semnificativă a fotosensibilității probei, în special la lungimi de undă puțin mai mari decât limita de absorbție, după cum e prezentat în Figura 3.11.

Depunerea nanoparticulelor de Au în interiorul membranei poroase nu influențează semnificativ fotoluminiscenta și proprietățile fotosensibile ale probei. Cu toate acestea, spectrul PL măsurat în H_2 este influențat de nanoparticulele de Au (Figura 3.12). Spectrul PL al materialului inițial măsurat în mediu de H_2 este practic identic cu cel măsurat în aer (de comparat curba 1 în Figura 3.10 (a) cu curba 2 în Figura 3.12). În același timp, intensitatea benzii PL din apropierea benzii interzise măsurată de pe stratul poros în mediul de H_2 este de patru ori mai mare în comparație cu intensitatea măsurată în aer, în timp ce intensitatea emisiei DAP rămâne neschimbată (de comparat curba 2 din Figura 3.10a cu curba 2 din Figura 3.12). Sugerăm că aceste observații sunt un indiciu de adsorbție eficientă a moleculelor de hidrogen pe suprafața internă imensă a masivului poros, ceea ce duce la pasivarea în continuare a stărilor de suprafață.

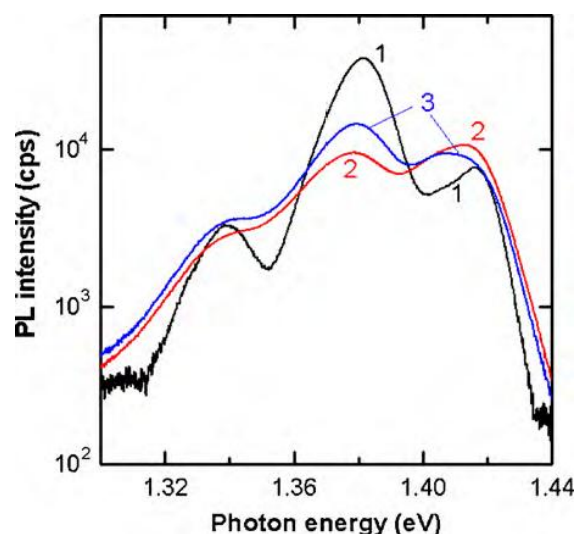


Fig. 3.12. Spectrele PL ale unei plachete de InP inițiale cu concentrația purtătorilor de sarcină de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (1), a unei membrane poroase (2), și a unei membrane poroase cu nanoparticule de Au depuse în pori (3), măsurate la $T = 10 \text{ K}$ cu densitatea puterii de excitație de 3 W/cm^2 în mediu de H_2 [133].

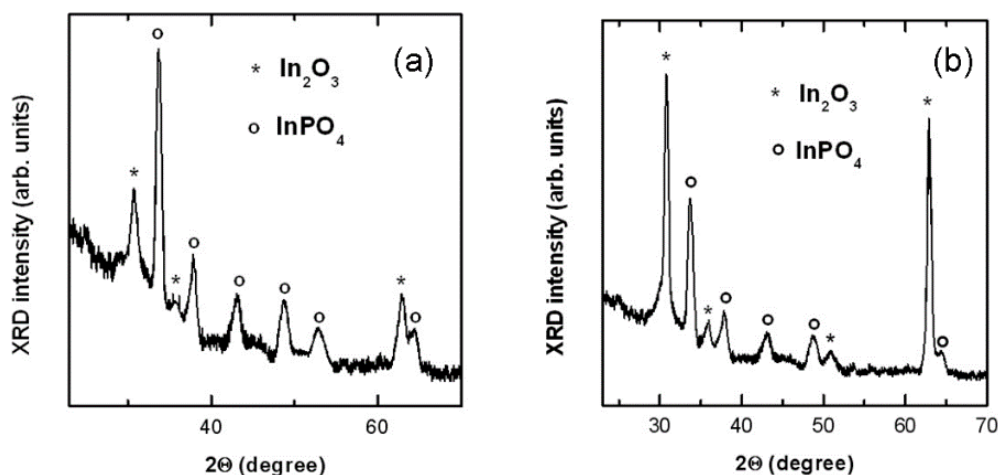


Fig. 3.13. Analiza XRD a materialelor compozite preparate în baza templatelor de InP tratate termic în decurs de 30 minute la temperatura de $750 \text{ }^\circ\text{C}$ (a) și $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (b).

Intensitatea PL măsurată în mediu de H_2 în masive, în care s-au depus nanoparticule de Au, este similară cu cea măsurată pe suprafețe poroase neacoperite, dar intensitatea benzii PL în apropierea benzii interzise este un pic mai joasă, în timp ce intensitatea emisiei DAP este cu un factor de 1,5 mai înaltă (curba 3 în Figura 3.12). Influența nanoparticulelor de Au asupra absorbției gazului pe masivul poros de InP este confirmată prin măsurări electrice.

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°C , dar rata de oxidare devine semnificativă la 400°C . La temperaturi ale tratamentului de până la 600°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°C și de 1:1 după tratamentul la temperatura de 600°C . Acest raport descrește până la 1:4 după tratamentul la temperatura de 750°C . Aceste date sunt confirmate și prin analiza XRD (Figura 3.13).

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 despicărilor Stark a tranzițiilor intra-centrale în ionii Er^{3+} sau Eu^{3+} . Cele 8 linii care provin de la despicărilor Stark ale multipletului $^4I_{15/2}$ sunt notate cu cifre, iar liniile notate cu “v” corespund replicilor vibronice, Figura 3.14.

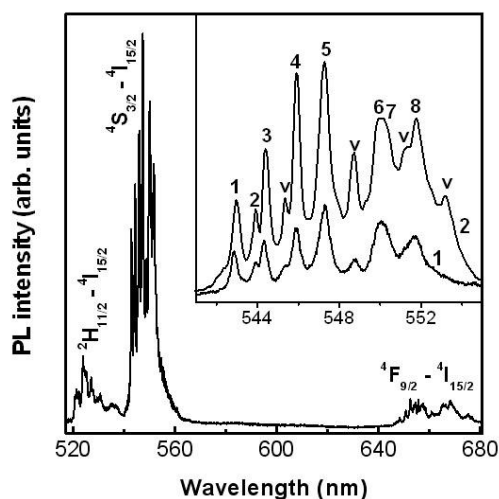


Fig. 3.14. Spectrul PL pentru probele dopate cu Er măsurat la temperatura camerei. În insert este prezentată analiza emisiei în regiunea tranzițiilor $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ măsurată la temperatura camerei (curba 1) și la 10 K (curba 2) [137].

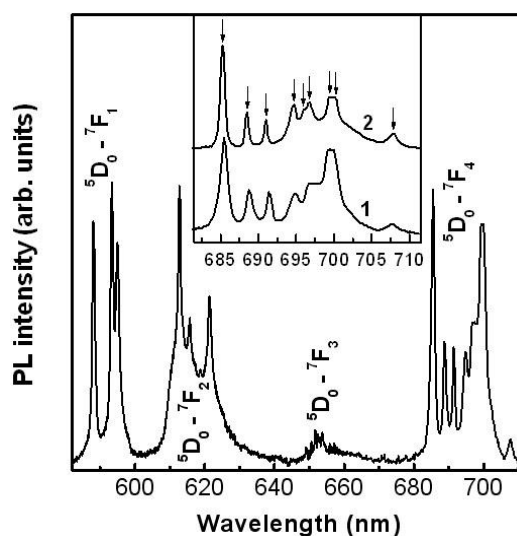


Fig. 3.15. Spectrul PL al unei probe dopate cu Eu măsurat la temperatura camerei. În insert este prezentată analiza emisiei în regiunea tranzițiilor ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ măsurată la temperatura camerei (curba 1) și 10 K (curba 2) [137].

Coincidența despicăturilor Stark a multipletului stării de bază ${}^4I_{15/2}$ pentru ionii de Er^{3+} deduse din Figura 3.14 cu cele măsurate anterior în structura xenotime ErPO_4 demonstrează că emisia în verde provine de la ionii de Er din această structură gazdă. Spectrul din Figura 3.15 coincide perfect cu cel măsurat în EuPO_4 de tip monazite, fapt ce demonstrează că emisia roșie provine de la ionii de Eu din structura EuPO_4 . Săgețile indică cele nouă linii ce rezultă din despicăările Stark ale multipletului 7F_4 [137].

3.3. Luminiscența templatelor poroase de Al_2O_3 dopate cu pământuri rare și metale de tranziție

S-a propus ca scop dezvoltarea materialelor fosforescente pe baza de masive poroase de Al_2O_3 , dopate cu elemente de pământuri rare și metale de tranziție. Acest aspect este important mai cu seamă pentru dezvoltarea laserelor aleatorii și se datorează faptului că proprietăților de împrăștiere ale masivelor poroase pot fi controlate prin morfologia masivului. În continuare se demonstrează că, în afară de morfologie, și structura cristalografică a templatului poate fi controlată prin condițiile de tratament termic post-anodizare aplicat pentru activarea impurităților de pământuri rare sau metale de tranziție din soluțiile de dopare și impregnate în masivul poros. Condițiile tehnologice legate de concentrația soluției și durata de impregnare, temperatura tratamentului termic după impregnare cât și durata tratamentului termic au fost optimizate din punct de vedere al activării maxime a ionilor impurităților.

Nanoporii din masivul poros sunt formați prin anodizarea foliilor de aluminiu într-un electrolit acid. S-a propus utilizarea masivelor poroase de Al_2O_3 ca gazdă pentru dopajul cu pământuri rare și metale de tranziție și utilizarea materialului rezultat drept materiale fosforescente. Luând în considerare posibilitatea de control a proprietăților de împrăștiere a luminii prin controlul morfologiei și porozității masivului de Al_2O_3 , aspectul din urmă, devine deosebit de important [138].

Un laser aleatoriu cuprinde două elemente de bază: o fază care amplifică radiația electromagnetică și o fază care împrăștie radiația electromagnetică [139]. În unele cazuri, cele două funcții sunt realizate de către aceeași fază. Emisia stimulată poate proveni de la metalele de tranziție și elementele pământurilor rare ce servesc drept material dopant în fazele de emisie și amplificare, cum ar fi tranzițiile electronice asociate neodimului în pulberile de cristal cu efect laser dopate cu neodim [126]. De asemenea, au fost realizate încercări de dopare cu ioni de Eu a masivelor poroase de GaP și GaAs [137, 140]. Cu toate acestea, tratamentul termic necesar pentru activarea impurităților duce la oxidarea masivului, care poate avea ca rezultat schimbarea morfologiei. Acest lucru poate complica controlul proprietăților de împrăștiere a luminii. Masivele poroase de Al_2O_3 sunt mai stabile la tratament termic, astfel, fiind evitate complicațiile cu schimbarea necontrolată a morfologiei.

Scopul acestui studiu este de a demonstra avantajele de dezvoltare a materialelor fosforescente în baza masivelor poroase de Al_2O_3 dopate cu elemente de pământuri rare și cu metale de tranziție. Condițiile tehnologice optime pentru activarea ionilor impurităților au fost identificate analizând evoluția structurii cristalografice a masivului ca urmare a tratamentului termic post-anodizare.

Tehnologia de dopare a masivelor poroase de Al_2O_3 cu pământuri rare și elemente ale metalelor de tranziție include impregnarea cu ioni de Eu^{3+} și Cr^{3+} din soluția $\text{EuCl}_3:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ și soluția apoasă de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectiv. După impregnare probele sunt tratate termic timp de o oră la temperaturi cuprinse între 500 – 1100 °C în atmosferă de Ar [124].

Fotoluminiscenta (PL) a fost excitată cu diferite linii ale laserului Ar⁺ SpectraPhysics și analizate printr-un spectrometru dublu, la temperatura camerei. Rezoluția a fost de 0,5 meV.

Figura 3.16 prezintă spectrul de emisie de la masivele poroase de Al_2O_3 dopate cu diferite concentrații de ioni de Eu și apoi tratate termic la 800 °C. Figura 3.17 prezintă spectrul de emisie de la masivele poroase de Al_2O_3 dopate cu ioni de Cr și tratate termic la temperaturi diferite. Liniile de emisie corespunzătoare tranzițiilor din suprafața externă a materialului poros determinate de ioni de Eu^{3+} și Cr^{3+} sunt bine evidențiate în spectrele PL [124].

Analiza intensității luminescenței la excitarea cu diferite linii ale laserului au arătat că cea mai mare intensitate a luminescenței de la probele dopate cu Eu este observată la excitare cu linia laser de 465,8 nm. Faptul că energia cuantică a acestei linii corespunde exact tranzițiilor $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$ în ioni de Eu^{3+} , sugerează că excitarea se produce prin această tranziție, urmată de relaxare ne-radiativă în stările 5D_0 cu energie inferioară. Din aceste stări, au loc tranziții radiative către stările de bază $^7F_{1-4}$ [124].

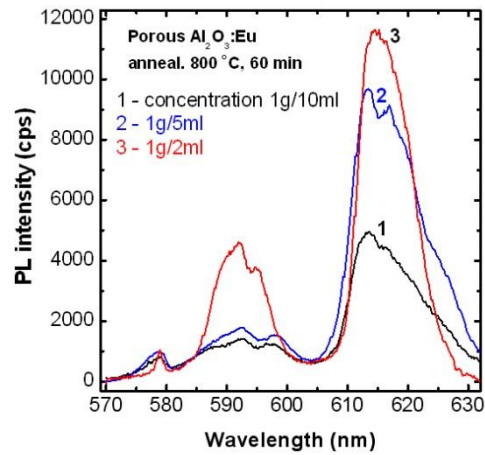


Fig. 3.16. Spectrele PL de la membranele poroase de Al_2O_3 dopate la diferite concentrații de Eu [124].

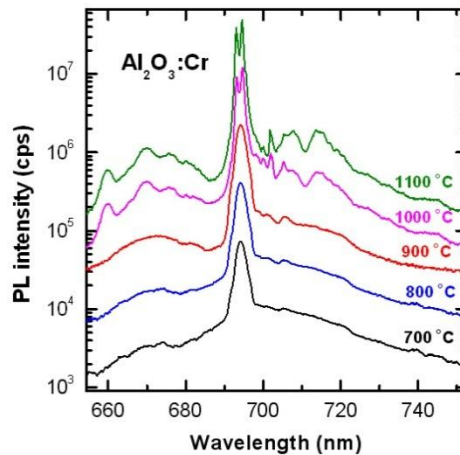


Fig. 3.17. Spectrele PL de la membranele poroase de Al_2O_3 dopate cu Cr dintr-o soluție cu concentrația de 1g/5ml, tratate termic la temperaturi diferite [124].

Două linii înguste la 693,1 nm și 694,6 nm observate în spectrele masivelor de Al_2O_3 dopate cu Cr și tratate termic la temperaturi ridicate sunt așa numitele R linii [124], care rezultă din tranziția $^2E \rightarrow ^4A_2$ $3d$ în învelișul $3d$ al ionilor de Cr^{3+} și despicarea nivelului 2E din cauza câmpului cristalin și interacțiuni spin-orbitale. Aceste două linii corespund tranzițiilor $^2E(\bar{E}) \rightarrow ^4A_2$ și $^2E(2\bar{A}) \rightarrow ^4A_2$.

Dependența intensității luminiscentei de condițiile tehnologice de obținere a masivelor de Al_2O_3 dopate cu Eu și Cr este prezentată în Figura 3.18 și 3.19.

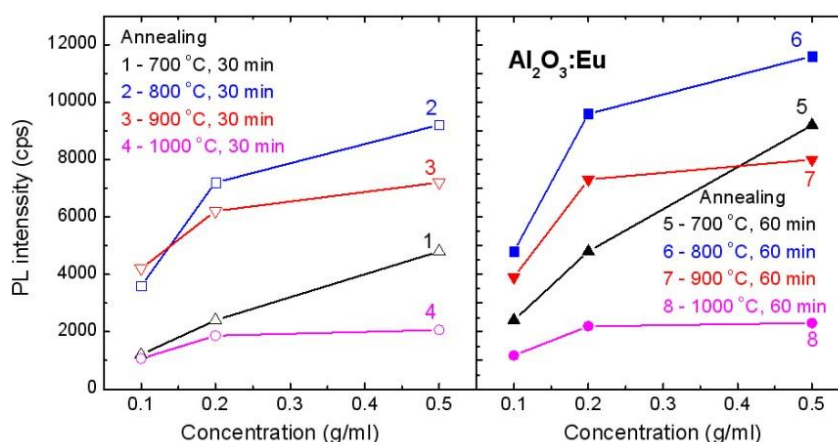


Fig. 3.18. Dependența intensității PL de condițiile tehnologice de dopare a masivelor poroase de Al_2O_3 cu Eu [124].

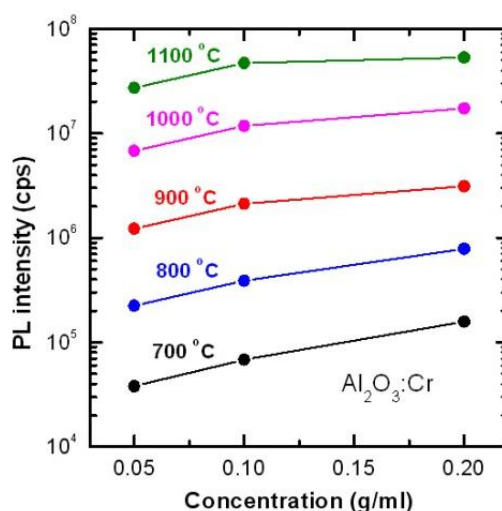


Fig. 3.19. Dependența intensității PL de condițiile tehnologice de dopare a masivelor poroase de Al_2O_3 cu Cr [124].

Analiza prezentată în Figura 3.18 demonstrează că intensitatea luminiscentei în probele dopate cu Eu crește odată cu creșterea temperaturii până la 800 °C. Creșterea în continuare a temperaturii tratamentului termic duce la scăderea intensității luminiscentei. Această scădere este deosebit de accentuată la temperaturi de calcinare mai mari de 1000 °C, adică la temperaturi la care are loc formarea fazei $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Acest lucru înseamnă că ionii Eu sunt bine activați în fazele γ și $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, în timp ce aceștia sunt greu activați în faza α . Spre deosebire de aceasta, intensitatea luminiscentei legată de ioni de Cr crește monoton odată cu temperatura tratamentului termic până la 1100 °C. Aceasta indică o activare eficientă a ionilor de Cr în cazul $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.4. Materiale luminescente în baza masivelor de Al_2O_3 pentru aplicații în lasere aleatoare

3.4.1. Puterea fonică de împrăștiere a luminii în mediile poroase

Puterea fonică a mediului de împrăștiere a luminii este definită în funcție de parcursul liber mediu de transport a fotonilor l^* . O valoare mică a l^* , corespunde unei împrăștieri eficiente sau unei puteri fonice mai mari. Lungimea parcursul liber mediu este dată de relația:

$$l^* = \rho\sigma \quad (4.1)$$

unde ρ - este densitatea de împrăștiere, iar σ - este secțiunea transversală de transport [141].

Pentru a caracteriza puterea fonică a probelor, parcursul liber mediu de transport a fotonilor este dedus din măsurătorile retro-împrăștierii coerente (CBS) [142]. CBS se referă la creșterea intensității reflectate de la un eșantion cu împrăștiere multiplă și dezordonată, exact în direcția retro - împrăștierii.

Măsurările CBS au fost realizate cu laserul He:Ne ($\lambda = 633 \text{ nm}$) ca sursă de lumină. Dependența unghiulară a retro - împrăștierii măsurată pentru probele de Al_2O_3 cu morfologia ilustrată în Figura 3.1 este prezentată în Figura 3.20.

Lățimea la jumătatea maximului W a conului CBS este determinată de parcursul liber l^* . Pentru o probă non-absorbantă și semi-infinită, această relație [124, 141,142] este:

$$l^* = 0,7\lambda(1-R)/2\pi W \quad (4.2)$$

în care R este reflexia internă medie în raport cu unghiul și polarizarea la granița probei.

Valoarea măsurată W crește de la 3 *mrad* până la 6 *mrad* atunci când se compară probele cu morfologia prezentată în Figura 3.1(a) și 3.1(b). Lungimea parcursul liber mediu scade de la 9,4 μm la 4,7 μm . Reieșind din faptul că porozitatea acestor probe este aproape aceeași (în jur de 10 %), se poate concluziona că scăderea lungimii parcursul liber mediu se datorează creșterii mărimii caracteristice a nanostructurii de la 25 nm la 50 nm.

Creșterea în continuare a mărimii caracteristice a nanostructurii de la 50 nm (Figura 3.1(b)) la 300 nm (Figura 3.1(c)) duce la creșterea valorii W de la 6 *mrad* la 13 *mrad*. Cu toate acestea, valoarea calculată a lungimii parcursul liber mediu scade doar de la 4,7 μm până la 3,8 μm . Acest lucru se datorează reducerii indicelui de refracție efectiv, care este indusă de creșterea gradului de porozitate. Scăderea indicelui de refracție efectiv conduce la scăderea reflexiei de la 60 % la 30 %.

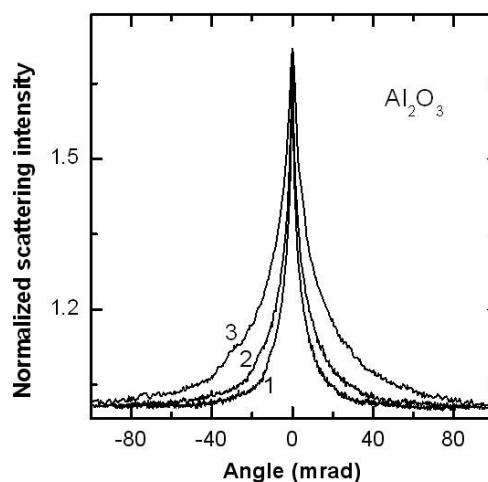


Fig. 3.20. Dependența unghiulară a retro-împrăștierii măsurată pentru probele de Al_2O_3 cu morfologia ilustrată în Figura 3.1 (a) – (curba 1), 3.1 (b) – (curba 2) și 3.1 (c) – (curba 3) [124].

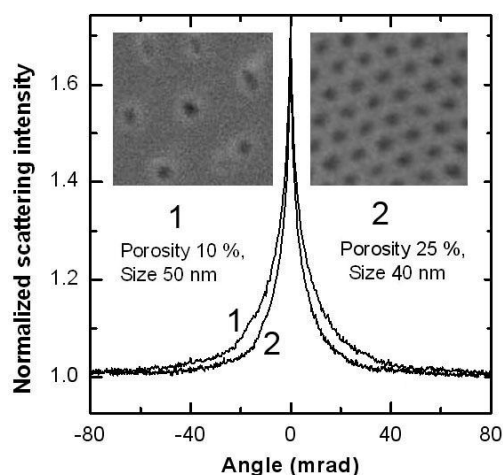


Fig. 3.21. Dependența unghiulară a retro-împrăștierii măsurată pentru probele de Al_2O_3 cu morfologia prezentată în imaginea inserată. Dimensiunile imaginilor 1 și 2 sunt 500×500 nm și 400×400 nm, respectiv [124].

Pentru a verifica influența porozității asupra lungimii parcursului liber mediu au fost pregătite probe cu aproape același diametru al porilor, dar cu porozitate diferită. S-a determinat că anodizarea foliei de Al în 5 ml H_2SO_4 dizolvat în 100 ml de apă la tensiunea aplicată de 40 V are ca rezultat formarea porilor cu diametrul de aproximativ 40 nm (imaginea 2 din Figura 3.21), care este aproape de diametrul porilor obținuți din anodizarea foliei de Al în soluții de 2 g de acid oxalic și 100 ml apă, la tensiune de 100 V (imaginea 1 din Figura 3.21). Cu toate acestea, porozitatea probei din imaginea 2 este de aproximativ 25 % față de 10 % cât este porozitate probei din imaginea 1 (Figura 3.21). Valoarea măsurată W scade de la 6 mrad la 4 mrad atunci când se compară probele cu morfologia ilustrată în imaginea 1 și 2 (Figura 3.21), respectiv. Cu

toate acestea, creșterea lungimii parcursului liber mediu este mai semnificativă (de la 4,7 μm la 8,8 μm) ca urmare a scăderii indicelui de refracție efectiv, care este cauzată de creșterea porozității, și scăderea reflexiei de la 60 % până la 50 % [124].

S-a determinat că tratarea termică a masivului de Al_2O_3 la temperatura de 700 $^\circ\text{C}$, duce la creșterea puterii fotonice (descreșterea lungimii parcursului liber mediu), în timp ce creșterea în continuare a temperaturii tratamentului termic duce la scăderea puterii fotonice. Acest comportament al puterii fotonice la tratarea termică se datorează parțial transformărilor de fază induse de tratament termic, în parte, datorită schimbării morfologiei probelor (la temperaturi ridicate a tratamentului termic).

3.4.2. Spectrele de emisie la excitare cu impulsuri laser a masivelor poroase de Al_2O_3 dopate cu pământuri rare și metale de tranziție

Controlul structurii materialului și a morfologiei la scara nanometrică este de o importanță majoră pentru dirijarea proprietăților macroscopice, cum ar fi spectrul de emisie și eficiența luminescentă în materiale luminescente noi. Acest aspect devine deosebit de important în legătură cu interesul în creștere față de elaborarea de noi laseri aleatori [96-98, 143-145]. Laserele aleatorii solide elaborate până în prezent se bazează în principal pe pulberi cristaline [146-148] cu emisia stimulată ce provine din efectele de recombinare din apropierea benzii interzise (împrăștierea exciton–exciton sau plasma electron–gol), ca și în cazul laserelor pe baza materialului ZnO [149-151], sau de la tranzițiile electronice determinate de neodimul din pulberii de cristal a corpului laser, neodimul servind ca dopant [152, 153]. Lasere aleatorii au fost realizate de asemenea în numeroase sisteme de materiale, de exemplu, polimer $-\pi$ conjugat [154, 155], pelicule organice dopate cu coloranți [156] și chiar țesuturile biologice [157].

Un laser aleatoriu constă din două componente majore: un mediu activ laser care amplifică lumina prin emisie stimulată și un mediu de împrăștiere în care efectele de împrăștiere recurentă și efectele de interferență duc la formarea cavităților cu lasere aleatorii [157]. Cele mai multe dintre laserele aleatorii elaborate până în prezent nu sunt compatibile pentru integrarea cu alte funcții optice sau electronice. Materiale nanocompozite obținute în bază de semiconductori poroși și masive dielectrice sunt mai de perspectivă în acest sens. Elaborarea materialelor cu proprietăți de împrăștiere controlabilă a luminii este un domeniu de cercetare în curs de expansiune. O abordare accesibilă și eficientă din punct de vedere economic în scopul obținerii obiectelor la scară nanometrică este oferită de procesele electrochimice. Procesele chimice și electrofizice ce apar în timpul anodizării cristalelor III-V în soluții apoase și neapoase au fost

investigate de mai muți autori [158, 159]. În afară de porii distribuiți aleatoriu, distribuția spațială periodică a porilor poate fi realizată prin anodizarea substraturilor semiconductoare, aceasta fiind reglementată de fenomenele de auto-organizare, adică fără a folosi mijloace litografice. A fost demonstrată creșterea cristalelor poroase 2D fără procedee litografice cât și posibilitatea de fabricare a structurilor fotonice 3D, în baza intersectării porilor orientați cristalografic [158, 159]. S-a demonstrat că introducerea unui anumit grad de ordonare într-un mediu aleatoriu activ poate reduce pragul de emisie a laserului aleatoriu.

Cât privește introducerea și îmbunătățirea proprietăților optice, primul pas ar fi doparea semiconductoarelor și masivelor dielectrice cu pământuri rare (RE) și metale de tranziție (TM), precum și a materialelor compozite obținute în baza acestora. O altă modalitate constă în utilizarea proprietăților materialelor intrinseci, cum ar fi împrăștierea exciton–exciton sau efectele plasmei electron-gol.

Scopul studiului este de a prezenta metodele de preparare a materialelor nanocompozite luminescente cu accent pe mediile cu laser aleatoriu pe baza de semiconductori poroși și masive dielectrice.

Materialele nanocompozite obținute sunt caracterizate prin luminiscentă înaltă provenită de la tranzițiile din învelișurile electronice în ionii încorporați în diferite nanofaze ale RE și TM. De notat că intensitatea luminiscentei din probe dopate cu Cr^{3+} și ioni de Ti^{3+} este de cel puțin cu un ordin de mărime mai mare în comparație cu cea de la probele dopate cu Er sau Eu.

Această observație indică asupra unei încorporări și activări mai eficiente a ionilor de Cr și Ti în fazele oxidului obținut.

Cele două linii înguste la 690 nm și 697 nm, observate în curbă 1 din Figura 3.22 sunt așa-numitele linii R [160], după cum s-a menționat mai sus. Spectrul PL al masivelor de Al_2O_3 dopate cu Cr și calcinate la 1100 °C (curba 1 din Figura 3.22) este total dominat de cele două R – linii înguste, în timp ce spectrul masivelor dopate cu Ti (curba 2 din Figura 3.22) prezintă o bandă largă, cu maxim în jurul valorii de 720 nm [160].

Spectrele de emisie de la materialele nanocompozite obținute în condiții tehnologice specifice sunt puternic dependente de densitatea de excitație a laserului cu impulsuri de nanosecunde. În Figura 3.23 (a) și Figura 3.23 (b) sunt prezentate emisiile spectrale ale masivelor de Al_2O_3 dopate din soluții apoase de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cu concentrații de 1 g / 5 ml și calcinate la 800 °C și 1100 °C, timp de 30 minute. Spectrul este practic independent de densitatea puterii de excitație, doar intensitatea emisiilor crește cu mărirea densității puterii de excitație, acest fapt este caracteristic emisiilor spontane [161].

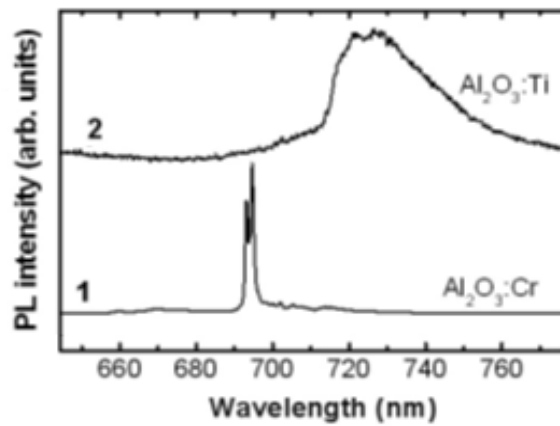


Fig. 3.22. Spectrele PL ale masivelor poroase de Al_2O_3 dopate cu ioni de Cr^{3+} sau Ti^{3+} [161].

Spectrele masivelor de Al_2O_3 dopate cu Cr și tratate termic la $800\text{ }^\circ\text{C}$ prezintă o emisie spontană, în timp ce o redistribuire puternică a intensității emisiilor în favoarea liniei de $694,6\text{ nm}$ (Figura 3.23 (a)) și îngustarea acestuia are loc la densități mari a puterii de excitație în probele tratate termic la $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 3.23 (b)) [161].

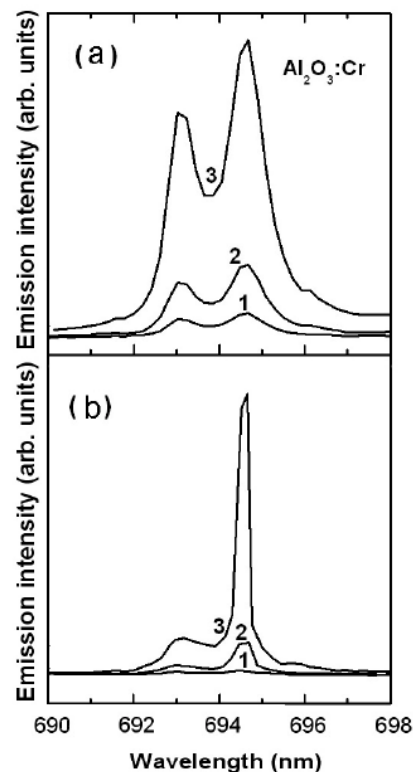


Fig. 3.23. Spectrele de emisie pentru masivele poroase de Al_2O_3 dopate cu Cr și calcinate la $800\text{ }^\circ\text{C}$ (a) și $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (b) măsurate la excitarea cu impulsuri laser de nanosecunde cu lungimea de undă de 532 nm și densitatea puterii de excitație de 3 mJ/cm^2 (curba 1); 13 mJ/cm^2 (curba 2); și 50 mJ/cm^2 (curba 3) [161].

În spectrele de emisie a masivelor poroase de Al_2O_3 dopate cu Eu și tratate termic la $800\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 3.24 (a)) apare o linie îngustă de emisie la 617 nm pe fonul emisie spontane la densități mari a puterii de excitație [161].

Mai multe linii înguste de emisie, care variază de la un impuls de excitație la altul, apar la densități mari ale puterii de excitație, în spectrul de emisie a masivelor poroase de Al_2O_3 dopate cu Ti și tratate termic la $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 3.24 (b)). Aceste linii de emisie sunt suprapuse pe banda emisie spontane și sunt caracteristice pentru lasere aleatorii.

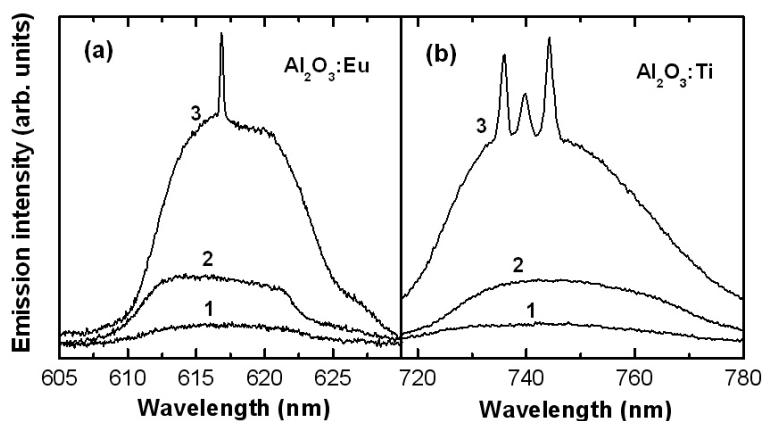


Fig. 3.24. Spectrele de emisie ale masivelor de Al_2O_3 dopate cu Eu și Ti și tratate termic la $800\text{ }^\circ\text{C}$ (a) și $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (b), măsurate la excitație cu impulsuri laser cu lungimea de undă de 532 nm și densitatea de putere de 3 mJ/cm^2 (curba 1); 9 mJ/cm^2 (curba 2); și 30 mJ/cm^2 (curba 3) [161].

Apariția unor linii de emisie înguste în spectrele masivelor poroase de Al_2O_3 dopate cu Eu are loc numai la tratarea termică de până la $900\text{ }^\circ\text{C}$, acestea nefiind observate în probele tratate termic la temperaturi mai ridicate. Din contra, linii înguste în spectrele de emisie a masivelor de Al_2O_3 dopate cu Cr apar doar la temperaturi de tratare termică mai mari de $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Aceasta se explică prin faptul că ionii Eu sunt mai bine activați în faza γ și δ - Al_2O_3 , în timp ce ionii Cr sunt activați în mod eficient în faza α [160, 161].

Fiecare dintre materialele compozite cercetate, au avantaje și dezavantaje specifice din punct de vedere a contribuției la efectul de laser aleatoriu. Eficiența cu care se încorporează ionii de pământuri rare în matricele de Al_2O_3 este scăzută datorită razelor lor mari, în contrast cu ioni de Cr^{3+} . Din acest punct de vedere, cea mai bună alegere este doparea cu ioni de Ti^{3+} , pentru cazul masivelor poroase de Al_2O_3 poroase tratate termic la temperaturi ridicate. Pornind de la ideea că Ti:safir este un mediu laser de patru nivele, iar rază ionică pentru Ti^{3+} este mai mică decât cea a ionilor de pământuri rare, acest fapt asigură o încorporare ușoară în masivul gazdă [161].

3.5. Modificarea dirijată a stărilor de suprafață în nanomatrice din InP

În continuare sunt prezentate rezultatele cercetării membranelor poroase de n-InP cu structură de pori hexagonală. Probele au fost obținute prin anodizare electrochimică a plachetelor semiconductoare de n-InP dopat cu sulf în soluție de HCl și H₂O. S-au folosit plachete cu orientare diferită, precum și cu diferite concentrații. Membranele obținute au fost apoi cercetate cu ajutorul spectroscopiei THz din domeniul timpului (TDS), și spectroscopiei de fotoelectroni cu raze X (XPS). După fotoexcitarea cu lungimea de undă a radiației de 800 nm a fost observată o creștere quasi ireversibilă a conductivității la întuneric. După câteva ore conductivitatea revine la starea sa inițială. Calculul densității electronice pentru diferite energii de fixare a nivelului Fermi la suprafață sugerează că fotoexcitarea poate reduce densitatea stărilor de suprafață [162].

În multe aplicații optoelectronice, controlul precis al proprietăților de suprafață a nanomaterialelor este vital pentru buna funcționare și folosire a acestora, iar pentru semiconductorii nanoporoși aceasta este în particular adevărat [163-165]. Spectroscopia TDS permite investigarea proprietăților de transport electronic în regim non-contact în materialele semiconductoare, fără a fi necesar de fabricat contacte suplimentare. Metoda dată permite ca fotoconductibilitatea să fie determinată în diapazonul picosecundelor. Anterior, a fost examinată starea de echilibru și fotoconductibilitate pentru materialele nanoporoase de InP la frecvența terahertz [163, 164, 166]. S-a constatat că fotoconductibilitatea la temperaturi joase are comportamentul gazului electronilor liberi (modelul Drude), pe când la temperatura camerei, conductibilitatea de echilibru nu poate fi modelată utilizând doar modelul Drude [163].

Investigațiile au relevat faptul că fotoexcitarea structurilor nanoporoase hexagonale de InP duce la creșterea quasi-permanentă a conductibilității materialului. După ce fascicolul de fotoexcitare este blocat conductibilitatea rămâne înaltă pentru o perioadă de timp mult mai mare de o oră. Spectroscopia TDS a fost utilizată pentru măsurarea transmisiei membranelor poroase de InP obținute de pe plachete cu orientare cristalografică diferită și cu diferită densitate a sarcinilor de dopare.

Pentru a studia dependența proprietăților optoelectrice de orientarea cristalografică și concentrația purtătorilor de sarcină au fost utilizate plachete cu orientare cristalografică diferită și anume InP (100) și InP (111) și cu concentrația diferită. Toate aceste detalii sunt sistematizate în Tabelul 3.3 [162].

Pentru probele de InP corodarea s-a efectuat în regim potențiostatic în soluție de H₂O și HCl (concentrația de 38 %) în proporție 1:0,13 pentru probele cu concentrația purtătorilor de

sarcina de $1,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ cu orientarea (111) și $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ cu orientarea (100), la o tensiune de 15V curent continuu, timp de 1,5 min.

Tabelul 3.3. Datele tehnice ale plachetelor de InP și parametrii la corodarea electrochimică în HCl

InP, n-tip				
Nr.	#1	#2	#3	#4
Concentrația, cm^{-3}	$1,2 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{17}$	$9 \cdot 10^{18}$	$9 \cdot 10^{18}$
Orientarea cristalografică	(111)	(100)	(111)	(100)
Diametrul porilor, nm	200	200	90	90
Grosimea pereților, nm	125	125	50	50
Tensiunea de anodizare, V	15	15	5	5
Durata anodizării, min	1,5	1,5	0,5	0,5
Grosimea membranei, μm	50	50	50	50

Corodarea electrochimică a probelor de InP cu concentrația purtătorilor de sarcină de $9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ și cu orientarea (100) și (111) s-a efectuat de asemenea în regim potențiostatic în soluție de H_2O și HCl (concentrația de 38 %) în proporție 1:0,13 doar că la o tensiune de 5 V curent continuu și pe o durată de 0,5 min [162, 163].

Pentru toate cazurile corodarea a fost efectuată la temperatura $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ într-o celulă electrochimică dublă. Electrolitul a fost pompat în celulă în mod continuu pentru a asigura concentrația neschimbată a electrolitului la interfață cu proba. A fost folosită configurația de 4 electrozi [160].

În urma procedeele descrise mai sus s-au obținut membrane poroase de InP cu pori ordonați hexagonal. În cazul mostrelor cu concentrația de 10^{17} cm^{-3} diametrul intern al porilor este de $\sim 200 \text{ nm}$ pe când pereții au o grosime de $\sim 125 \text{ nm}$. Pentru cele cu concentrația de $9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ diametrul intern al porilor este de $\sim 90 \text{ nm}$, iar grosimea pereților este de $\sim 50 \text{ nm}$. Toate membranele nanoporoase astfel obținute aveau o grosime de $50 \mu\text{m}$ [162, 163]. Rezultatele anodizării electrochimice pentru probele descrise în Tabelul 3.3 sunt prezentate în Figura 3.25 (a,b).

În Figura 3.25 (a) este prezentată imaginea SEM a membranelor nanoporoase de InP obținute de pe plachete cu nivele diferite de dopare. Figura 3.25 (b) prezintă spectrul XPS. Cele două picuri mai mici la valoarea de 129,0 eV și 129,8 eV corespund tranzițiilor P $2p_{3/2}$ și $2p_{1/2}$ și

au valori comparabile atât pentru membrane cât și pentru materialul inițial de InP. Picul de la valoarea de 133,7 eV este mai pronunțat pentru mostrele poroase și provine de la stratul de oxid de la suprafața membranelor. Analiza cantitativă a intensității relative a picurilor sugerează prezența stratului ne-stoichiometric de InP_xO_y atât pentru membranele poroase cât și pentru placheta inițială.

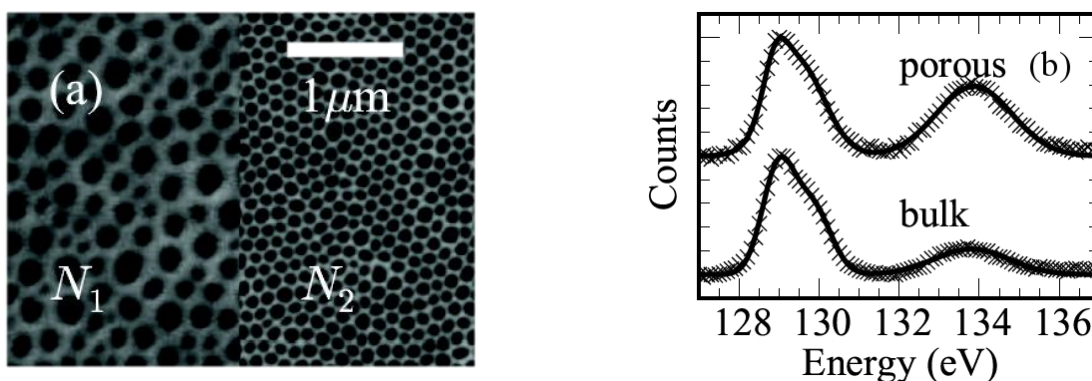


Fig. 3.25 (a) Imaginea SEM a membranelor poroase de n-InP cu orientarea cristalografică (111) și concentrația de dopare $N_1=1,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $N_2=9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. (b) Spectrul XPS pentru InP în materialul inițial și membrana poroasă [163].

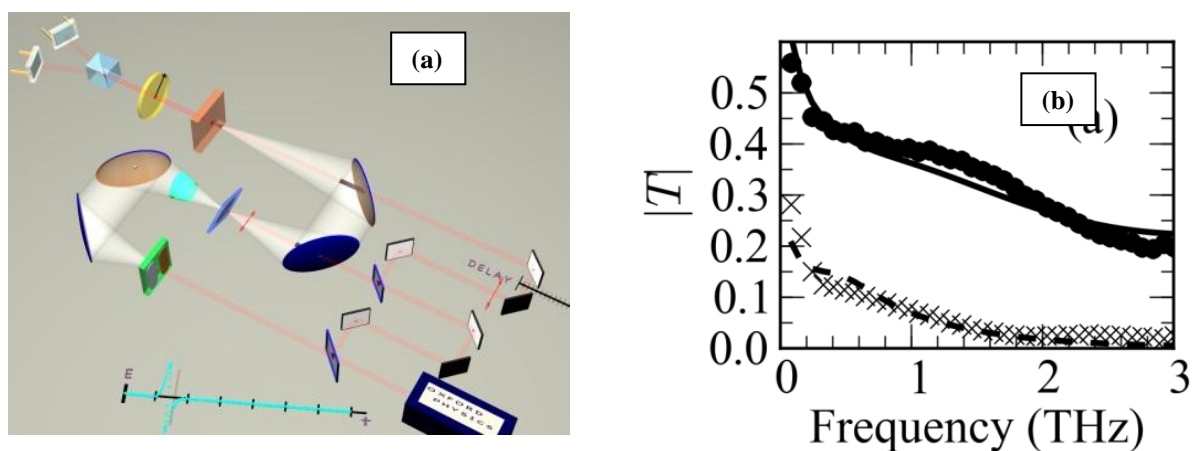


Fig. 3.26. (a) Prezentarea generală a instalației TDS utilizată. (b) Spectrul dependenței transmisiei de frecvență [163].

Pentru o ulterioară investigație a transportului electronic, am măsurat transmisia T în domeniul spectrului infraroșu îndepărtat folosind spectroscopia TDS pentru regiunea THz [167]. Membranele poroase au fost montate perpendicular față de spotul incident, pe discuri metalice cu o diafragma de 6mm în centru, iar măsurările au avut loc în vid (0,5 mbar) sau aer. Electronii și golurile au fost injectați optic folosind o porțiune din fasciculul unui laser Ti:safir (cu lungimea de undă de 800nm). Dependența de frecvență a transmisiei $|T|$ înainte de iluminare

este prezentată în Figura 3.26 (b) pentru proba înalt dopată. Se observă o scădere uniformă a transmisiei absolute odată cu mărirea frecvenței.

Acest fapt este cauzat de creșterea coeficientului de absorbție. Funcția dielectrică a mediului de bază ε_h a fost calculată din funcția dielectrică Drude-Lorentz, ce include în sine răspunsul rețelei și plasmei, care mai apoi este parametrizată prin densitatea electronilor liberi n și timpul de împrăștiere a impulsului τ . Funcția dielectrică ε^* a mediului efectiv [168] poate fi determinată din relația (4.3)

$$\varepsilon^* = \varepsilon_h + f(\varepsilon_p - \varepsilon_h) \frac{2\varepsilon^*}{\varepsilon^* + \varepsilon_p} \quad (4.3)$$

unde se fac următoarele presupuneri: porii se consideră a fi cilindri infinit de lungi cu constanta dielectrică relativă de $\varepsilon_p = 1$ iar f este factorul de umplere. Factorul $2\varepsilon^*/(\varepsilon^* + \varepsilon_p)$ este raportul dintre câmpul electric radial în interiorul și în exteriorul porilor. Relația (4.3) dă o ecuație pătratică pentru ε^* care poate fi ușor rezolvată. Această expresie este valabilă pentru o serie de pori aliniați și diferă pentru cea cu cilindri orientați la întâmplare. Deoarece probele nu se încadrează în limita peliculelor subțiri sau groase, indicele complex de refracție nu poate fi calculat analitic din transmisia complexă T , obținută pe cale experimentală [163].

Transmisia spectrală în domeniul frecvențelor THz a fost modelată utilizând o aproximare a mediului efectiv introdusă de Polder și van Santen [163, 168]. A fost dedusă o expresie pentru funcția dielectrică axială a unei matrice cu pori infinit de lungi ce a fost inclusă în matricea semiconductoare. Modelul Drude al plasmei electronilor liberi a fost utilizat pentru a determina conductibilitatea complexă a materialului de bază, diminuând densitatea electronilor liberi n și timpul de împrăștiere a impulsului. Atât materialele cu dopare înaltă cât și cele cu dopare joasă au prezentat o valoare a densității electronice cu mult mai mică decât placheta inițială. Aceasta indică asupra faptului că, sărăcirea suprafeței prin corodarea acesteia reduce densitatea electronilor liberi n .

După fotoexcitarea cu un impuls de lumină infraroșie cu durată < 50 fs în jurul lungimii de undă de 800 nm, s-a observat o descreștere quasi-irreversibilă a transmisiei pentru membranele nanoporoase, după cum este prezentat în Figura 3.27. După încetarea fotoexcitării, valoarea transmisiei a continuat să fie mică, sugerând faptul că conductibilitatea materialului rămâne ridicată. Modelând transmisia s-a constatat că densitatea purtătorilor în membranele nanoporoase crește până la valoarea de dopare timp de 100 s după încetarea fotoexcitării. Calculele realizate utilizând ecuația Poisson permit de a explica rezultatele experimentale prin reducerea energiei de fixare a nivelului Fermi la suprafață în rezultatul reducerii densității stărilor de suprafață.

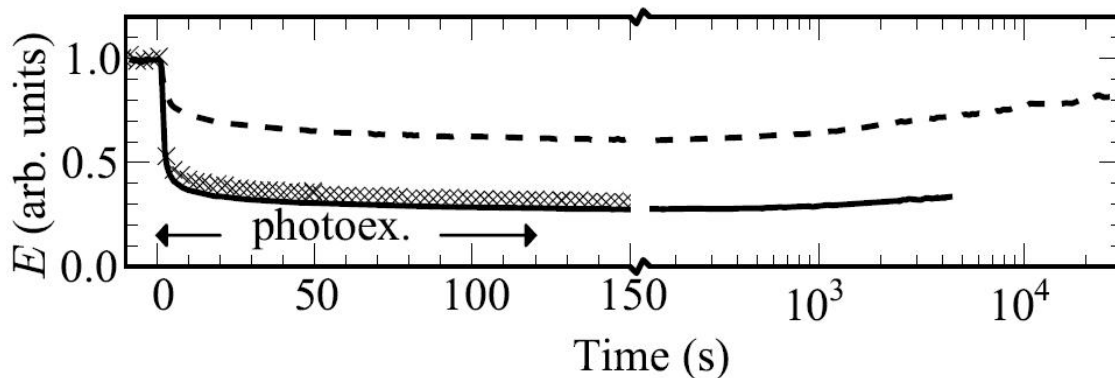


Fig. 3.27. Dependența câmpului electric de timp după fotoexcitare [163].

În Figura 3.27 linia continuă corespunde cazului când membrana a fost ținută în vid, iar linia întreruptă corespunde cazului în care membrana a fost ținută în aer. Săgețile indică perioada de fotoexcitare.

3.6. Concluzii la capitolul 3

1. În rezultatul efectuării studiilor a fost investigat procesul de formare a tuburilor de oxid de aluminiu în soluții apoase de $(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ și (H_3PO_4) . S-a observat ca procesul de formare a tuburilor depinde în mare măsură de componența electrolitului (pH) și potențialul aplicat. Prin combinarea reușită a acestor factori s-au obținut membrane formate din tuburi de Al_2O_3 aranjate compact. Grosimea membranelor de Al_2O_3 este direct proporțională cu timpul de oxidare anodică.
2. Prin aplicarea unui tratament termic membranelor nanotubulare de oxid de aluminiu se pot obține membrane cu diferite faze de cristalizare. Acest fapt poate fi pe larg utilizat în cazul rezonatorilor optici.
3. Caracterizarea fotoluminescenței membranelor preparate de InP au demonstrat păstrarea de către materialul poros a calităților cristaline după tratamentul electrochimic, pasivarea efectivă a suprafeței poroase și captarea luminii în interiorul rețelei poroase. Expunerea suprafeței interne a masivului la contact cu hidrogenul duce la pasivarea ulterioară a suprafeței poroase.
4. Rezultatele studiului luminescenței masivelor poroase de Al_2O_3 dopate cu pământuri rare și metale de tranziție demonstrează posibilitatea de dezvoltare a materialelor

fosforescente cu proprietăți de emisie și împrăștiere controlată a luminii pe baza de masive poroase de Al_2O_3 dopate cu elemente ale pământurilor rare și metale de tranziție. Tratatamentul termic aplicat pentru activarea impurităților impregnate în masivele poroase de Al_2O_3 din soluții ce conțin pământuri rare sau metale de tranziție duc la diverse transformări cristalografice. Ionii de Eu sunt activați mai eficient în faza γ și δ – Al_2O_3 , care sunt formate la temperaturi de calcinare de 700-900 °C, în timp ce ionii de Cr se dovedesc a fi activați în mod eficient în faza α - Al_2O_3 formată la temperaturi de calcinare de peste 1000 °C.

5. Materialele nanocompozite obținute posedă proprietăți puternice de împrăștiere a luminii. Aceste medii au o mare perspectivă ca medii laser aleatorii. La proiectate mediilor laser aleatoriu trebuie să fie luate în considerare avantajele și dezavantajele specifice ale compozitelor cum ar fi: eficiența de activare a impurităților dopante, energia sistemului laser, ș.a. Masivele poroase de Al_2O_3 dopate cu ioni de Ti^{3+} s-au dovedit a fi cele mai bune dintre materialele cercetate.
6. În rezultatul studiului modificării 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. Procedul de modificare quasi-fotoindusă a conductibilității poate fi extrem de efectiv în procesarea materialelor deoarece este o metodă curată, uscată, permite de a selecta suprafața cercetată și de a modifica quasi – permanent conductibilitatea.
7. Rezultatele obținute sunt de asemenea importante din punct de vedere al demonstrării inexactității presupunerii făcute anterior, și anume, că proprietățile materialului nu sunt modificate prin fotoexcitare la utilizarea spectroscopiei ultra rapide. Astfel, noi am prezentat un caz în care această presupunere nu este valabilă.

4. MORFOLOGIA, STRUCTURA CRISTALOGRAFICĂ, PROPRIETĂȚILE OPTICE ȘI FOTOELECTRICE ALE NANOTUBURILOR DE TiO₂

4.1. Morfologia masivelor nanotubulare de TiO₂ în funcție de condițiile tehnologice de preparare

Procesul de auto-ordonare este un proces complex ce depinde de mulți factori ca: concentrația soluției, temperatura, valoarea pH, potențialul aplicat ș.a. Procesul de oxidare anodică a titanului (Ti) în diferiți electroliți a fost studiat mai mulți ani, o cauză fiind și posibilitatea de a obține dioxid de titan (TiO₂) nanostructurat.

După cum am menționat și în primul capitol diferite forme de nanostructurare a TiO₂ sunt utilizate pentru aplicații în așa domenii ca fotocataliză, senzori, fotoelectroliză, fotovoltaică, baterii litiu-ion sau aplicații biomedicale. Un factor cheie în multe din aceste aplicații este legat de posibilitatea de a obține materiale nanostructurate cu structuri 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. Metodele de obținere a nanotuburilor sunt de asemenea foarte numeroase [52]. Totuși, dintre toate aceste metode, noi ne-am oprit la metoda de anodizare electrochimică a titanului care este un proces relativ simplu și eficient din punct de vedere al costurilor de creștere a masivelor nanotubulare de TiO₂ cu un grad mare de ordonare [169]. Cu toate că câteodată se folosesc ionii de clor, în marea majoritate a metodelor tehnologice se folosesc electroliți ce conțin ioni de fluor.

Diametrul nanotuburilor se mărește monoton de la 3 nm la până la 10 nm cu creșterea tensiunii de la 5 V până la 30 V, în timp ce durata tratamentului rămâne fixată la valoarea de 30 minute. În același timp, lungimea nanotuburilor crește de la 70 nm până la 400 nm. Parametrii geometrici ai structurilor obținute sunt de asemenea controlați prin durata de anodizare. Creșterea duratei de anodizare de la 3 min până la 30 min, iar tensiunea fiind ținută constant la 10 V are ca rezultat creșterea diametrului nanotuburilor de la 30 nm până la 60 nm și lungimea de la 70 nm până la 200 nm.

În toate experiențele de obținere a masivelor nanotubulare de TiO₂ folia de Ti a fost pregătită în conformitate cu următorul procedeu: folia de Ti (Sigma Aldrich cu puritatea de 99,7 % și 0,25 mm grosime, 1,5x1,5 cm²) înainte de a fi supusă experiențelor electrochimice a fost degresată prin spălare în acetonă în baie de ultrasunet, apoi spălată în apă deionizată și uscată în flux de azot. Distanța între contra electrod și electrodul de lucru a fost de 1 cm. În experiențe s-a folosit electrodul de Pt drept contra electrod.

Astfel, utilizând electroliți ce conțin un amestec de HF și apă a fost posibilă formarea nanotuburilor de TiO_2 cu diametrul de până la 100 nm și cu lungimea ce nu depășește valoarea de 4 μm . În Figura 4.1 este prezentată imaginea SEM a masivelor nanotubulare de TiO_2 obținute în amestec de soluții de NaOH (4g), H_2O (100 ml), H_3PO_4 (10 ml), HF (0,8 ml). Pentru anodizare, s-a aplicat un potențial de 25 V pentru o durată de 2 ore.

Utilizând electroliți organici este posibil de a obține nanotuburi de TiO_2 cu lungimea de 10 μm , în doar 1 oră de oxidare anodică. Oxidarea anodică îndelungată permite obținerea membranelor, grosimea cărora depășește 100 μm .

Posibilitatea de a obține nanotuburi de dioxid de titan prin auto-organizare a fost cercetată în soluții ce conțin în adaos diferiți acizi în etilenglicol. Unul dintre cei mai importanți parametri ce influențează morfologia și dimensiunile structurii tubulare este compoziția electrolitului și potențialul aplicat.

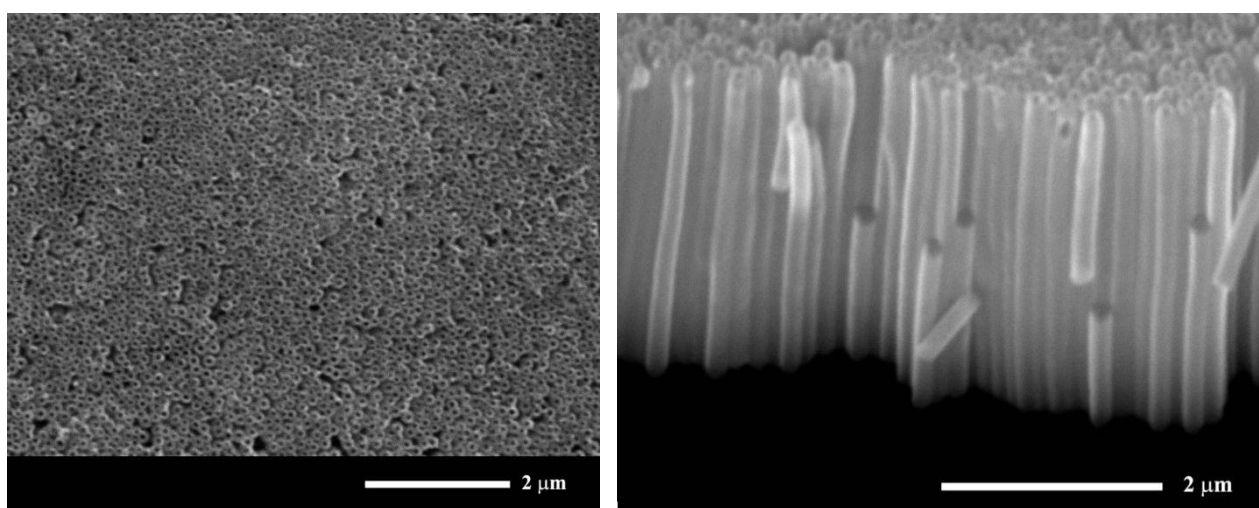


Fig. 4.1. Imaginea SEM a masivelor nanotubulare de TiO_2 obținute în soluție apoasă de electrolit.

În experiențe s-a utilizat acid fluorhidric (HF) de 40 % și etilenglicol cu grad de puritate chimic pur. Experiențele s-au efectuat la temperatura camerei.

Proba a fost prinsă în celula electrochimică. Drept electrolit a fost utilizat amestecul din Etilenglicol (110 ml), HF (0,9 ml) și H_3PO_4 (13 ml). De la sursa de tensiune s-a aplicat un potențial în creștere cu rata de 1 V/s după care a fost aplicat un potențial de 120 V pentru diferite perioade de timp. Aplicarea acestui potențial în creștere permite formarea germenilor în jurul cărora are loc ulterior procesul de formare a tuburilor [170].

În cazul electroliților organici, cedarea oxigenului e mult mai dificilă decât în cazul electroliților bazați pe apă, iar tendința de a forma oxizi e mult mai redusă. Procesul de oxido-

reducere datorită schimbului ionic este accelerat în prezența apei, de grosimea mică și calitatea proastă a stratului de barieră creat. Incorporarea componentilor organici din electroliți în pelicula de oxid duce la micșorarea permitivității relative a stratului și astfel contribuie la mărirea potențialului său de străpungere [165]. Potențialul înalt de străpungere a oxidului în electroliții anhidri permite un diapazon mai mare a potențialelor de oxidare anodică, în care se pot obține membrane compuse din nanotuburi.

Parametrii ce influențează procesul de formare a membranei din nanotuburi de TiO_2 au fost analizați în urma mai multor investigații comparative. Pentru început, au fost efectuate o serie de experiențe la tensiunea de 100 V, în soluții cu diferit grad de concentrație variind între 0,05 M și 0,3 M. Din Figura 4.2 (a) se vede, că la concentrații mici de circa 0,05 M HF are loc procesul de formare a porilor, care sunt destul de dezordonați. Odată cu mărirea concentrației ionilor de F^- până la valoarea de 0,1 M, (Figura 4.2 (b)), se observă formarea unei rețele de tuburi bine definite și ordonate, în care marginea superioară a fiecărui tub este delimitată de tubul vecin. La concentrații de 0,3 M (Figura 4.3 (c)) se observă procesul de dizoluție a nivelului nanotuburilor la interfața soluție-oxid, aceasta fiind cauzată de concentrația ridicată a ionilor de fluor care duce la dizolvarea pereților tuburilor [170].

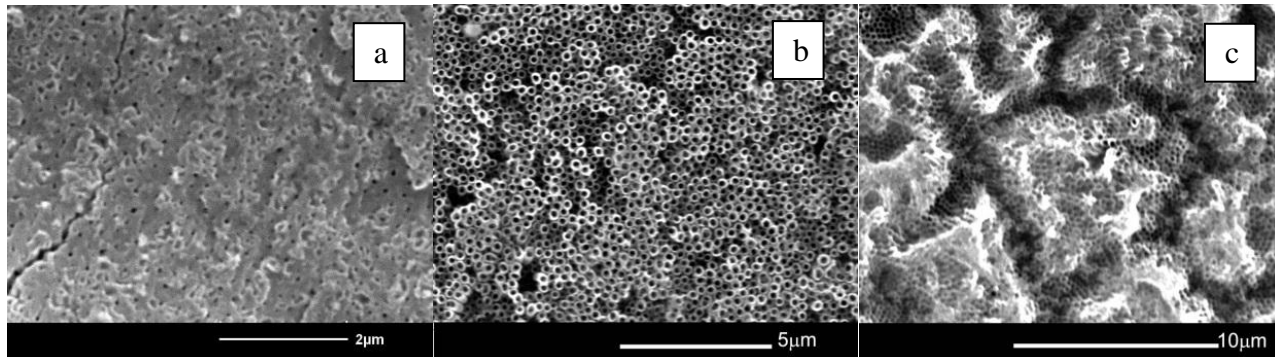


Fig. 4.2. Imaginea SEM a straturilor de TiO_2 provenite în urma oxidării anodice în electrolit de etilenglicol cu diferit nivel de concentrație a ionilor de F^- .
Concentrația de HF: (a) 0,05 M; (b) 0,1 M; (c) 0,3 M [170].

În toate experiențele realizate, pe lângă imaginile SEM obținute, a fost de asemenea efectuată analiza EDX a probelor. În toate cazurile se atestă prezența dioxidului de titan, precum și prezența impurităților de carbon și fluor, datorate electrolitului, în care are loc procesul de oxidare anodică (Figura 4.3), concentrația elementelor este prezentată în Tabelul 4.1.

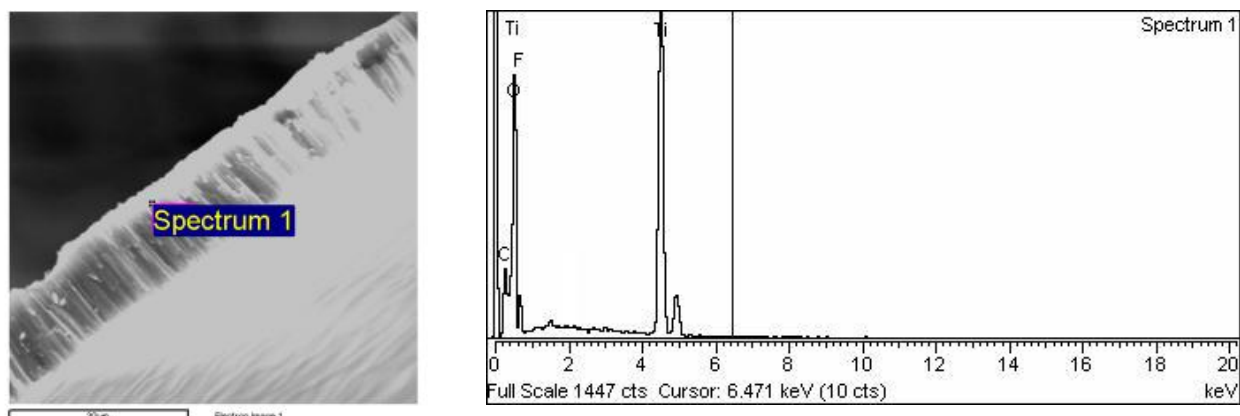


Fig. 4.3. Spectrul și concentrațiile elementelor pe probele de TiO_2 [170].

Tabelul 4.1. Concentrația elementelor în masivele nanotubulare de TiO_2 obținute în electroliți organici

Element	Weight%	Atomic%
C K	6,59	12,15
O K	36,55	51,68
F K	11,92	13,63
Ti K	44,94	22,54
Totals	100,00	100,00

În Figura 4.4 este prezentată imaginea SEM a părții superioare și inferioare a membranei din nanotuburi de TiO_2 . Dacă în cazul părții superioare nanotuburile sunt deschise (Figura 4.4 (a)), atunci în cazul părții inferioare (Figura 4.4 (b)) ele sunt închise.

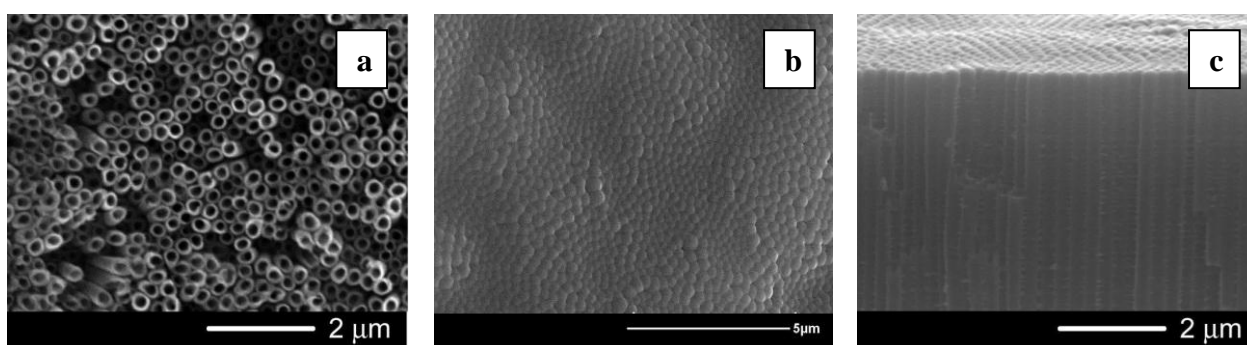


Fig. 4.4. Imaginea SEM a structuri din nanotuburi de TiO_2 , vedere de sus (a), vedere de jos (b), vedere în secțiune (c) [170].

Din cele expuse reiese, că factorii ce influențează procesul de formare și creștere a nanotuburilor de TiO_2 sunt: concentrația electrolitului, timpul de oxidare anodică, tensiunea la care are loc procesul de oxidare anodică. După cum a fost propus de Mor și alți cercetători procesul de formare a nanotuburilor de TiO_2 prin oxidarea anodică a plachetei de Ti are loc în mai multe etape: (1) formarea peliculei de oxid pe suprafața plachetei de Ti; (2) formarea

adânciturilor în pelicula de oxid format; (3) creșterea adânciturilor în pori; (4) oxidarea și dizolvarea părților metalice dintre pori în prezența câmpului electric; (5) formarea propriu zisă a nanotubului [126, 170]. Echipa condusă de Gong a sugerat, că formarea structurilor de nanotuburi în urma procesului de oxidare anodică este rezultat al procesului de migrare a ionilor de titan din regiunile dintre pori către suprafața de separare dintre oxid și soluție. La tensiuni ridicate de oxidare anodică câmpul electric este destul de înalt pentru a mobiliza ionii, iar migrarea acestora duce la formarea cavitațiilor între suprafețele dintre pori, ce rezultă, în final, cu formarea unei structuri de tuburi [171].

4.2. Formarea masivelor ordonate de nanotuburi TiO₂ cu diametrul intern dirijat prin schimbarea temperaturii electrolitului

Pentru a fabrica nanotuburi de TiO₂ cu diametrul interior variabil și densitatea de împachetare invariabilă a fost propusă tehnica de schimbare a temperaturii electrolitului. S-a determinat că anodizarea plachetei de Ti în electrolit ce conține etilen glicol și HF permite prepararea nanotuburilor cu diametrul interior controlabil în limitele de la 10 nm până peste 250 nm doar prin schimbarea temperaturii electrolitului de la -20 °C până la +50 °C [172].

Nanotuburi cu lungimea de circa 100 μm au fost obținute prin astfel de modalitate. Prin ajustarea tensiunii de anodizare și compoziției electrolitului se pot obține nanotuburi de TiO₂ cu diferit diametru intern și extern. Totuși, densitatea masivelor de nanotuburi de asemenea se schimbă în aceste procese. În continuare, va fi relatată metoda de obținere a nanotuburilor de TiO₂ cu un diametru extern și densitate de împachetare aproape constantă, în timp ce diametrul intern variază în limitele de la câteva zeci la câteva sute de nanometri doar prin schimbarea temperaturii electrolitului [172].

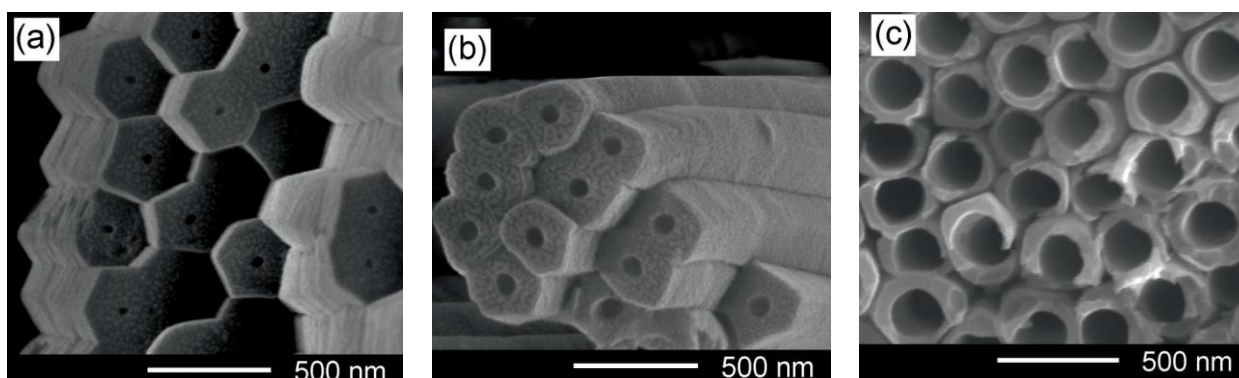


Fig. 4.5. Imaginea SEM a nanotuburilor de TiO₂ obținute prin anodizarea plachetei de Ti în electrolit cu temperatura de: -10 °C (a), 0 °C (b) și +30 °C (c) [172].

Procesul de anodizare în electrolit cu temperatura mai mică de 0°C contribuie la obținerea de masive nanotubulare de TiO₂ des împachetate, cu o formă hexagonală după cum este ilustrat în Figura 4.5 (a). Creșterea temperaturii electrolitului duce la o tendință de formare a nanotuburilor cu o secțiune circulară, după cum este prezentat în Figura 4.5 (b), și 4.5(c). Se poate observa că nanotuburile obținute la temperaturi joase posedă o structură stratificată cu plane de rupere perpendiculare pe axa nanotubului (Figura 4.5 (a)).

Este necesar de remarcat că diametrul intern al nanotubului crește monoton odată cu mărirea temperaturii electrolitului, în timp ce diametrul extern rămâne neschimbat în jurul valorii de 300 nm. Și mai mult, densitatea nanotuburilor practic nu depinde de temperatură, constituind aproximativ 20 nanotuburi pe micrometru pătrat. Dependența diametrului intern și extern de temperatura electrolitului este prezentată în Figura 4.6. Se poate vedea că dependența diametrului interior este liniară și se schimbă în limitele de la 10 nm la circa 250 nm, cu creșterea temperaturii electrolitului de la -20 °C la +50 °C. O dependență similară se observă și pentru alte concentrații ale electrolitului. Creșterea/ descreșterea concentrație de HF cu 20 % duce la creșterea/descreșterea diametrului interior al tubului cu aproape 30 % [172]. E de notat că, în general, porii sunt conici cu un diametru ce descrește de la suprafața de sus spre cea de jos, cu o pantă de circa 0,005 grade. Totuși, cu o așa pantă, pentru nanotuburi cu lungimea de 25 – 30 μm obținute în acest studiu, diferența dintre diametrul porilor la suprafața de sus și cea de jos este de circa 1nm, care este cu mult mai mică decât fluctuațiile în diametrul porilor indicate de bara de erori din Figura 4.6. Faptul că diametrul extern și densitatea nanotuburilor practic nu depind de temperatura electrolitului ne sugerează posibilitatea de a prepara nanotuburi de TiO₂ cu diametrul intern modulat doar prin schimbarea temperaturii electrolitului în procesul de anodizare [172].

Această constatare poate prezenta un avantaj în cazul elaborării cristalelor fotonice în baza masivelor nanotubulare de TiO₂. În Figura 4.7 sunt prezentate alte particularități ale preparării nanotuburilor de TiO₂ la temperatură joasă. O particularitate comună în procesele de preparare electrochimică a structurilor auto-organizate în baza plachetelor semiconductoare, sau nanotemplatelor dielectrice (Al₂O₃, TiO₂) obținute prin anodizarea plachetelor de Ti sau Al, este inițierea aleatoare a porilor la suprafață urmată de o auto-ordonare în adâncime ca rezultat al interacțiunii între porii sau structurile tubulare în creștere [165].

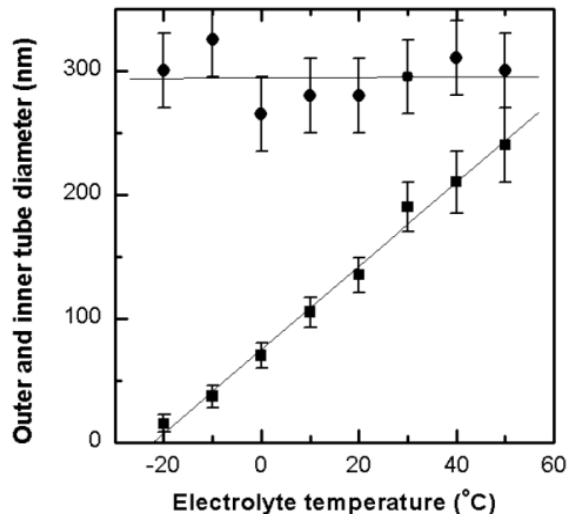


Fig. 4.6. Dependența diametrului intern (în carouri) și diametrului extern (în cercuri) a nanotuburilor de temperatura electrolitului.

Liniile sunt ajustate liniar la datele experimentale [172].

Ca rezultat al acestei proprietăți, un strat dezordonat de nucleație este obținut la suprafața probei, strat ce necesită o înlăturare ulterioară pentru a obține o structură regulată. Surprinzător, în conformitate cu imaginea prezentată în Figura 4.7, anodizarea plachetei de Ti la o temperatură sub 0 °C duce la formarea a unei structuri poroase auto-ordonate nemijlocit la suprafața probei. Fiecare por de la suprafața probei reprezintă de fapt un punct de inițiere pentru nanotubul de dioxid de titan ulterior obținut. La moment originea acestui proces de auto-ordonare pe suprafață nu este clară și sunt necesare modele teoretice pentru a elucidă apariția acestora.

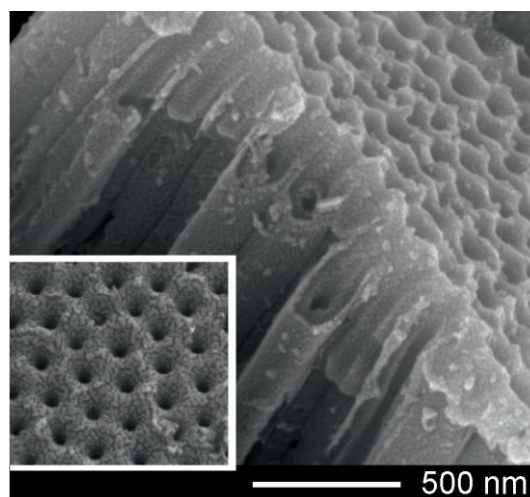


Fig. 4.7. Imaginea SEM a nanotuburilor de TiO₂ tratate termic la 500 °C timp de o oră. În insert se vede suprafața masivului nanotubular [173].

O altă particularitate este apariția structurilor cu pereți dubli în nanotuburile de TiO_2 obținute, care ies în evidență după un tratament termic la temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$, acestea au fost observate anterior de Albu [171]. Analiza imaginii prezentate în Figura 4.7 demonstrează că învelișul extern al nanotuburilor este genetic conectat cu stratul de nucleație de pe suprafață. Acest înveliș extern reprezintă de fapt o continuare a stratului de nucleație de la suprafață și joacă rolul de mantie pentru carcasa interioară a nanotubului.

4.3. Structura cristalografică a nanotuburilor TiO_2 în funcție de condițiile tratamentului termic

Dioxidul de titan poate fi întâlnit în trei faze de cristalizare: anatase, brookite și rutile. Toate sunt construite din octaedre Ti-O_6 și diferă doar legătura octaedrică. În anatase, opt din cele 12 vârfuri octaedrice sunt împărțite cu octaedrele vecine, în brookite trei și în rutile două octaedre împart vârfurile. Dintre toate fazele, faza rutile este termodinamic stabilă pentru dioxidul de titan. În general, anatase, și ocazional brookite, se cristalizează prima în timpul sintezei. Faza anatase se transformă în rutile la temperatură $>600\text{ }^\circ\text{C}$ [174]. Fazele cristaline diferite ale dioxidului de titan dispun de diferite proprietăți, inclusiv densitate, indice de refracție și proprietăți catalitice.

Dioxidul de titan a atras atenția asupra sa și datorită posibilității de utilizare în cristale fotonice pentru spectrul vizibil al luminii, datorită indicelui său de refracție ($n_{\text{rutile}} \approx 2,9$) [175] și absorbție scăzută. Anodizarea electrochimică a folii de Ti ne permite să creăm o varietate de structuri poroase de TiO_2 prin aceasta sporind domeniul de aplicare a TiO_2 în dispozitive optoelectronice și fotonice [176]. Luând în considerare posibilitatea de dopare a templatelor de dioxid de titan cu ioni ai metalelor pământurilor rare și a celor de tranziție și controlul proprietăților de împrăștiere a luminii cu ajutorul morfologiei, se presupune că materialele luminescente obținute în baza masivelor nanotubulare de dioxid de titan sunt de perspectivă pentru aplicații în lasere aleatorii. În continuare a fost studiată morfologia, proprietățile optice și de structură a straturilor de dioxid de titan nanotubular obținute, în funcție de condițiile tehnologice de obținere și tratamentul termic efectuat după anodizarea electrochimică.

Condițiile tehnologice de obținere a straturilor de TiO_2 cu morfologie și porozitate controlabilă în baza folii de Ti (Sigma Aldrich) includ spălarea în alcool izopropilic în baie de ultrasunet, uscarea și anodizarea acesteia. Probele au fost anodizate în soluții apoase de HF. Au fost obținute masive cu morfologie nanotubulară prin metodele descrise anterior.

Influența tratamentului termic asupra proprietăților structurale ale nanotuburilor de TiO_2 a fost investigată prin intermediul difracției razelor X și împrăștierii Raman. Analiza spectrelor Raman (Figura 4.8) demonstrează că probele inițial preparate sunt amorfe. Odată cu creșterea temperaturii de recoacere la $300\text{ }^\circ\text{C}$ se formează o structură de anatase. Pornind de la $500\text{ }^\circ\text{C}$, este produsă structura de rutile, care coexista cu structura anatase. O tranziție de fază completă a structurii rutile are loc la $800\text{ }^\circ\text{C}$ [174].

La baza structurii cristaline anatase stă celula elementară –tetragonală cu două unități de formulă TiO_2 (șase atomi) în celula primitivă, grupul spațial fiind D_{4h}^{19} ($I4/amd$). Reprezentarea reductibilă 18-dimensională conține în centrul zonei Brillouin ($k=0$) următoarele moduri de vibrație: 3 moduri acustice și 5 moduri optice. Reprezentarea ireductibilă a celor 15 moduri optice este $1A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 3E_g + 2E_u$. Trei moduri sunt active în infraroșu: modul A_{2u} și două moduri E_u . Cele șase moduri rămase ce corespund simetriilor $1A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ sunt Raman active. Deplasarea Raman pentru acești fononi este de 514 cm^{-1} pentru modul A_{1g} , 399 cm^{-1} și 514 cm^{-1} pentru modurile B_{1g} și 144 cm^{-1} , 197 cm^{-1} și 639 cm^{-1} pentru modurile E_g [177, 178]. De menționat că modul A_{1g} și unul din modurile B_{1g} se suprapun. Cele două moduri E_g la valoarea de 144 cm^{-1} , 197 cm^{-1} sunt înafara diapazonului spectral prezentat în Figura 4.8.

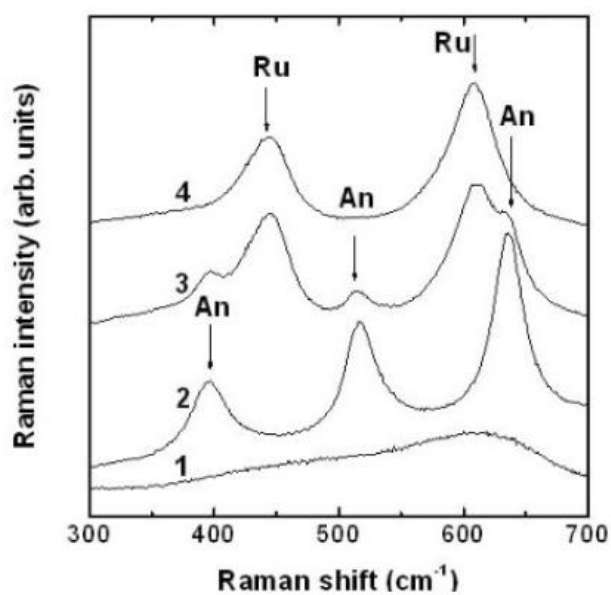


Fig. 4.8. Spectrul Raman pentru nanotuburile de TiO_2 inițiale (amorf)(1); tratate termic la $300\text{ }^\circ\text{C}$ (2), $600\text{ }^\circ\text{C}$ (3), $700\text{ }^\circ\text{C}$ (4) [177].

Structura rutile a TiO_2 aparține grupului spațial D_{4h}^{14} cu două molecule de TiO_2 în celula primitivă [179]. Cationii sunt localizați în pozițiile cu simetria D_{2h} , iar anionii ocupă pozițiile cu simetria C_{2v} . Ionii de Ti sunt înconjurați de șase ioni de oxigen amplasați în colțurile unui

octaedru puțin distorsionat, în timp ce cei trei ioni de Ti ce coordonează fiecare ion de oxigen stau într-un plan în colțurile unui triunghi aproape echilateral. În conformitate cu analiza grup factor, există cincisprezece moduri fononice optice cu reprezentări ireductibile [177]. Sunt patru moduri Raman active cu simetrii B_{1g} , E_g , A_{1g} , și B_{2g} . Deplasarea Raman pentru acești fononi este de 143 cm^{-1} pentru modul B_{1g} , 447 cm^{-1} pentru modul E_g , 612 cm^{-1} pentru modul A_{1g} , și 826 cm^{-1} pentru modul B_{2g} [177]. Modulurile B_{1g} și B_{2g} cu valoarea deplasării de 143 cm^{-1} și 826 cm^{-1} sunt înafara diapazonului spectral măsurat.

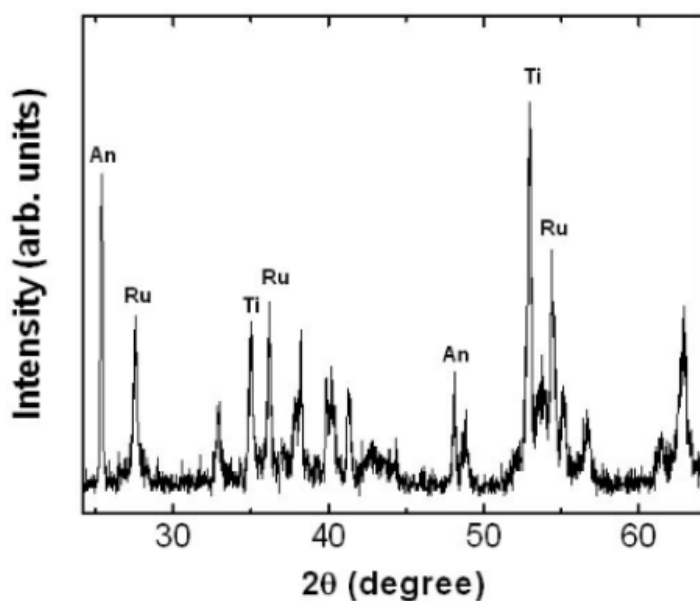


Fig. 4.9. Spectrul XRD a masivelor nanotubulare de TiO_2 tratate termic la $500\text{ }^\circ\text{C}$ [177].

Analiza XRD este în concordanță cu datele Raman. Tabloul XRD al nanotuburilor de TiO_2 tratate termic la $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 4.9) demonstrează coexistența fazelor anatase și rutile.

4.4. Luminiscența nanotuburilor TiO_2 tratate în sobă și a celor tratate în flacără

Proprietățile optice ale masivelor nanotubulare de dioxid de titan preparate prin anodizarea electrochimică a foliilor de Ti sunt studiate în funcție de condițiile tehnologice de preparare și tratament termic post-anodizare electrochimică. Foliile de Ti au fost anodizate în soluții apoase și de etilenglicol cu adaos de HF și H_3PO_4 , prin aplicarea diferitelor condiții de anodizare. Astfel, au fost obținute nanotuburi de Ti, cu diametre variind de la 30 nm la 250 nm și de lungime controlată.

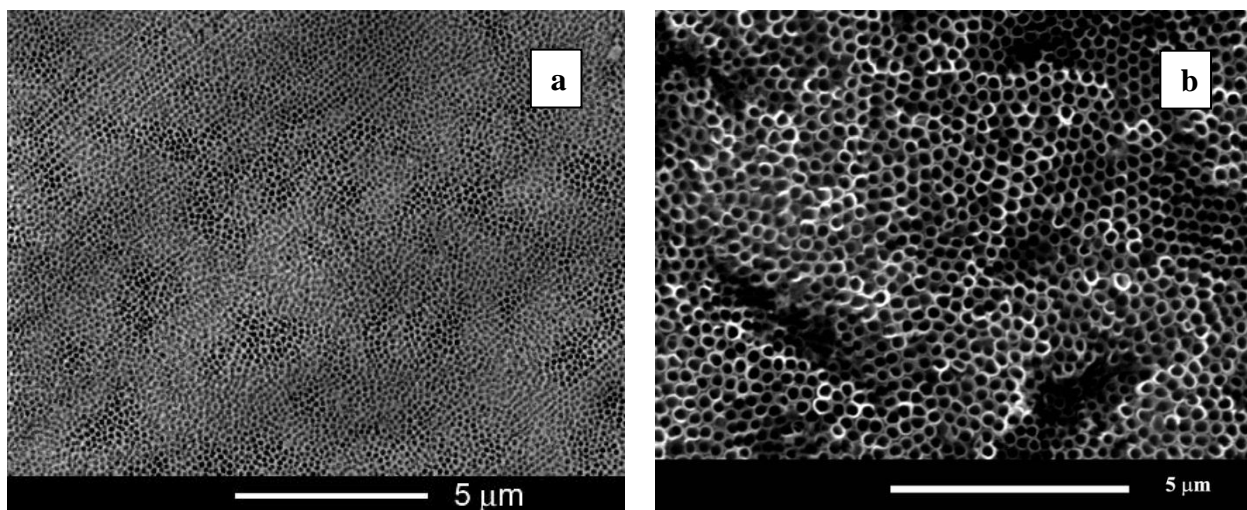


Fig. 4.10. Nanotuburi de TiO_2 obținute prin anodizarea folii de Ti în în soluție apoasă de HF și HF în etilenglicol.

Luând în calcul posibilitatea de dopare a masivelor nanotubulare de Ti cu ioni de pământuri rare și metale de tranziție și proprietățile de împrăștiere a luminii determinate de morfologia acestora, se poate presupune că materialele luminescente preparate pe masivele nanotubulare de TiO_2 poroase pot fi promițătoare pentru utilizarea în așa aplicații ca lasere aleatorii. În continuare sunt investigate proprietățile optice ale masivelor nanotubulare de TiO_2 în funcție de condițiile tehnologice de obținere și tratament termic post –anodizare electrochimică. Este investigată și originea benzilor de luminiscentă.

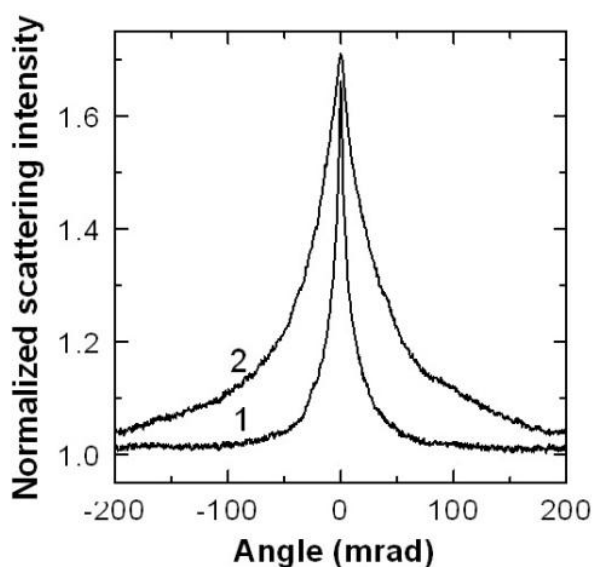


Fig. 4.11. Dependența unghiulară a retro - împrăștierii pentru probele de TiO_2 cu morfologia ilustrată în Figura 4.10a (curba 1) și Figura 4.10b (curba 2) [177].

Puterea fonică de împrăștiere a luminii în masivele de nanotuburi de TiO_2 a fost investigată conform metodologiei descrise anterior. Măsurările CBS au fost efectuate cu un laser He:Ne drept sursă de lumină ($\lambda=632,8$ nm). Dependența unghiulară a retro-împrăștierii măsurată pentru probele de TiO_2 cu morfologia ilustrată în Figura 4.10, este prezentată în Figura 4.11.

Valoarea determinată a parcursului liber mediu de transport a fotonilor este de $2,8 \mu\text{m}$ și $0,6 \mu\text{m}$ pentru probele de TiO_2 cu morfologii ilustrate în Figura 4.10a și Figura 4.10b, respectiv. Experimentul arată că parcursului liber scade cu creșterea dimensiunilor medii ale porilor, indicând, prin urmare, creșterea puterii fonice.

Fotoluminescența (PL), a fost excitată cu linia de 351 nm a laserului de Ar^+ SpectraPhysics și analizată printr-un spectrometru dublu, la temperatura camerei, rezoluția fiind de $0,5$ meV. Probele au fost montate pe măsura de răcire a unui criostat LTS-22-C-330. În Figura 4.12 sunt prezentate spectrele PL a nanotuburilor de TiO_2 tratate termic la temperaturi diferite. Dependența PL de temperatură pentru o probă tratată termic la 500 °C este prezentată în Figura 4.13. Luminiscenta provenită atât de la faza anatase cât și de la faza rutile se observă la temperaturi joase (10 K). Pentru probele tratate termic la temperaturi de până la 400 °C luminiscenta măsurată în domeniul spectral 370 - 500 nm este dominat de emisia în apropierea benzii interzise a fazei anatase care cuprinde două linii înguste în jurul valorii de 371 nm ($3,34$ eV) și 372 nm ($3,33$ eV), urmate de mai multe replici fononice cu energia fononilor egală cu 50 meV. Luminiscenta probelor tratate termic la temperaturi de peste 700 °C provine de la faza rutile și este alcătuită dintr-o bandă de emisie în apropierea benzii interzise situată la 402 nm și o bandă albastră largă cu maximum în jurul valorii de 423 nm la temperaturi scăzute. Emisia din apropierea benzii interzise este atenuată cu creșterea temperaturii, în timp ce banda albastră persistă până la temperatura camerei, fiind deplasată spre roșu odată cu creșterea temperaturii. În probele tratate termic în intervalul de temperaturi de la 400 °C la 600 °C ambele faze contribuie la luminiscentă la temperaturi scăzută, pe când luminiscenta la temperatura camerei este permanent determinată de faza rutile [177].

Cât privește natura benzilor PL observate, liniile înguste plasate la $3,31$ eV și $3,37$ eV au fost observate anterior în spectrele PL aproape de banda interzisă a fazei anatase [180]. Aceste linii au fost interpretate ca aparținând excitonilor captați pe defecte, deși este susținută și ideea că picul de la $3,31$ eV aparține excitonilor liberi. Natura posibilă a liniilor PL de la $3,34$ eV și $3,33$ eV observate în probele investigate poate fi atribuită, de asemenea, și tranzițiilor din banda de conducție către banda interzisă. O bandă la valoarea de 402 nm și alta la 439 nm au fost observate anterior în spectrele de catodoluminescență pentru TiO_2 cu faza rutile [181]. Spectrul de fotoluminescență pentru faza rutile TiO_2 la temperatură scăzută cuprinde un pic la valoarea de

3,031 eV (409 nm), care a fost atribuit tranziției excitonice permise-dipol $2p_{xy}$ [177]. În spectrele de catodoluminescență pentru faza rutile policristalină, la temperatura camerei, a fost observată o bandă în jurul valorii de 450 nm [182].

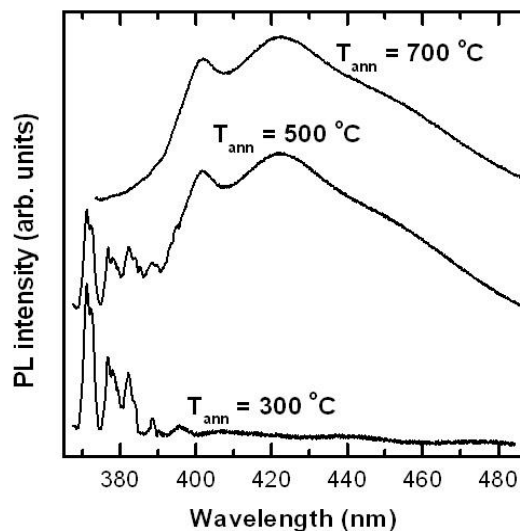


Fig. 4.12. PL nanotuburilor de TiO_2 tratate termic la diferite temperaturi [177].

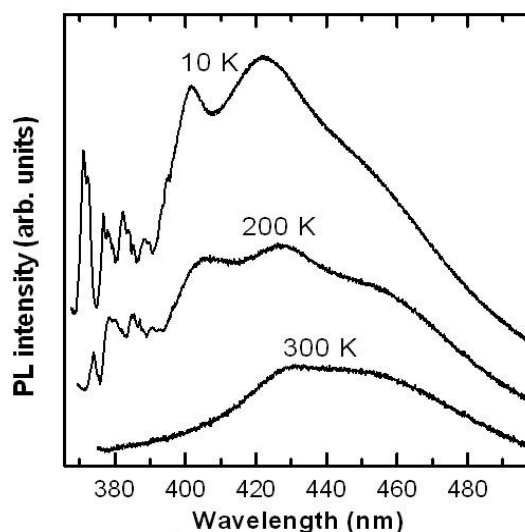


Fig. 4.13. PL nanotuburilor de TiO_2 tratate termic la $500\text{ }^\circ\text{C}$ și măsurată la temperaturi diferite [177].

Studiile anterioare raportează prezența de capcane cu energie de activare joasă sau defecte adânci asociate cu prezența vacanțelor de oxigen, care se formează în cristalele și peliculele de rutile reduse sau oxidate [183]. Energiile capcanelor variază între 0,27 – 0,87 eV sub banda de conducție. Luând în considerare acest lucru, se poate sugera că banda PL observată la 402 nm este de tip excitonică, în timp ce banda de la 423 nm în probele noastre rutile, precum

și benzile de catodoluminescență observate anterior la 439 nm și 450 nm pot fi atribuite tranzițiilor electronice de pe capcanele de sub banda de conducție către banda de valență.

4.5. Catodoluminescența și formarea rezonatoarelor în clustere din nanoburi de TiO₂

După cum s-a menționat mai sus, anodizarea foliilor de Ti în soluție de etilenglicol și HF la temperaturi sub 0 °C duce la formarea unei structuri poroase auto-ordonate la suprafața superioară a probei. Această structură, perforată la suprafață, inițiază creșterea unui masiv ordonat de nanotuburi de TiO₂. Diametrul interior al nanotuburilor poate fi modificat într-un mod controlat în intervalul de la 10 nm până la 250 nm, prin schimbarea temperaturii electrolitului de la -20 °C până la +50 °C. Distribuția spectrală a catodoluminescenței unui grup izolat de nanotuburi demonstrează clar formarea modurilor rezonatorii, care sunt separate între ele aproximativ la 200 meV.

Obținerea masivelor nanotubulare de TiO₂ cu diametrul intern dirijat (sau modulat) prezintă un interes deosebit în vederea elaborării cristalelor fotonice. Suplimentar la aplicațiile descrise anterior, s-a propus de cercetat posibilitățile pentru aplicații fotonice a masivelor nanotubulare de TiO₂ [176]. Calculele au arătat că nanotuburile metalizate de TiO₂ sunt promițătoare în vederea elaborării și confecționării materialelor cu indice de refracție negativ [176], lentilele plate și cele concave realizate din astfel de nanotuburi au dat dovadă de proprietăți bune de focusare la valori specifice a energiilor fotonice, care sunt determinate de geometria nanotuburilor și de metalul utilizat. Proprietățile optice ale masivelor nanotubulare de TiO₂, în particular luminescența, sunt foarte importante pentru aplicații fotonice. În continuare vor fi prezentate rezultatele microanalizei catodoluminescenței masivelor nanotubulare de TiO₂ obținute prin anodizarea foliilor de titan în electrolit în baza de etilenglicol [184].

Mostrele utilizate în cercetarea microcatodoluminescenței au fost obținute în conformitate cu procedeul de obținere la temperaturi joase și la temperatura camerei descris anterior. Procesele de obținere au fost realizate în electrolit cu temperatura variind între valorile de -20 °C și 50 °C. Pentru caracterizarea morfologică și a catodoluminescenței (CL) a fost utilizat microscopul electronic de baleiaj cu emisie de câmp JEOL 7001F echipat cu sistem de microanaliză a CL Gatan XiCLone. Spectrul CL a fost excitat cu tensiunea de accelerare de 10 keV și un curent de 10 nA. Pentru aceste condiții a spotului, adâncimea estimată de penetrare pentru materialul masiv de TiO₂ este de ~750 nm, iar majoritatea semnalelor CL detectate sunt generate până la adâncimea de ~450 nm de la suprafața probei. Emisia CL de la masivele nanotubulare de TiO₂ este atenuată de expunerea la raza de electroni. Din acest considerent,

pentru a micșora efectele induse de raza de electroni, spectrul a fost colectat de pe o regiune cu suprafața de $100 \mu\text{m}^2$, care nu a fost anterior expusă la fluxul de electroni [184].

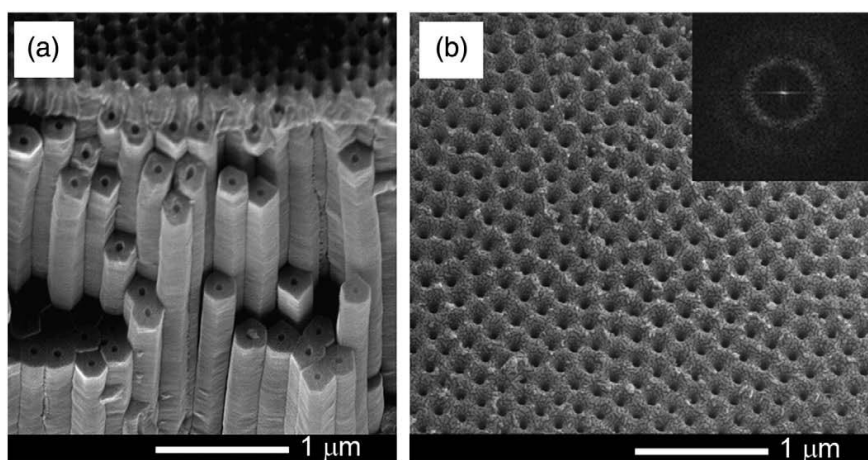


Fig. 4.14. Imaginea SEM a masivelor nanotubulare TiO_2 produse prin anodizarea foliilor de Ti cu temperatura electrolitului de $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ - (a). Imaginea SEM a stratului de nucleere - (b). În insert e prezentată transformata Fourier bidimensională [184].

Precum s-a menționat anterior, procesul de anodizare în electrolit la temperatura mai joasă de $0 \text{ }^\circ\text{C}$ permite obținerea masivelor nanotubulare de TiO_2 dens împachetate cu secțiune transversală hexagonală, precum e prezentat în Figura 4.14 (a). O particularitate importantă a procesului de anodizare în electrolit cu temperatura mai joasă de $0 \text{ }^\circ\text{C}$, este formarea structurilor poroase auto-ordonate la suprafața probei, Figura 4.14 (b). În scopul analizei gradului de ordonare în structurile obținute, a fost generat tabloul de difracție utilizând transformata Fourier a imaginii SEM. Astfel, tabloul de difracție poate fi obținut prin calcularea transformatei Fourier directă 2D din analiza pixelilor imaginii SEM [165].

Transformata Fourier 2D a imaginii din Figura 4.14 (b) este compusă din cercuri difuze, care sunt caracteristice pentru domeniile porilor cu “structură policristalină”, adică cu un grad de ordonare destul de avansat, după cum s-a discutat mai sus.

Emisia CL a masivelor nanotubulare de TiO_2 împachetate compact este caracterizată printr-o bandă de emisie largă (posibil multi - componentă), de mică intensitate, în intervalul spectral între $\sim 1,5 \text{ eV}$ și 4 eV , care poate fi asociată cu defecte de tipul vacanțelor de oxigen [185] și/sau recombinare radiativă a excitonilor captați [186]. Imaginea pancromatică a catodoluminescenței masivelor de nanotuburile de TiO_2 este aproape omogenă (Figura 4.15 (b)) și prezintă o emisie cu intensitate redusă atât de pe suprafață precum și de pe stratul de nanotuburi.

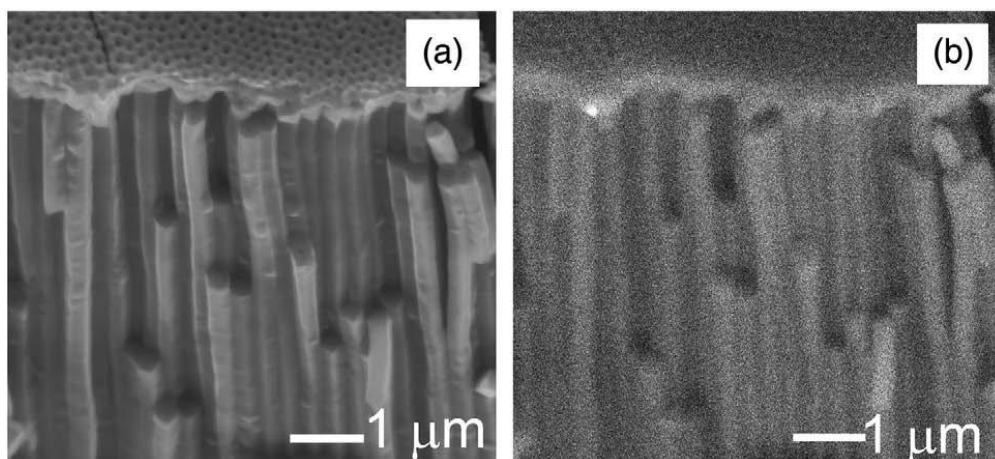


Fig. 4.15. Imaginea SEM (a) și imaginea CL pancromatică (b), preluate de la un masiv de nanotuburi deTiO₂ [184].

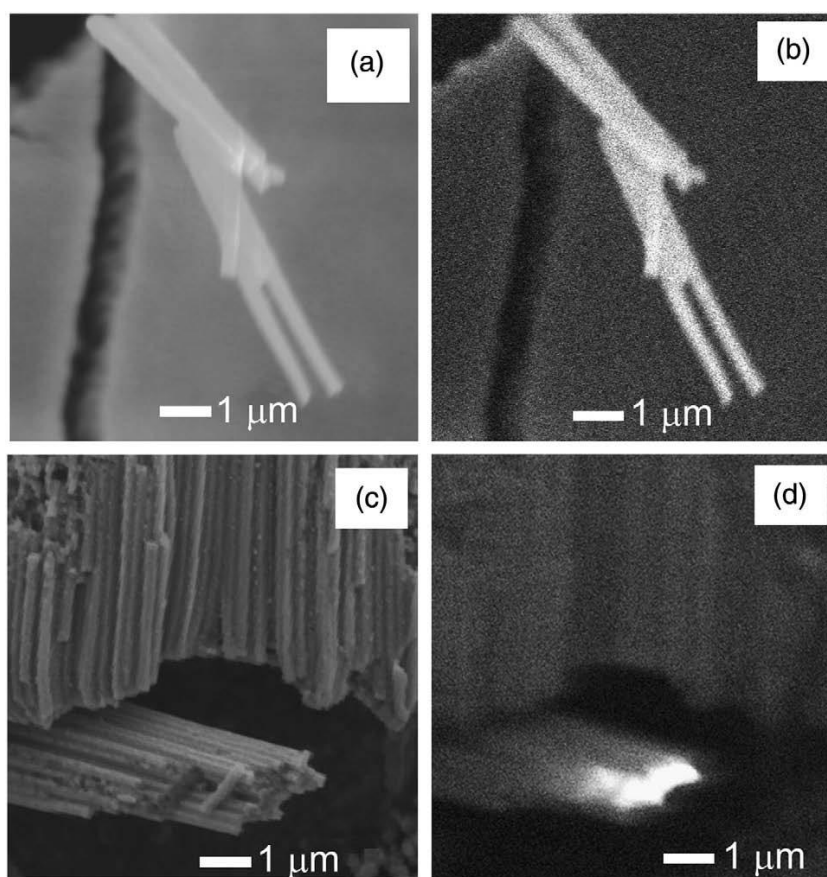


Fig. 4.16. Imaginea SEM (a, c) și imaginea pancromatică a CL (b, d) preluate de pe un cuplu (a, b) și un cluster (c, d) de nanotuburi TiO₂ [184].

Cu toate acestea, atunci când nanotuburi individuale sunt separate din masivul de nanotuburi, intensitatea CL este semnificativ îmbunătățită, fapt confirmat de imaginea pancromatică a CL (Figura 4.16 (b)). Această îmbunătățire a CL este probabil datorată formării

de rezonatoare în interiorul unui nanotub izolat de TiO_2 . În structurile rezonatoare de ZnO cu formă hexagonală și cu dimensiunile transversale de câteva sute de nanometri în domeniul spectral vizibil, sunt cunoscute modurile de propagare în galerii șoptitoare [184, 188] acestea fiind determinate de reflexiile totale interne. Indicele de refracție al TiO_2 depinde de lungimea de undă [189], porozitate [190], structura cristalină [186, 189] și are limitele între $n \sim 2$ și 2,6 la ~ 500 nm.

Luând în calcul că indicele de refracție al dioxidului de titan este similar cu cel al oxidului de zinc ($n \sim 2$ la ~ 500 nm), galeriile șoptitoare se pot propaga și în nanotuburile de TiO_2 cu condiția că raportul dintre diametrul interior al nanotubului și cel exterior este mai mic de $\frac{3}{4}$, situație care este îndeplinită în cazul nanotuburilor de TiO_2 (Figura 4.16). Modurile de rezonator nu se pot propaga când nanotuburile sunt compact împachetate, deoarece nu există nici un spațiu între nanotuburi [184].

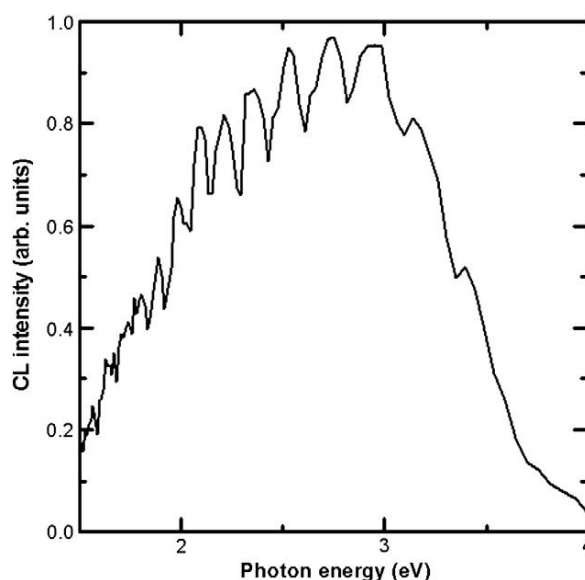


Fig. 4.17. Spectru tipic CL de la un grup de nanotuburi de TiO_2 [184].

Efectul de microrezonator poate apărea, de asemenea, în interiorul unui grup format din mai multe nanotuburi de TiO_2 . Emisia de la un astfel de grup scindat de la masivul de nanotuburi este prezentată în Figura 4.16d. Emisia de la acest cluster este cu mult mai intensă decât de la masivul compact. Distribuția spectrală a emisiei de la un cluster prezentată în Figura 4.17 demonstrează formarea modurilor rezonatorii. Sunt două explicații posibile a formării acestor moduri:

- i. emisia reprezintă o suprapunere a modurilor obținute în nanotuburile individuale,
- ii. modurile sunt produse într-un microrezonator format din clustere.

Prima sugestie este mai puțin probabilă, deoarece nanotuburile nu sunt bine separate. În plus, energia de separare între modurile observate este de aproximativ 200 meV, în timp ce această separare ar trebui să fie mai mare de 500 meV pentru galeriile șoptitoare calculate în conformitate cu ecuația (4.1) pentru nanotuburile cu diametru exterior aproximativ de 300 nm [184]:

$$6R_i = \frac{hc}{nE} \left[N + \frac{6}{\pi} \arctan \beta \sqrt{(3n^2 - 4)} \right] \quad (4.1)$$

unde, R_i este raza interioară, E este energia fotonului, n este indicele de refracție, c este viteza luminii, h este constanta Planck, N este ordinul de interferență pentru rezonanță, iar factorul β se referă la polarizare, el fiind egal cu $\beta = n^{-1}$ pentru polarizarea electrică paralelă ($E \parallel c$) și $\beta = n$ pentru polarizarea electrică perpendiculară ($E \perp c$). Prin urmare, este posibil ca modurile rezonatorii să fie formate în grupuri de nanotuburi.

4.6. Efecte plasmonice de creștere a intensității luminiscentei nanotuburilor de TiO₂ la depunerea filmelor metalice

Ținând cont de importanța luminiscentei pentru aplicații fotonice și optoelectronice, dezvoltarea metodelor de sporire a eficienței luminiscentei nanotuburilor de TiO₂ este o sarcină importantă. Sporirea emisiei datorită plasmonilor de suprafață a fost observată în unele sisteme metal-semiconductoare, cum ar fi filmele Ag/ZnO [191], gropi cuantice Ag (sau Al)/InGaN [192].

Pentru studiul efectelor plasmonice s-au utilizat masivele nanotubulare de TiO₂ de felul celor prezentate în Figura 4.4a. Probele au fost supuse unui tratament termic la temperatura de 400°C timp de o oră. Straturi de Ag și Au, au fost depuse pe nanotuburile de TiO₂ prin metoda de pulverizare cu magnetron utilizând echipamentul Cressington SC 108a.

Fotoluminiscenta (PL) a fost excitată cu linia de 351 nm a laserului cu Ar⁺ SpectraPhysics și analizată printr-un spectrometru dublu la temperaturi joase (10 K). Rezoluția a fost de 0,5 meV. Probele au fost montate pe stația de răcire a criostatului LTS-22-C-330.

În Figura 4.18 sunt prezentate spectrele de PL ale masivelor nanotubulare de TiO₂ (cu morfologia ilustrată în Figura 4.4 (a)), care au fost acoperite cu straturi de Ag de diferite grosimi, iar apoi au fost supuse tratamentului termic la 400 °C. Luminiscenta măsurată în domeniul spectral 370-500 nm este dominată de emisia din apropierea benzii interzise și cuprinde două linii înguste la 371 nm (3,34 eV) și 372 nm (3.33 eV) urmate de câteva replici fononice cu energia fononului egală cu 50 meV. Natura posibilă a acestor linii a fost discutată mai sus [193].

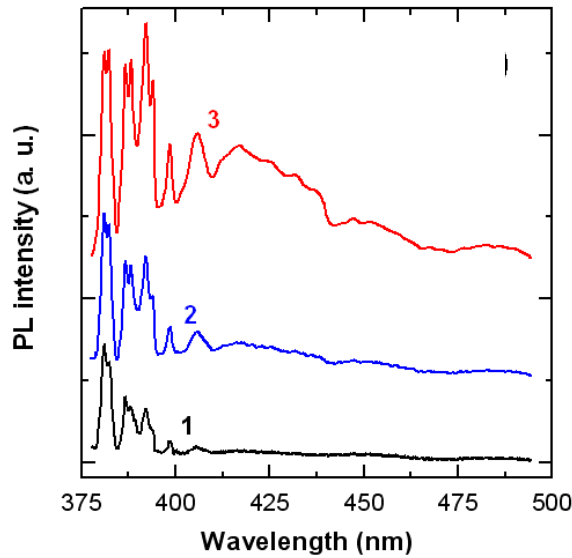


Fig. 4.18. Spectrele PL ale nanotuburilor de TiO_2 acoperite cu straturi de Ag cu grosimea de 5 nm (1), 10 nm (2) și 20 nm (3), măsurate la 10 K [193].

Datele prezentate în Figura 4.18 demonstrează că acoperirea nanotuburilor de TiO_2 cu straturi de Ag cu o grosime de 5 – 20 nm duce la creșterea intensității luminiscentii în apropierea benzii interzise. Luminiscentă crește proporțional cu grosimea, cu cât mai gros este stratul de Ag cu atât e mai puternică și fotoluminiscenta. Cu toate acestea, creșterea grosimii stratului peste 20 nm contribuie la o scădere a intensității luminiscentei (nereprezentat în acest grafic). Se consideră că această scădere se datorează creșterii absorbției în stratul de metal, atât pentru lumina de excitație cât și pentru cea de emisie.

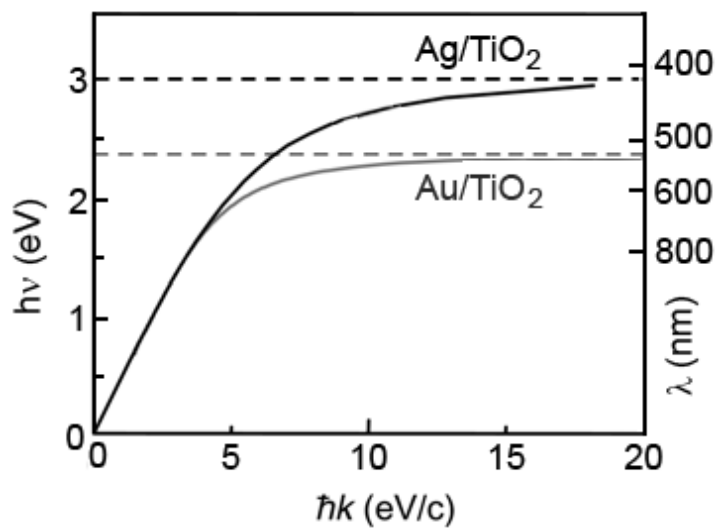


Fig. 4.19. Relațiile de dispersie ale polaritonilor plasmonici de suprafață pentru interfețele Ag/TiO_2 și Au/TiO_2 [194].

În ceea ce privește creșterea intensității luminescenței pentru structurile acoperite cu straturi de Ag cu grosimea de până la 20 nm, se consideră că aceasta se datorează îmbunătățirii atât a câmpului de excitație cât și a emisiei în apropierea benzii interzise prin plasmonii de suprafață din stratul de Ag, al doilea efect fiind mai puternic. Acest efect este determinat de faptul că lungimea de undă a excitației (351 nm) nu se potrivește foarte bine cu rezonanță plasmonică de suprafață (SP). În Figura 4.19 este prezentată dispersia polaritonilor plasmonici de suprafață (SPP) pe straturile de Ag/TiO₂ și Au/TiO₂ obținută prin funcția dielectrică. Pentru o singură interfață între un metal și un dielectric, relația de dispersie poate fi derivată din ecuațiile lui Maxwell și condițiile pe frontieră [194]:

$$k_{SPP}(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d(\omega) \cdot \epsilon_m(\omega)}{\epsilon_d(\omega) + \epsilon_m(\omega)}} \quad (4.2)$$

unde $\epsilon_m(\omega)$ este permitivitatea metalului, iar $\epsilon_d(\omega)$ este constanta dielectrică, c este viteza luminii. Prin urmare, frecvențele plasmonice de suprafață calculate pentru Ag/TiO₂ și Au/TiO₂ sunt de ~ 3 eV și $\sim 2,3$ eV, respectiv, iar stările de densitate pentru modurile plasmonice de suprafață, odată cu apropierea de aceste frecvențe, devin mult mai mari [194].

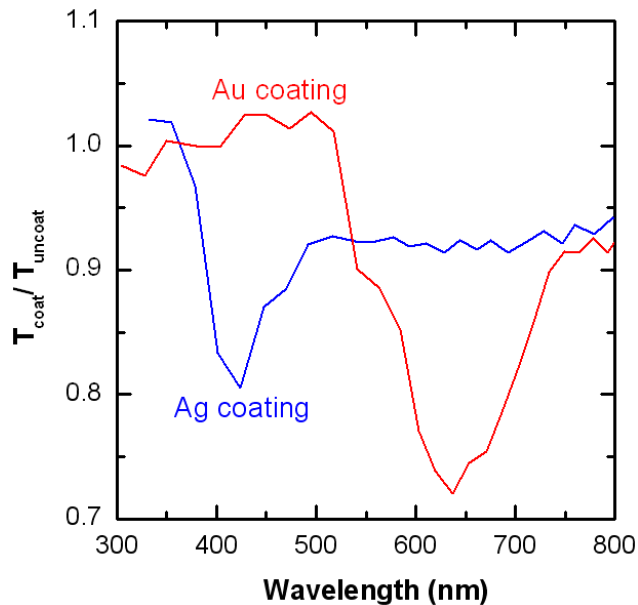


Fig. 4.20. Curbele de transmisie optică pentru masivele nanotubulare de TiO₂ acoperite cu straturi de Ag (20 nm) și Au (20 nm) [194].

După cum se poate vedea din Figura 4.18, în cazul stratului de Ag, emisia din jurul valorii de 380 nm este amplificată aproximativ de 2 ori, în timp ce emisia în jurul 400-440 nm este amplificată cu un ordin de mărime, deoarece energia acestei emisii corespunde energiei de rezonanță a plasmonilor de suprafață. În același timp, trebuie de menționat că intensitatea emisiilor de la probele acoperite cu straturi de Au nu sunt influențate de grosimea peliculei de până la 20 nm, aceasta fiind diminuată de straturile mai groase. Aceste date sunt confirmate de măsurările transmisiei optice în nanotuburile de TiO₂ acoperite cu straturi de Ag și Au (Figura 4.20). Benzile de absorbție sunt observate în jurul lungimilor de undă de 420 nm și 630 nm în probele acoperite cu Ag și Au. Ne putem aștepta ca intensitatea luminiscentei în intervalul de 600 nm să crească, la acoperirea cu Au. Cu toate acestea, probele noastre nu au prezentat nici o emisie de la aceste lungimi de undă [194].

În Figura 4.21 sunt prezentate spectrele PL pentru nanotuburilor de TiO₂, cu morfologia ilustrată în Figura 4.4a, supuse la diferite proceduri de tratament termic. Se poate vedea că luminiscenta nanotuburilor de TiO₂ tratate termic la 300 °C în cuptor timp de 30 minute (curba 1) este dominată de emisia din apropierea benzii interzise în timp ce luminiscenta pe probe arse în flacăra de metan este dominată de o bandă PL verde [195].

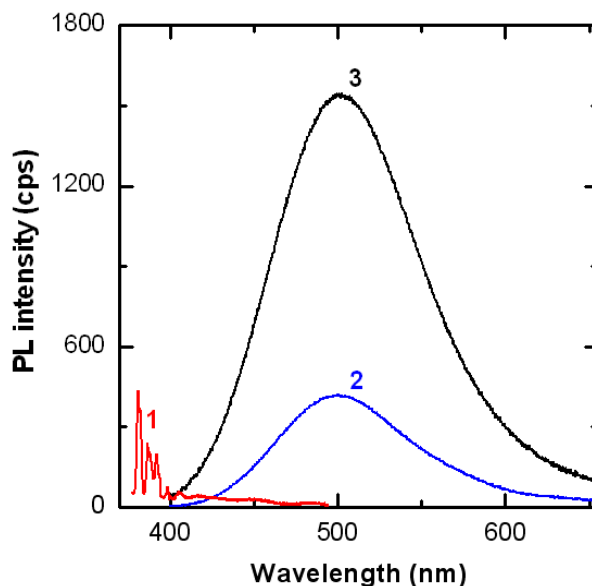


Fig. 4.21. Spectrele PL pentru nanotuburile de TiO₂ măsurate la 10K pentru probele supuse unui tratament termic în cuptor la 300 °C timp de 30 minute (1), arse în flacăra de metan timp de 3 secunde (2) și 1 minută (3) [195].

În ceea ce privește banda PL verde observată în probele tratate în flacăra de metan, o bandă de luminiscentă verde este frecvent observată în spectrele de luminiscentă ale dioxidului

de titan și este atribuită recombinării radiative a excitonilor auto captați localizați pe octaedrele TiO_6 [196, 197]. Se raportează că excitonii auto captați sunt stabili în TiO_2 cu structura anatase, care se bazează pe o rețea octaedrică TiO_6 . În astfel de structuri excitonii se formează ca rezultat al interacțiunii electronilor din banda de conducție, în marea majoritate a cazurilor situați pe nivelul 3d al Ti, cu golurile situate în marea majoritate pe nivelele 2p ale atomului de O_2 [195]. După cum se poate vedea din Figura 4.21, intensitatea emisiilor în verde crește odată cu creșterea duratei de ardere de la 3 secunde până la 1 minut.

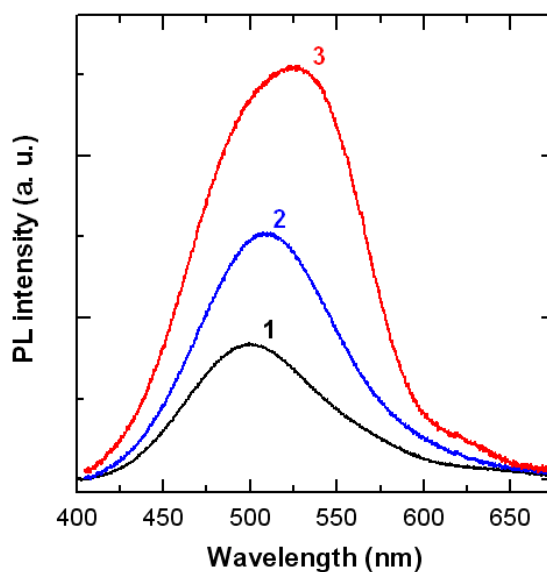


Fig. 4.22. Spectrele PL pentru nanotuburile de TiO_2 arse în flacără de metan în timpul de 3 sec.

- (1)–fără Au și acoperite cu pelicule de Au cu grosimea de (2)- 5 nm,
(3) -10 nm, măsurată la 10 K [195].

Datele prezentate în Figura 4.22 demonstrează că acoperirea nanotuburilor de TiO_2 cu pelicule de Au cu o grosime de 5 nm și 10 nm duce la creșterea intensității luminescenței și la deplasarea benzii de PL la lungimi de undă mai lungi. Cu toate acestea, creșterea grosimii filmului de dincolo 20 nm duce la o scădere a intensității de luminescență. Când privește creșterea intensității luminescenței pentru straturile de Au, se consideră că aceasta se datorează creșterii atât a câmpului de excitație cât și a emisiei în verde prin intermediul plasmonilor de suprafață în straturile de Au. Efectul doi fiind mai puternic, deoarece lungimea de undă de excitație (325 nm) nu se potrivește cu rezonanța plasmonică de suprafață (SP) [195].

4.7. Perspectiva de utilizare a nanotuburilor metalizate de TiO_2 în lentile fotonice

Calculule numerice utilizând metoda împrăștierii multiple au arătat că proprietățile de focalizare a lentilelor plate și concave asamblate din nanotuburi de TiO_2 metalizate pe interior sunt comparabile cu cele ale lentilelor realizate din nanobare cu indicele de refracție negativ $n = -1$. Materialele cu indice negativ de reflexie (NIM) sunt materiale sintetice ce dispun de proprietăți optice uimitoare și, teoretic, permit elaborarea de noi elemente optice. Astfel s-a propus asamblarea materialelor cu indice negativ (NIM) din nanotuburi dielectrice cu suprafețele interioare și exterioare acoperite de straturi subțiri de metal. Proprietățile de focalizare au fost relevate atât pentru lentilele plate cât și pentru cele concave, dar totuși, proprietățile de focalizare pentru lentilele concave sunt mai bune. Mai mult decât atât, s-a constatat că dezordonarea rețelei contribuie la îmbunătățirea spotului focal [176].

Materialele cu indice de refracție negativ (NIM), sunt o clasă de materiale artificiale cu un interes din ce în ce mai mare în vederea utilizării pentru dezvoltarea elementelor optice. Materiale cu indice de refracție negativ, teoretic oferă posibilitatea de a construi un "obiectiv perfect", care poate focaliza undele electromagnetice la o dimensiune a spotului mult mai mică decât lungime de undă [176]. NIM au fost proiectate în baza de fibre compozite și structuri rezonatorii sub formă de inel despicat, linii de transmisie indirectă a undei și cristale fotonice cu bandă interzisă. De asemenea s-a propus de a proiecta lentile NIM din tije dielectrice, cu un profil specific al constantei dielectrice ce aproximează geometria „ochi de pește”. S-a demonstrat că acest design oferă o focalizare îmbunătățită în cazul unei lentile plane mult mai subțire în comparație cu cea asamblată din tije dielectrice omogene, aceasta demonstrând, de asemenea, toleranțe mai mari pentru distorsiunile induse în ansamblul de tije. Conceptul materialelor cu indice de refracție negativ compus din tije cu gradient al constantei dielectrice a fost testat experimental la frecvențe de microunde [176].

Metalodielectricii, de asemenea, sunt utilizați pe scară largă pentru dezvoltarea de cristale fotonice și elemente optice. De notat că structurile dielectrice tubulare, în special nanotuburile de TiO_2 , sunt ușor de obținut și implică costuri reduse. Aceste nanotuburi pot fi acoperite cu ușurință de straturi metalice folosind procesul de electro-depunere [176].

Metoda împrăștierii-multiple este utilizată pentru a calcula propagarea undelor electromagnetice prin materialul proiectat. Sunt analizate proprietățile de împrăștiere a luminii de către nanotuburile dielectrice individuale cu suprafețele interioare și exterioare acoperite de straturi metalice. Noi, am folosit o metodă simplificată, care constă în analiza unui parametru f ce descrie diferența din punct de vedere al împrăștierii luminii dintre proprietățile tijelor

investigate și a unei tije cu rază identică dar care constă dintr-un material cu indice de refracție negativ $n=-1$:

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

Unde D_m^{ni} și D_m sunt parametrii ce determină proprietățile de împrăștiere a luminii [176] pentru un cilindru confecționat din material cu $n=-1$ și un cilindru investigat, m este indicele funcției cilindrice. În realitate calculele s-au făcut pentru nanotuburi de TiO_2 cu ($n = 2,6$), diametrul interior de 80 nm, iar cel exterior de 160 nm, suprafețele exterioare și interioare fiind acoperit cu un strat de Ag cu grosimea de 12 nm. Nanotuburi cu această geometrie sunt obținute prin anodizare electrochimică a folii de Ti într-un amestec de HF și H_3PO_4 în etilen glicol sau soluții ce conțin ioni de F^- în etilenglicol. Constantele optice pentru Ag au fost cele din referința [198]. Vectorul câmpului electric E a fost considerat paralel cu axa cilindrică.

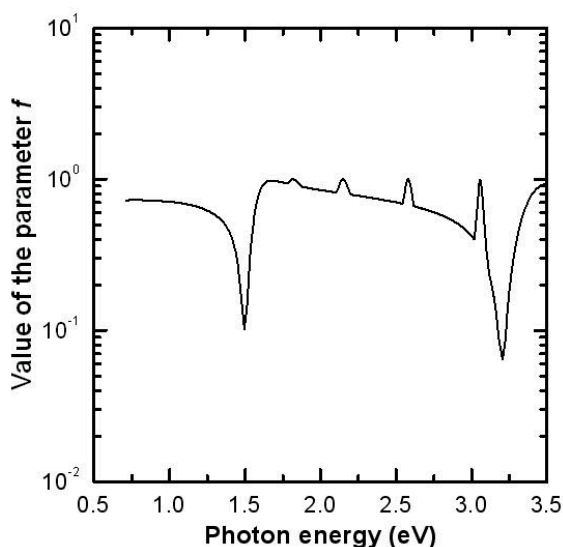


Fig. 4.23. Dependența spectrală a parametrului f [176].

Dependența spectrală a parametrului f prezintă două minime pentru energiile fotonilor de 1,5 eV și 3,2 eV (Figura 4.23). Proprietăți de focusare mai bune fiind așteptate pentru radiații cu energie fotonica de 3,2 eV, deoarece minimum la această energie a fotonilor este mai pronunțat.

Proprietățile de focalizare a lentilelor au fost investigate prin calcularea puterii electromagnetice transmise prin lentile

$$T = (E/E_0)^2 \quad (4.4)$$

unde E este amplitudinea câmpului electric al radiației ce a trecut prin lentilă, iar E_0 este amplitudinea câmpului electric în lipsa lentilei.

Lentilele plate și concave asamblate din tije cu $n = -1$ și diametrul de 160 nm aranjate într-o rețea triunghiulară regulată au demonstrat proprietăți de focalizare într-un interval spectral larg. Totuși, proprietățile de focalizare sunt mai bune la lungimi de undă mai mari ($h\nu = 0,5$ eV) după cum reiese din compararea Figurii 4.24 (a) și Figurii 4.24 (b) [176].

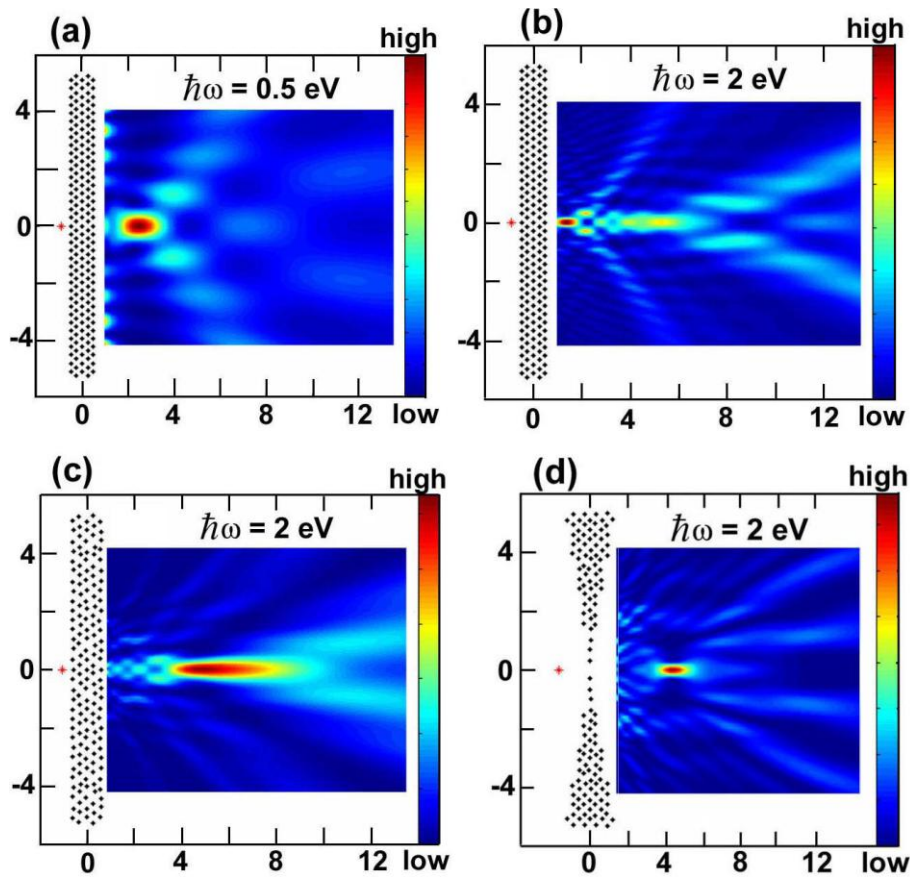


Fig. 4.24. Harta intensităților câmpului electric în secțiune transversală a sistemului 2D sursă – imagine obținută cu o lentilă bazată pe un cristal fonic cu o rețea triunghiulară ce constă din bare cu indice de refracție $n = -1$: (a), (b) lentilă plană cu bare aranjate ordonat; (c) lentilă plată cu bare dezordonate; (d) lentilă concavă cu bare dezordonate [176].

Există un efect vădit de super lentilă, și anume $S/\lambda^2 < 1$, unde S este suprafața spotului focal. Este interesant faptul că proprietățile de focusare sunt păstrate, sau chiar îmbunătățite Figura 4.24 (b) și Figura 4.24 (c) la introducerea dezordinii în aranjamentul tijelor, în ciuda faptului că volumul acoperit de tije cu $n = -1$ este de 50 % în Figura 4.24 (c) față de 90 % în Figura 4.24 (b). Proprietățile de focusare sunt mai bune în cazul unei lentile concavă (Figura 4.24 (c) și Figura 4.24 (d)), efectul de super lentilă fiind observat cu o lentilă concavă chiar și la lungimi de undă scurte ($h\nu = 2$ eV).

Analiza Figurii 4.23 sugerează că există două intervale spectrale în jurul valorilor de 1,5 eV și 3,2 eV, unde metamaterialele asamblate din nanotuburi metalizate de TiO_2 pot avea proprietățile materialelor cu indice de refracție negativ.

Harta intensității câmpului electric prezentată în Figura 4.25 arată că există unele efecte de focalizare la energia fotonilor de 3,2 eV. Totuși, imaginea este afectată de un tablou de difracție, care se consideră că rezultă din dispersia spațială a cristalului fonic asamblat din nanotuburi metalizate de TiO_2 [199]. Amorfizarea cristalului fonic prin introducerea dezordinii în aranjamentul nanotuburilor, ca cel descris anterior, duce la o îmbunătățire a proprietăților de focalizare a lentilei, după cum se vede în Figura 4.25 (c) și Figura 4.25 (d).

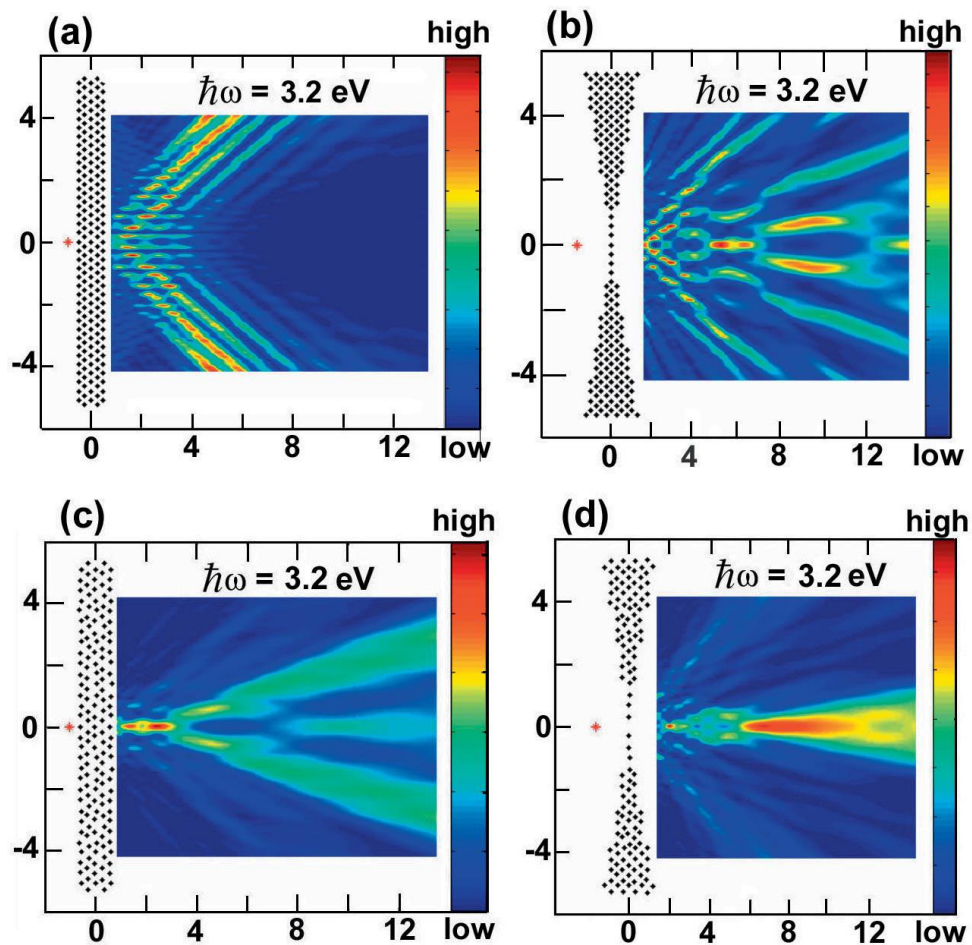


Fig. 4.25. Harta intensității câmpului electric a unei lentile plate (a), (c) și concave (b), (d) ce constau din nanotuburi metalizate de TiO_2 cu aranjare ordonată (a), (b) și dezordonată a barelor (c), (d) la energia fotonilor de 3,2 eV [176].

Similar cu lentilele asamblate din nanobare cu indice de refracție negativ $n = -1$, proprietățile de focalizare a lentilelor ce constau din nanotuburi sunt mai bune la lungimi de undă

mai mari (energii fotonice mai mici) așa cum este ilustrat în Figura 4.26 pentru energia fotonilor de 1,5 eV. În afară de aceasta, se poate concluziona că proprietățile de focalizare a lentilelor concave sunt mai bune decât cele a lentilelor plate.

Mecanismele de obținere a materialelor cu indice de refracție negativ sunt asociate cu reorganizarea spectrului oscilațiilor electromagnetice în structuri periodice [176] și au fost descrise anterior [200]. Proprietățile necesare în cazul metamaterialelor se obțin de obicei în domeniul de frecvențe, unde are loc reconstrucția spectrului [201]. Proiectarea metamaterialelor cu proprietăți necesare este complicată de efectele de dispersie spațială a unui mediu compozit și prin faptul că lungimea de undă este comparabilă cu distanța medie dintre elementele mediului compozit (pori, bare, nanotuburi, ș.a.). O altă problemă este producerea structurilor periodice perfecte prin metodele tehnologice disponibile. Considerăm că proprietățile optice necesare pot fi obținute cu o organizare într-un domeniu limitat și nu este necesară prezența unei ordonări într-un domeniu larg. În mod similar cu materialele amorfe solide, de exemplu sticlă, cu o structură neordonată la nivel atomic [176], termenul de "*amorf*" poate fi aplicat și în cazul materialelor fotonice. Materiale dezordonate pot fi, de asemenea, descrise în termeni de clustere cu o structură neregulată numit "*amorfon*", care sunt asamblate într-o super-structură.

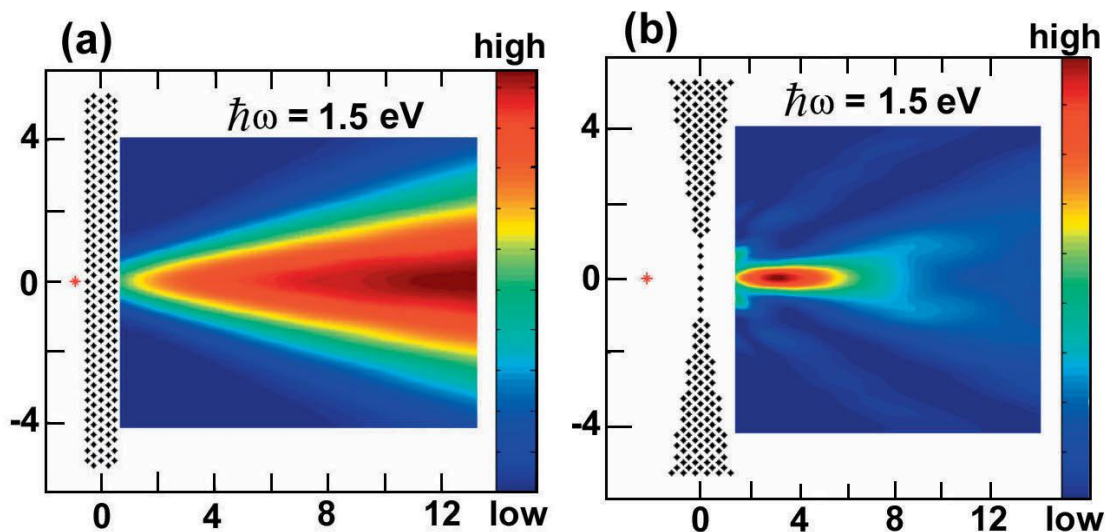


Fig. 4.26. Harta intensității câmpului electric pentru o lentilă plată (a) și una concavă (b) formată din nanotuburi metalizate de TiO_2 cu aranjament ordonat al tuburilor la energia fotonilor de 1,5 eV [176].

Structurile nanotubulare de TiO_2 obținute (Figura 4.27 (b)) prezintă un fel de structură "*amorfă*" atunci când este comparată cu diferite aranjamente atomice prezentate în Figura 4.27

(a), iar tabloul de difracție al unui material cristalin reprezintă puncte bine definite așa cum este prezentat în regiunea 1 din Figura 4.27 (a), în timp ce tabloul de difracție al unui material amorf este format din inele precum e prezentat în regiunea 2 din Figura 4.27 (a). Cu scopul de a cerceta gradul de ordine în structura obținută, am generat numeric tabloul de difracție (DP) prin calcularea transformatei directe Fourier (DFT) din matricea de pixeli ai imaginii SEM [116]. Transformata Fourier bidimensională a imaginii din Figura 4.27 (b) este compusă dintr-un inel difuz, care este caracteristic pentru domeniile de pori policristalini, de exemplu, pentru structuri cu organizare într-un domeniu limitat.

Vom modela structura noastră "amorfă" de nanotuburi de TiO_2 folosind un grup elementar cu o ordonare neregulară a nanotuburilor și vom construi o super-rețea din aceste grupuri elementare. Prin urmare, sistemul de nanotuburi va reprezenta un cristal fonic periodic cu o celulă elementară de rază mare $l_{\text{eff}} \gg a$, unde a este distanța medie dintre nanotuburile de TiO_2 [202]. Vom folosi un grup elementar sub forma unui hexagon cu o ordonare neregulată a nanotuburilor în interiorul grupului elementar așa cum se arată în Figura 4.28 (a). Metoda împrăștierii multiple [202] a fost folosită pentru a calcula propagarea undelor electromagnetice prin materialele proiectate. Inițial au fost analizate proprietățile de împrăștiere a luminii în cazul barelor individuale.

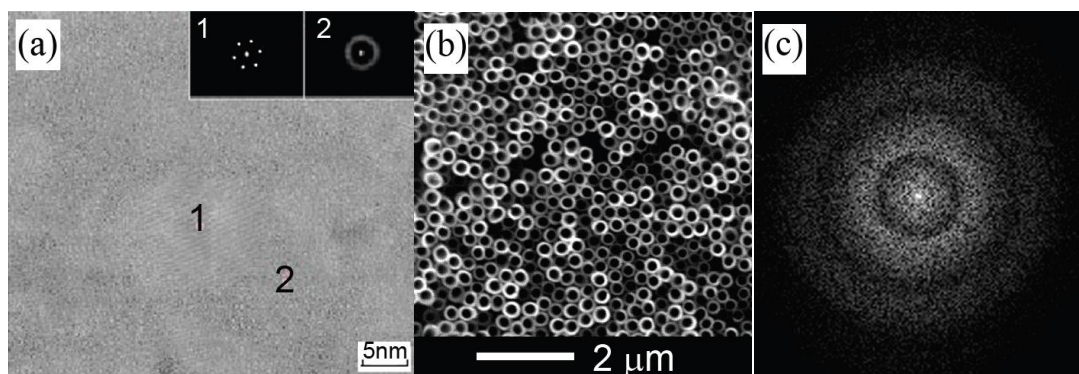


Fig. 4.27. (a) Imagine TEM a unei probe de sticlă ce conține regiuni cristalizate (1) și amorfă (2), în imaginile inserate sunt prezentate diagramele de difracție ale acestor regiuni; (b) imagine SEM a unei probe cu nanotuburi TiO_2 ; și (c) DFT obținută din imaginea nanotuburilor de TiO_2 [202].

Anterior, a fost folosită o metodă bazată pe conceptul mediului efectiv [203, 204] pentru a investiga proprietățile de împrăștiere a luminii pentru barele individuale. Această metodă presupune folosirea unui mediu de fond ipotetic cu indice de refracție variabil, iar barele investigate sunt plasate în acest mediu. Apoi, este calculată secțiunea transversală de împrăștiere a luminii de către bare pentru fiecare valoare a indicelui de refracție al mediului de fond, iar

dependența secțiunii de împrăștiere de indicele de refracție al mediului implicat este reprezentată grafic. Este evident că această dependență ar trebui să prezinte o scădere puternică atunci când indicele de refracție al mediului de fond se apropie de cel al barei investigate. Domeniul spectral, unde bara investigată se comportă ca NIM din punctul de vedere al proprietăților de împrăștiere a luminii, este determinat prin realizarea calculelor pentru diferite lungimi de undă și trasarea graficului dependenței indicelui de refracție al barei de lungimea de undă a luminii.

Rezultatele calculelor pentru un nanotub de TiO_2 acoperit cu metal sunt prezentate în Figura 4.28 (b) prin curba (1). Calculele s-au realizat pentru nanotuburi cu diametrul interior de 80 nm și diametrul exterior de 160 nm, suprafețele exterioare și interioare fiind acoperite cu o peliculă de Ag cu grosimea de 12 nm. Calcule similare au fost efectuate pe un cluster de nanotuburi de genul celor prezentate în Figura 4.28 (a), dar cu o ordonare regulată a nanotuburilor (curba 2). În acest caz, valoarea parametrului f nu a fost calculată pentru un nanotub, dar pentru un număr de N nanotuburi din interiorul unui cluster, relația (4.5):

$$f = \max \left| D_m^{ni(j)} - D_m^{(j)} \right| \quad (4.5)$$

unde j este numărul de nanotuburi în cluster.

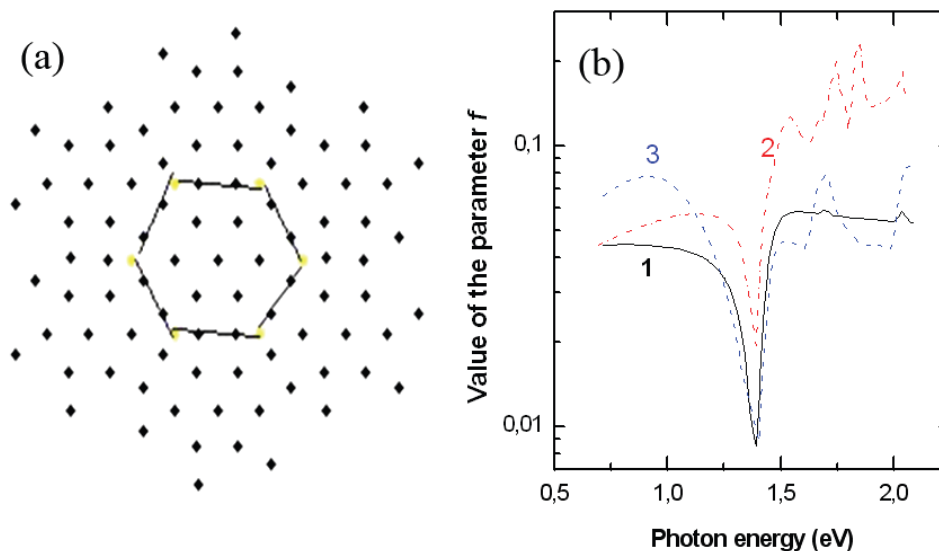


Fig. 4.28. Un grup elementar de nanotuburi de TiO_2 (a), dependența spectrală a parametrului f - (b) pentru un nanotub (1), un cluster de nanotuburi cu ordonare regulată (2), precum și un cluster cu ordonare neregulată (3) [202].

Prin compararea curbelor 1 și 2 din Figura 4.28 (b), putem observa că valoarea minimă în curba 2 este mai mare decât cu curba 1, aceasta semnificând că proprietățile de împrăștiere a luminii pentru un cluster sunt mai slabe decât cele ale unui nanotub. Acest lucru se datorează faptului că $\lambda \sim l_{eff}$ contrar faptului că $\lambda \gg a$. În aceste condiții, sistemul de nanotuburi nu poate fi tratat ca un mediu efectiv omogen perfect, iar dispersia spațială influențează proprietățile optice ale mediului [202]. Cu toate acestea, proprietățile de împrăștiere a luminii de către cluster pot fi îmbunătățite prin introducerea unor dezordonări în aranjamentul de nanotuburi din cluster și prin optimizarea poziției nanotuburilor. Acest lucru se face prin minimizarea valorii parametrului f după cum este prezentat de curba 3 în Figura 4.28 (b).

Proprietățile de focalizare a lentilelor plane asamblate din nanotuburi metalizate de TiO_2 au fost studiate prin calcularea puterii electromagnetice transmise prin lentilă conform relației (4.4). Lungimea de undă a radiației este cea determinată din Figura 4.28 (b), adică energia fonică este 1,39 eV.

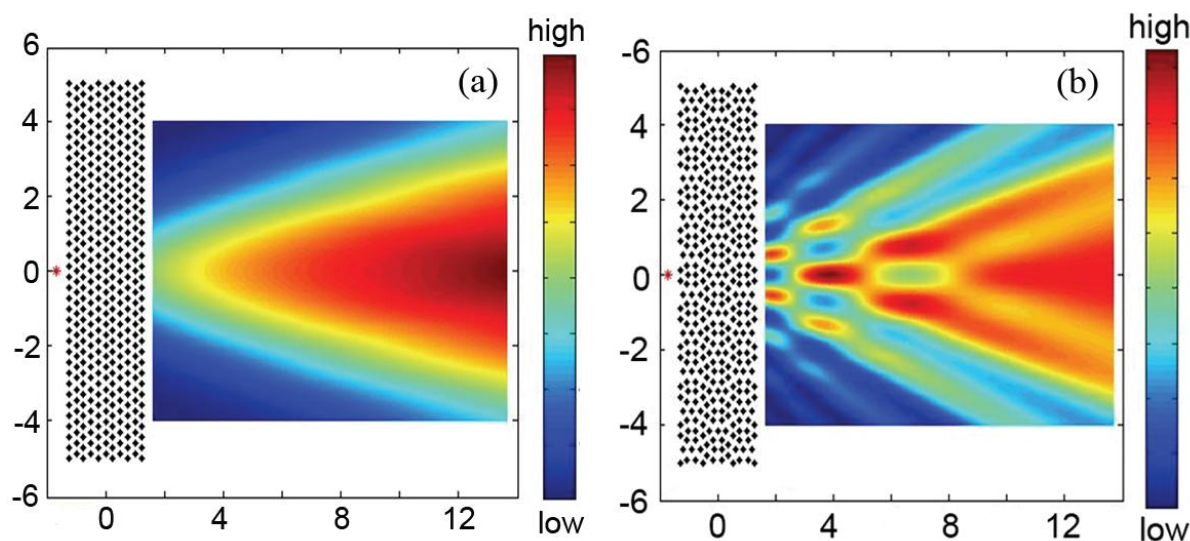


Fig. 4.29. Harta intensității câmpului electric pentru o lentilă plană confecționată din cristal fonic format din nanotuburi ordonate de TiO_2 metalizate (a) și de o super rețea de clustere optimizate (b) [202].

După cum se poate vedea din Figura 4.29, proprietățile de focalizare pentru o lentilă plană asamblată dintr-o super rețea de clustere optimizate sunt mult mai bune decât proprietățile unei lentile asamblate din nanotuburi ordonate. Un efect clar de super lentilă se observă în cazul super rețelei de clustere optimizate (Figura 4.29 (b)), adică $S/\lambda_2 < 1$, unde S este suprafața spotului focal.

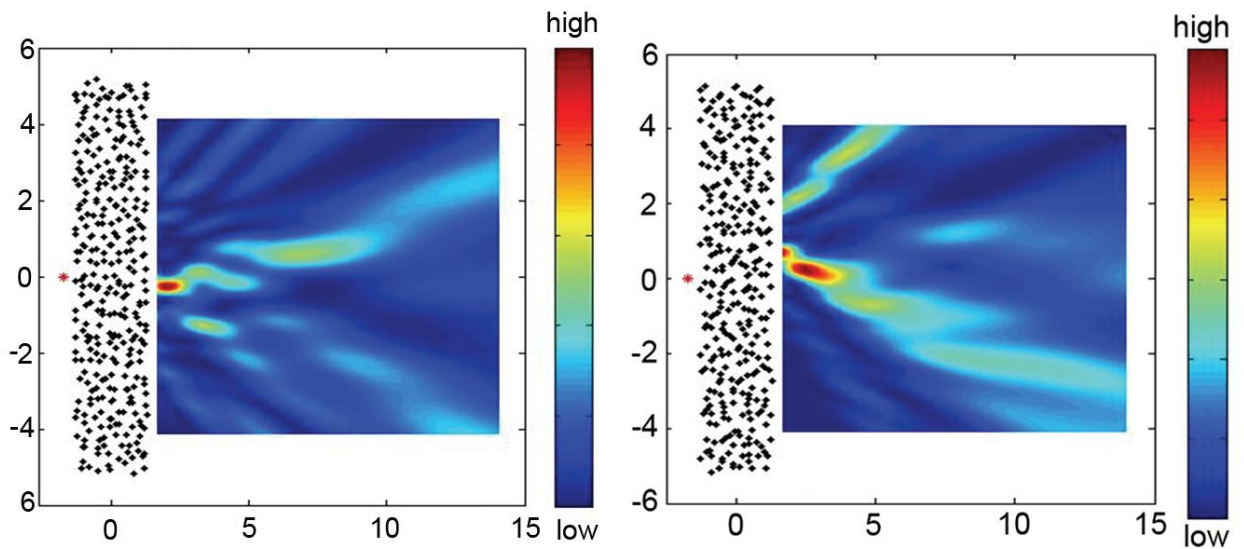


Fig. 4.30. Harta intensității câmpului electric în secțiune transversală a sistemului sursă-imagine 2D obținută cu o lentilă bazată pe un cristal fonic asamblat din clustere de nanotuburi după două proceduri de introduce a dezordinii de 20 % realizate de un generator aleatoriu [202].

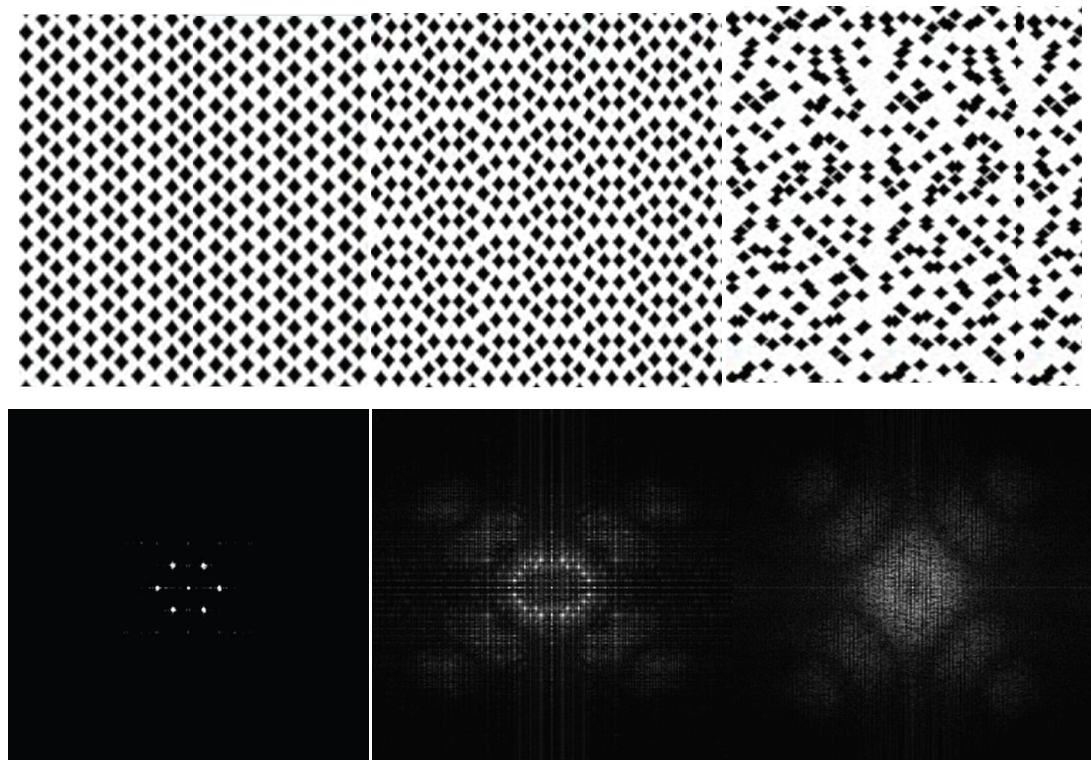


Fig. 4.31. Transformata directă Fourier de la trei aranjamente de nanotuburi: un aranjament ordonat, o super rețea de clustere, și un aranjament dezordonat [202].

De menționat că, lentila asamblată din super rețele de clustere optimizate nu este foarte sensibilă la introducerea dezordonărilor în aranjamentul de nanotuburi. În Figură 4.30 sunt

prezentate proprietățile de focalizare ale lentilelor plane după deplasarea nanotuburilor din poziția reprezentată în Figura 4.29 (b) efectuată cu un generator aleatoriu. Putem concluziona că lentila nu este sensibilă la perturbare.

După cum se vede din Figura 4.31, care reprezintă transformata directă Fourier (DFT) de la trei aranjamente de nanotuburi, introducerea de perturbări în super rețelele de clustere duce la o structură amorfă, indicată printr-un spot aproape uniform în DFT. Prin urmare, printr-o amorfizare relevantă este posibilă construirea lentilelor cu proprietăți excelente de focalizare [202].

4.8. Relaxarea fotoconductibilității și fotoconductibilitatea persistentă în nanotuburi TiO₂

Relaxarea fotoconductibilității este cercetată în nanotuburile de TiO₂ obținute prin tratare electrochimică a foliilor de Ti în electroliți organici urmată de un tratament termic la 400 °C în aer. Fotoconductibilitatea a fost excitată atât în aer cât și în vid cu radiații de la o lampă cu xenon trecute prin diferite filtre pentru a varia intensitatea excitație și lungimea de undă. S-a constatat că relaxarea fotoconductibilității este formată din două componente, o componentă rapidă și una lentă. Aceste două componente se comportă diferit în aer și în vid. Componenta rapidă este mai rapidă în vid, în timp ce componenta lentă în vid este mult mai lentă, ceea ce duce, prin urmare, la fotoconductibilitate persistentă. Este investigată posibilitatea de a elimina starea de fotoconductibilitate persistentă prin expunerea la aer [205].

Este cunoscut faptul că în oxizii nanostructurați, cum ar fi ZnO [206, 207] și TiO₂ [208], aceste proprietăți sunt puternic influențate de stările electronice din banda interzisă, care provin din vacanțele de oxigen și stări de suprafață din cauza oxigenului adsorbit. În nanotuburi de TiO₂ aceste stări pot fi, de asemenea, situate pe suprafața foarte mare a acestora și pot determina transportul de electroni în material.

Vacanțele de oxigen, care sunt de tip intrinsec pentru orice oxizi, sunt rezultatul unui echilibru între moleculele de oxigen neutre formate în faza gazoasă și anionii de oxigen în rețeaua cristalină [208]. Un număr mare de stări de suprafață au fost găsite în nanostructurile de TiO₂. Aceste stări pot crea benzi de suprafață și pot modifica semnificativ proprietățile benzii interzise în raport cu cele ale materialului inițial. Există stările de 0,75 eV și 1,18 eV (electroni captați de vacanțele de oxigen cu sarcina singulară și dublă, respectiv). S-a observat anterior că toate defectele de suprafață din nanostructurile de TiO₂ anatas sunt afectate de adsorbția de oxigen în mediul ce conține oxigen.

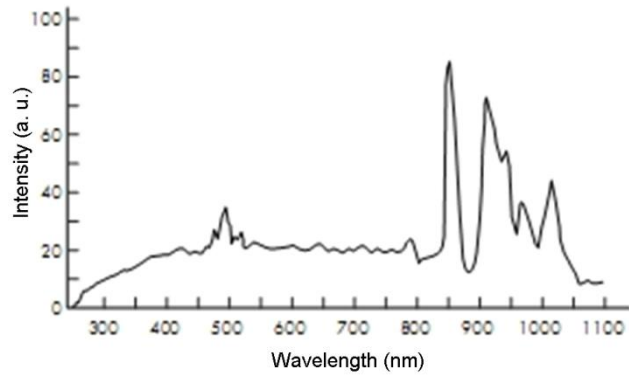


Fig. 4.32. Spectrul lămpii de Xe utilizată pentru excitare [209].

Contacte ohmice au fost formate prin depunerea unui aliaj de InGa [205]. Radiația provenită de la o lampă cu xenon cu spectru prezentat în Figura 4.32 a fost utilizată pentru a excita fotoconductibilitatea.

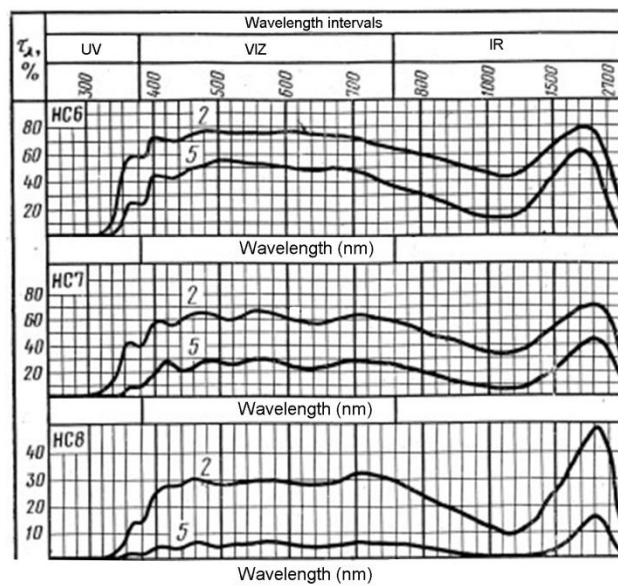


Fig. 4.33. Caracteristica spectrală a filtrelor neutre utilizate pentru diminuarea intensității excitațiilor [209].

Radiațiile parvenite de la lampă au fost trecute prin filtre neutre cu caracteristici spectrale prezentate în Figura 4.33, cu scopul de a varia intensitatea excitației.

Filtre cu caracteristici spectrale ilustrate în Figura 4.34 au fost folosite pentru a selecta excitațiile cu lungimi de undă din domeniul vizibil sau UV, în timp ce filtre cu caracteristici spectrale prezentate în Figura 4.35 au fost folosite pentru a selecta radiațiile cu lungime de undă din spectrul IR.

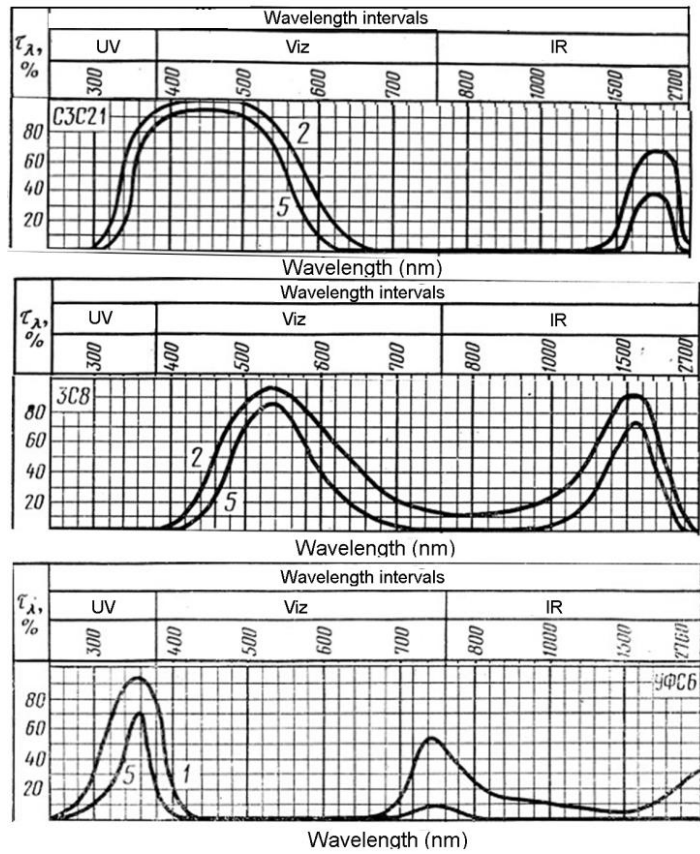


Fig. 4.34. Caracteristicile spectrale ale filtrelor utilizate pentru a selecta excitație cu lungime de undă din domeniul vizibil sau UV de la o lampă cu xenon [209].

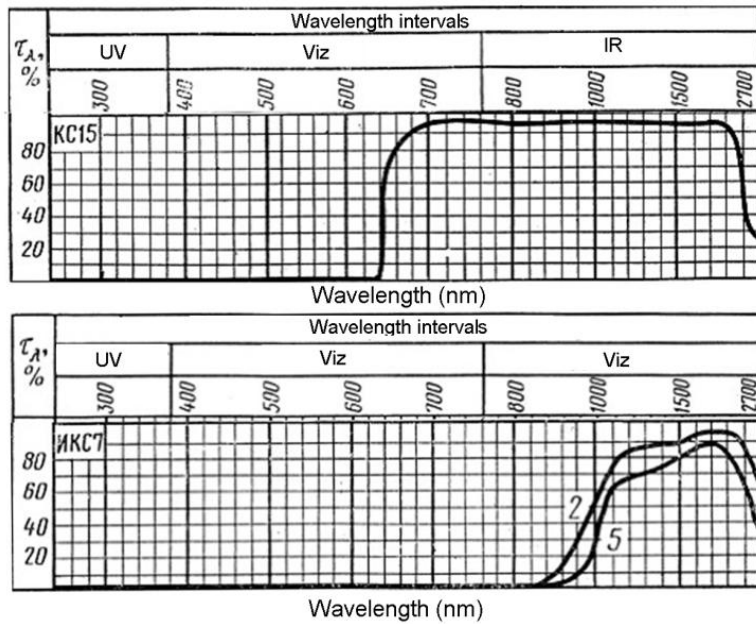


Fig. 4.35. Caracteristicile spectrale ale filtrelor utilizate pentru a selecta radiațiile cu lungime de undă din diapazonul IR [209].

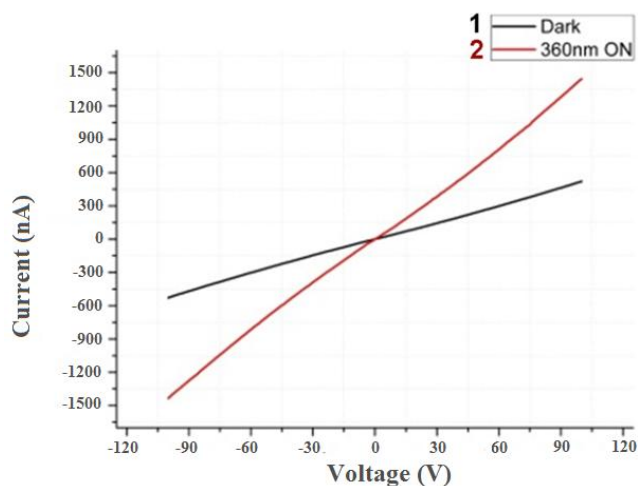


Fig. 4.36. Caracteristicile curent-tensiune a masivelor nanotubulare de TiO₂ la 300 K [205].

În Figura 4.36 sunt prezentate caracteristici curent-tensiune, caracteristici ce prezintă un caracter liniar, atât în întuneric cât și la iluminare. Aceasta este o confirmare a faptului că contactele depuse sunt ohmice. Creșterea și descreșterea fotoconductibilității în cazul masivelor nanotubulare de TiO₂ măsurate în aer la excitarea cu radiație integrată de la o lampă cu xenon sunt prezentate în Figura 4.37. Din această figură se poate constata că relaxarea fotoconductibilității este formată din două componente, o componentă rapidă și una lentă. Componenta rapidă se realizează într-un minut, în timp ce cea lentă durează mai multe ore. Al doilea ciclu de excitație cu același tip de radiație parvenit într-un moment de timp înainte de relaxarea totală a fotoconductibilității duce la un efect similar, dar valoarea atinsă a fotocurentului este mai mare comparativ cu cea din primul ciclu de excitație [205].

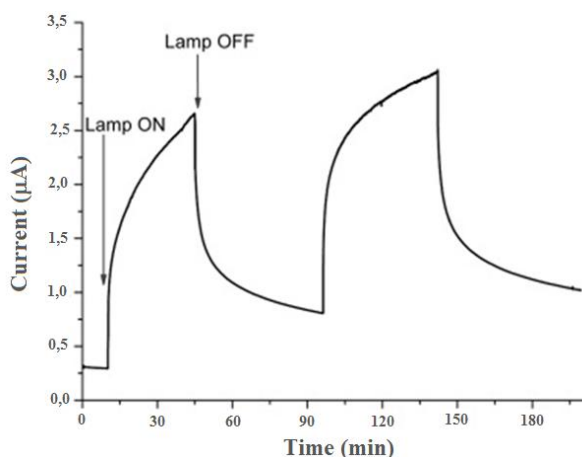


Fig. 4.37. Relaxarea fotoconductibilității în nanotuburi de TiO₂ excitate în aer de către radiația integrală parvenită de la o lampă cu xenon [205].

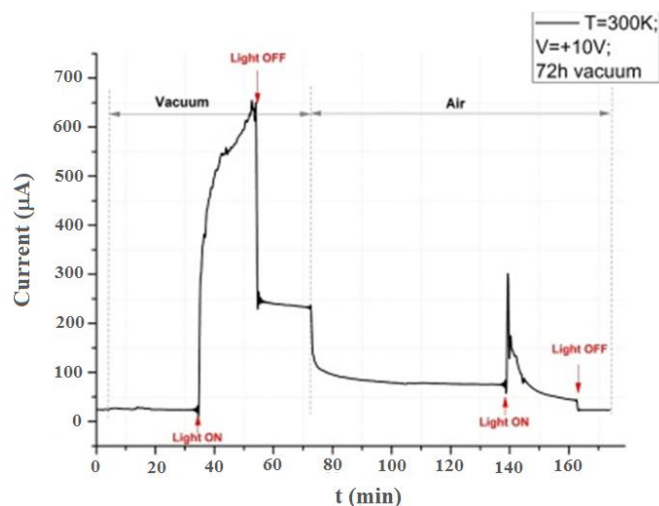


Fig. 4.38. Creşterea şi relaxarea fotoconductibilităţii în nanotuburile de TiO_2 la excitaţie în vid cu radiaţie integrală parvenită de la o lampă cu xenon, urmată de introducerea de aer şi o a doua excitaţie cu radiaţii de la lampa cu xenon [205].

Repetarea măsurărilor în vid a demonstrat o creştere considerabilă a curentului de întuneric, ceea ce înseamnă că rezistivitatea probei a scăzut. Acest efect este, cel mai probabil, legat de desorbţia oxigenului de pe suprafaţa nanotuburilor de TiO_2 . Acest comportament este tipic pentru semiconductori oxizi în aer. Relaxarea fotoconductibilităţii în vid este diferită de cea din aer (Figura 4.38). Componenta de relaxare rapidă în vid este chiar mai rapidă, acesta fiind în limita câtorva secunde, în timp ce componenta lentă este mult mai lentă în comparaţie cu relaxarea în aer, ceea ce duce la o fotoconductibilitate persistentă.

Cum era de aşteptat, introducerea aerului duce la scăderea curentului datorită creşterii rezistivităţii. Cu toate acestea, starea de fotoconductibilitate persistentă pe probă pare să se fi păstrat. Acest fapt este confirmat de valoarea mult mai mare a curentului la întuneric decât curentul iniţial la întuneric (Figura 4.37), precum şi printr-un comportament absolut diferit la fotoexcitare. În locul unui fotocurent de creştere obişnuit şi altuia de relaxare prezentate în (Figura 4.37), există un curent rapid sub formă de impuls urmat de o scădere treptată a curentului la excitaţie parvenită de la lampa de xenon. Ca rezultat al acestei excitaţii, proba este transferată într-o nouă stare cu rezistivitatea la întuneric aproape egală cu cea a conductibilităţii iniţiale la întuneric în vid. Aşa cum se arată în Figura 4.39, componenta de relaxare lentă a fotoconductibilităţii în aer este absentă în această stare, în timp ce comportamentul în vid este similar cu cel anterior. Fotoexcitarea în vid duce din nou la o stare de fotoconductibilitate persistentă, în timp ce introducerea aerului şi a fotoexcitării duce la repetarea ciclului (Figura 4.39).

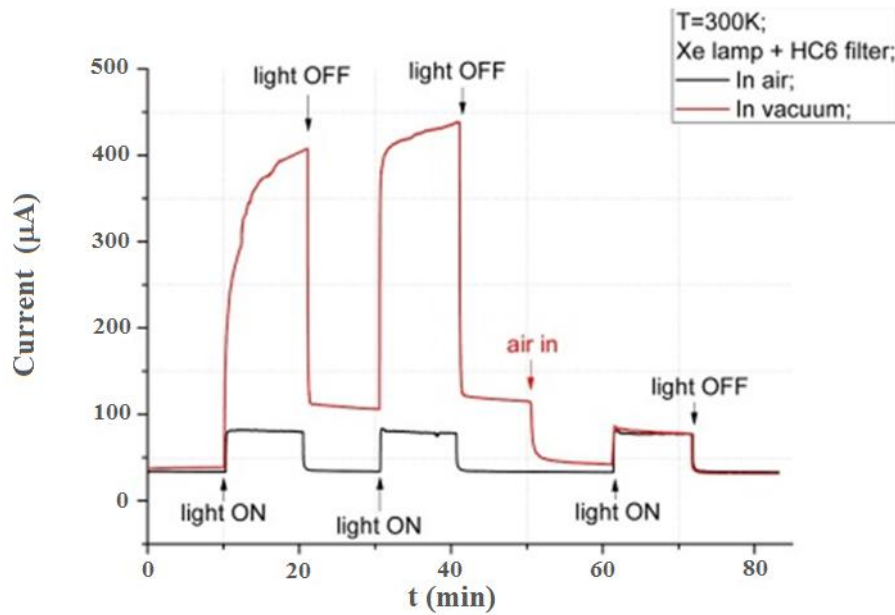


Fig. 4.39. Creşterea și relaxarea fotoconductibilității în masivele nanotubulare de TiO_2 la o excitație repetată în aer și în vid cu radiații de la o lampă cu xenon ce a trecut printr-un filtru optic HC6 [205].

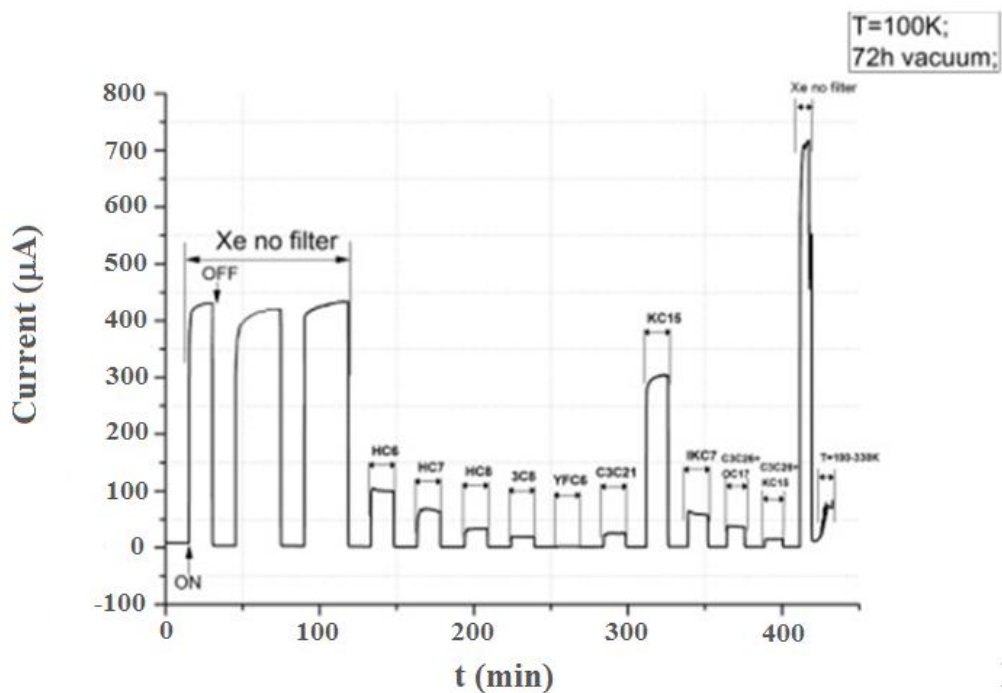


Fig. 4.40. Fotoconductibilitatea nanotuburilor de TiO_2 la excitație cu radiația de la lampa cu xenon trecută prin diferite filtre [205].

Investigarea fotoconductibilității masivelor nanotubulare de TiO_2 la excitație cu radiații parvenite de la lampa de xenon și trecute prin diferite filtre (Figura 4.40) sugerează că

fotoconductibilitatea este în principal extrinsecă, deoarece aceasta este puternic excitată de lumină IR produsă de o radiație trecută prin filtrele KC15 și ИКC7, în timp ce este greu excitată de lumina UV intrinsecă produsă de radiația trecută prin filtru УФC6 [205].

4.9. Modificarea structurii cristaline a nanotuburilor de TiO₂ prin înscrierea directă, utilizând lumina laser focusată

În continuare va fi prezentat procedeul de tratare termică a nanotuburilor de TiO₂ cu ajutorul fascicului laser focalizat. Rezultatele caracterizării probei cu ajutorul microscopiei optice și electronice de scanare, imagistica catodoluminiscentei, împrăștierii Raman și spectroscopiei de scanare sunt comparate cu cele de pe probele supuse unui tratament termic convențional [210]. Datele obținute demonstrează posibilitățile de control a structurii cristalografice a nanotuburilor de TiO₂ și înscrierea directă cu ajutorul unui fascicul laser. Aceste constatări deschid noi perspective pentru proiectarea și fabricarea arhitecturilor spațiale bazate pe nanotuburi TiO₂ [211].

Diferența dintre indicii de refracție pentru rutil și anatas este suficient de mare pentru a asigura o reflexie internă totală la interfața lor [212]. Reieșind din acest fapt se poate considera că masivele nanotubulare de TiO₂ sunt promițătoare pentru elaborarea structurilor ghid de undă optică, cu condiția că designul lor spațial poate fi realizat prin încălzirea locală.

S-a demonstrat că designul de micro-structuri spațiale ce constau din nanotuburi de TiO₂ cu structură cristalografică controlată poate fi realizat prin înscrierea directă cu un fascicul laser focalizat [210, 211].

Condițiile tehnologice de preparare a nanotuburilor de TiO₂ în baza foliilor de Ti detaliat au fost descrise anterior [172]. În rezultatul acestor acțiuni s-au obținut nanotuburi de TiO₂ cu un diametru exterior aproximativ 200 nm și grosimea peretelui de 70-80 nm. Probele obținute au fost supuse unui tratament termic în atmosferă de azot timp de 30 minute la temperaturi între 400 °C și 900 °C în cuptor, sau au fost încălzite local cu un laser cu corp solid excitat de o diodă, cu lungimea de undă de 532 nm și o putere de 7-20 mW concentrată într-o suprafață de 20 μm² [210, 211].

Imaginile TEM ale nanotuburilor de TiO₂ obținute în urma anodizării electrochimice și apoi tratate termic la 400 °C și 900 °C sunt prezentate în Figura 4.41.

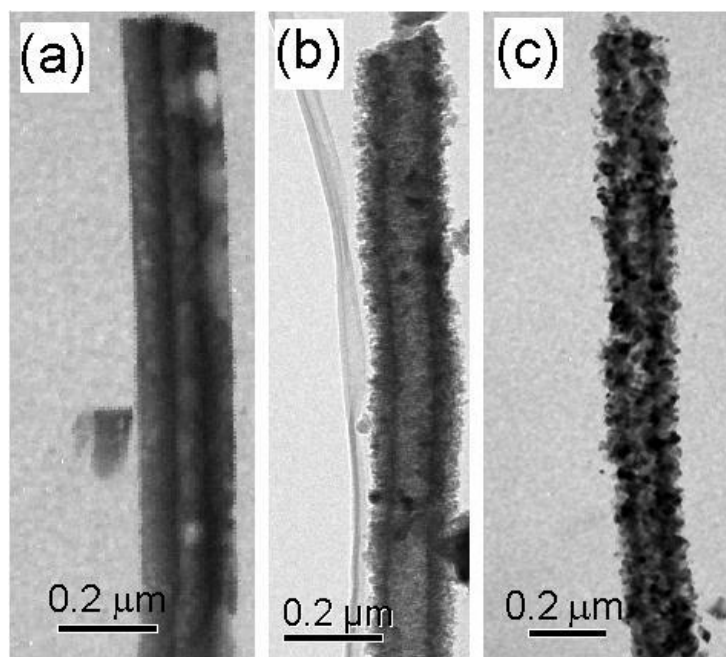


Fig. 4.41. Imaginile TEM ale nanotuburilor de TiO_2 obținute în urma anodizării electrochimice și apoi tratate termic la $400\text{ }^\circ\text{C}$ și $900\text{ }^\circ\text{C}$ [210].

Nanotuburile obținute inițial dispun de pereți relativ netezi. Tratarea termică la $400\text{ }^\circ\text{C}$ duce la formarea rugozităților pe pereții nanotuburilor. Cu toate acestea, pereții sunt încă bine definiți. Creșterea temperaturii tratamentului termic la $900\text{ }^\circ\text{C}$ duce la porosificarea în continuare a pereților nanotubului. În urma acestui procedeu se evidențiază și cristalitele din care este format tubul [211].

Structura cristalină a nanotuburilor este vizibilă în imaginile obținute prin microscopia electronică de transmisie de înaltă rezoluție (HRTEM) prezentate în Figura 4.42 (a). Pereții nanotuburi obținuți inițial sunt predominant din TiO_2 amorf. Proba calcinată la $400\text{ }^\circ\text{C}$ este formată din regiuni cu plane atomice bine definite (Figura 4.42 (b)), cu distanța interplanară de $0,4\text{ nm}$ după cum se poate deduce din profilul prezentat în inserarea din Figura 4.42 (b). Cu toate acestea, unele regiuni amorfă pot fi, de asemenea, evidențiate. Eșantionul supus calcinării ulterioare la $900\text{ }^\circ\text{C}$ este complet cristalin (Figura 4.42 (c)) [210, 211].

Regiuni anumite ale masivelor nanotubulare de TiO_2 au fost supuse unui tratament cu un fascicul laser de diferite puteri. În imaginea micro-catodoluminiscentei (Figura 4.43 (a)) se poate vedea o emisie luminoasă verde (500 nm) ce provine de la periferia regiunii marcate cu un spot laser cu o putere de 13 mW , în timp ce nici o emisie nu se observă din interiorul marcării. O emisie similară, dar cu o intensitate mai joasă, este observată la 650 nm . Imaginea pancromatică

a CL (Figura 4.43 (c)) sugerează că, spre deosebire de periferia regiunii marcate cu un spot laser, din interiorul regiunii marcate nu există nici o emisie la orice lungime de undă.

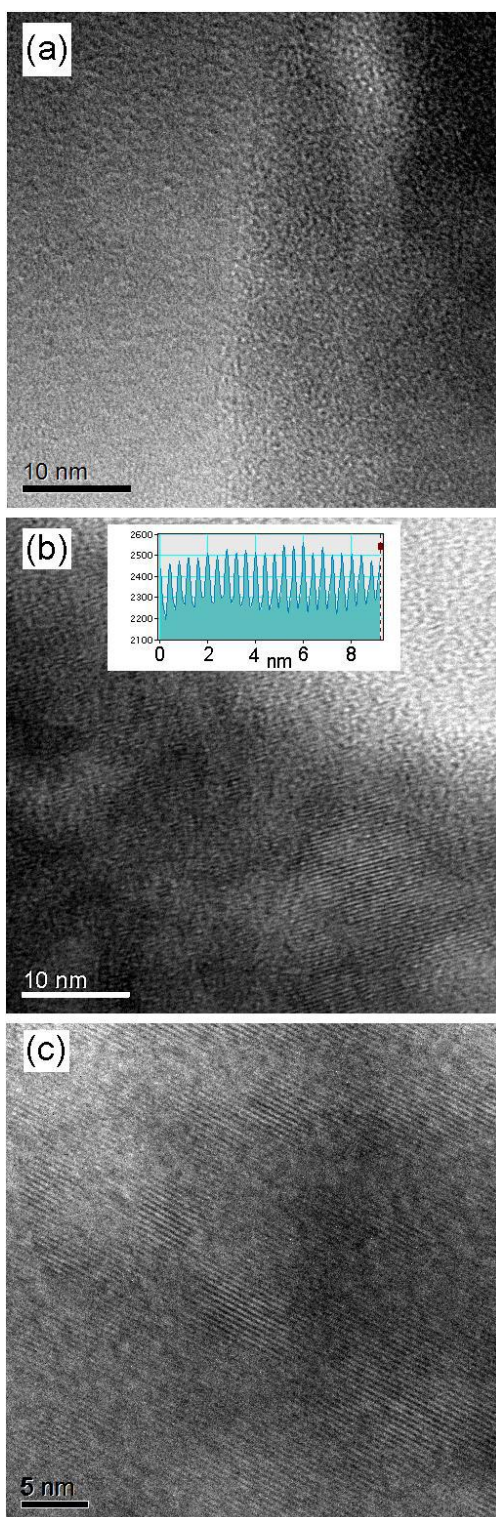


Fig. 4.42. Imaginile HRTEM ale unui nanotub inițial de TiO_2 obținut în urma anodizării electrochimice (a), un nanotub tratat termic la $400\text{ }^\circ\text{C}$ (b) și unul tratat termic la $900\text{ }^\circ\text{C}$ [210].

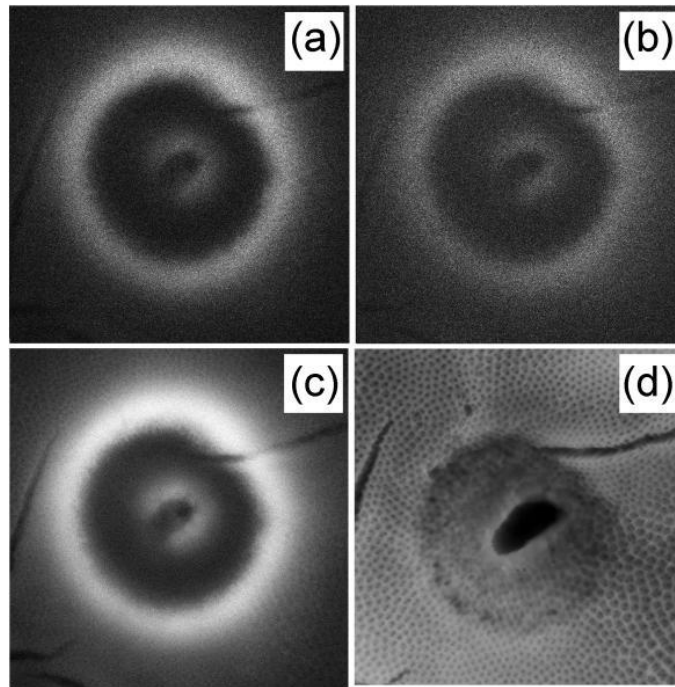


Fig. 4.43. Imaginea micro-catodoluminiscentei măsurată la 500 nm (a), 650 nm (b), imaginea pancromatică (c) și imaginea SEM (d) preluate de pe un masiv nanotubular de TiO_2 marcat de un spot laser cu o putere de 13 mW. Câmpul de vedere al imaginii este de 11,33 μm [210, 211].

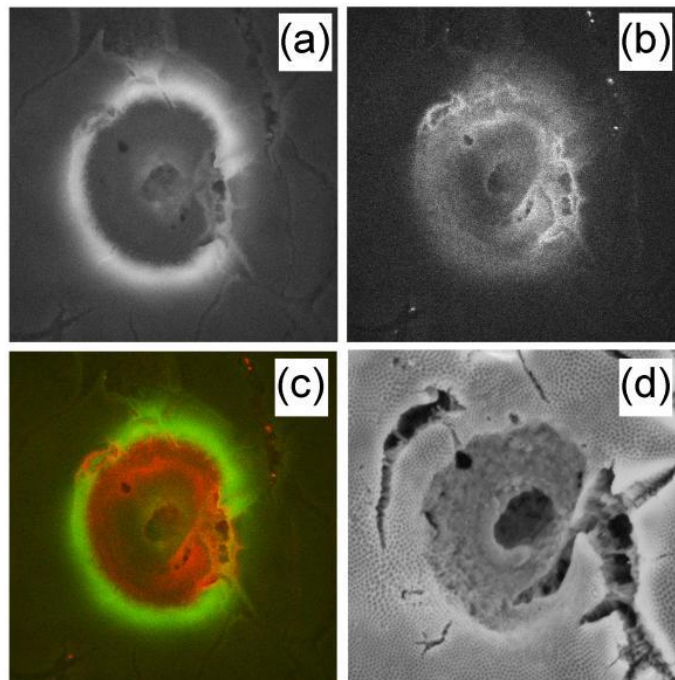


Fig. 4.44. Imaginea Micro CL măsurată la 550 nm (a), 800 nm (b), imaginea bicoloră(c) și imaginea SEM (d) preluată dintr-un masiv nanotubular de TiO_2 marcată de un spot laser cu o putere de 20 mW. Câmpul de vedere al imaginii este de 19,0 μm .

Imaginea CL este diferită atunci când puterea fascicului laser este mărită până la 20 mW (Figura 4.44). Deși emisia verde provine de la periferia regiunii marcate cu spotul laser similar cu cazul anterior (Figura 4.44 (a)), o emisie IR la 800 nm se observă din interiorul regiunii marcate de raza laser (Figura 4.44 (b)). CL cu diferite lungimi de undă emisă din diferite regiuni după marcarea cu fascicul laser este bine ilustrată în imaginea bicoloră (Figura 4.44 (c)).

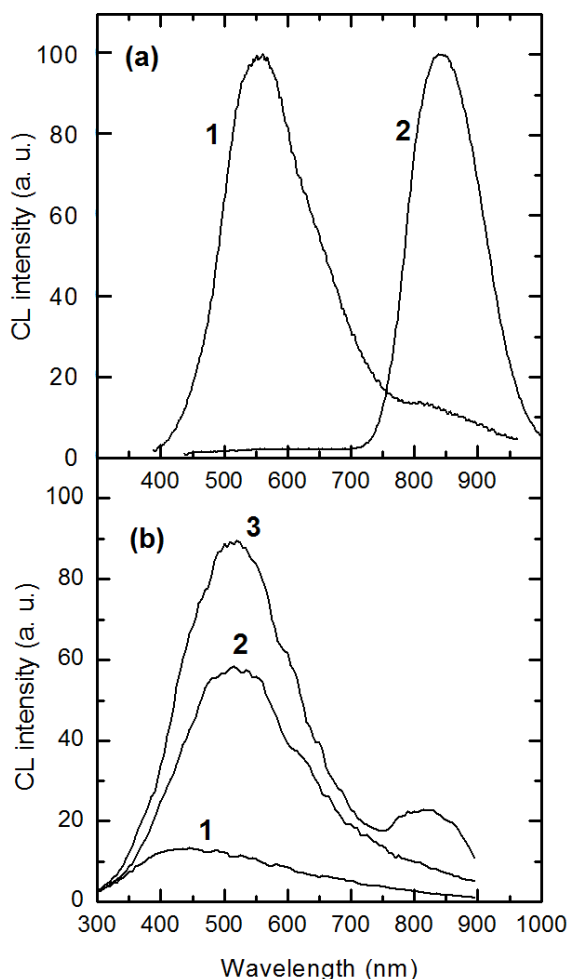


Fig. 4.45 (a) Spectrele de CL ale masivelor nanotubulare de TiO_2 tratate termic timp de 30 min la 500 °C (1) și 800 °C (2); (b) Spectrele CL ale unei regiuni a unui masiv nanotubular de TiO_2 inițial (1), sau supus unui tratament cu un spot laser cu putere de 13 mW (2), sau 20 mW (3) [210].

Imaginile din Figura 4.44 sunt explicate prin analiza spectrelor CL prezentate în Figura 4.45. Spectrul CL al unui masiv nanotubular de TiO_2 inițial (Figura 4.45 (b)) prezintă o bandă de emisie largă și slabă de la 300 nm la 900 nm, care corespunde unei structuri amorfe, ce poate conține unele incluziuni de fază anatase. Spectrul integral de CL de pe un segment lăsat de raza laser cu puterea de 13 mW pe același masiv nanotubular de TiO_2 prezintă o bandă mai intensă la

500-550 nm, cu o porțiune ce se extinde până la 900 nm. O nouă bandă a CL la 800-850 nm apare în spectrul unei probe supuse unui tratament cu fascicul laser cu puterea de 20 mW.

Benzi similare CL sunt caracteristice pentru masivele nanotubulare de TiO_2 tratate termic în cuptor (Figura 4.45a). Spectrul CL al unui eșantion calcinat la 500°C constă dintr-o bandă la 550 nm, care se datorează stărilor de suprafață și excitonilor auto-captați în faza anatase [213, 172], și două picuri la 600 – 650 nm și 800 – 850 nm legate de vacanțele de oxigen din faza anatase și, respectiv, ionii interstițiali de Ti^{3+} în faza rutile [214, 215]. Spectrul probei tratate termic la 800°C este total dominat de ultima bandă, care provine de la faza rutile.

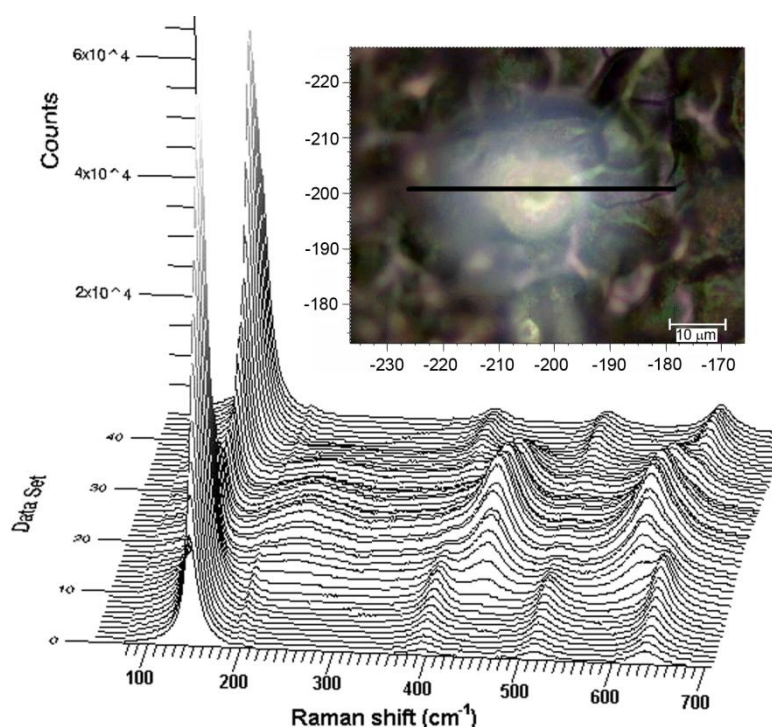


Fig. 4.46. Spectrele Raman pentru masivul nanotubular de TiO_2 măsurat pe amprenta lăsată de un spot laser cu puterea de 20 mW așa cum este ilustrat în Figura 4.44. În insert este prezentată imaginea obținută de la microscopul optic, iar linia neagră indică linia de scanare a spectrului Raman [210].

Această analiză sugerează că emisia luminoasă în verde de la periferia regiunii marcate de un spot laser, provine de la faza de anatase, în timp ce emisia IR la 800 nm – 850 nm din interiorul amprentei lăstate de spotul laser vine de la faza rutil [210, 211].

Scanarea spectrului Raman de-a lungul suprafeței tratate de spotul laser confirmă în mod convingător că regiunea spotului laser prezintă o structură de tip rutile, în timp ce periferia are o structură anatase (Figura 4.46). Aceste rezultate sunt în deplin acord cu datele CL.

4.10. Senzori de H₂ în baza unui singur nanotub de TiO₂

Este bine cunoscut faptul utilizării membranelor nanostructurate de TiO₂ în senzori de gaz, însă până în prezent nu au fost realizate dispozitive în baza unui singur nanotub de TiO₂. În continuare se prezintă metoda de obținere a unui nanosenzor în baza unui singur nanotub precum și demonstrarea capacităților de reacție la acțiunea unui gaz, în cazul dat la hidrogen. Separarea nanotuburilor individuale din membrana nanotubulară a fost realizată utilizând baia cu ultrasunet. Membrana a fost plasată într-un vas cu etanol și supusă ulterior acțiunii ultrasunetului pe o durată de 10 s. Astfel a fost obținută o soluție de etanol cu nanotuburi de TiO₂ dispersate în ea. Apoi o picătură de etanol ce conține nanotuburi de TiO₂, cu pipeta, a fost plasată pe suportul de Si cu contacte de Au. Nanotuburile au fost plasate între contacte utilizând micro-manipuloarele în interiorul instalației FIB/SEM [216].

Pentru depunerea contactelor de Pt pe nanotuburile singulare de TiO₂ a fost utilizat echipamentul FIB/SEM instrument Dualbeam Helios Nanolab (FEI) (10 kV, 0,17 nA) [217].

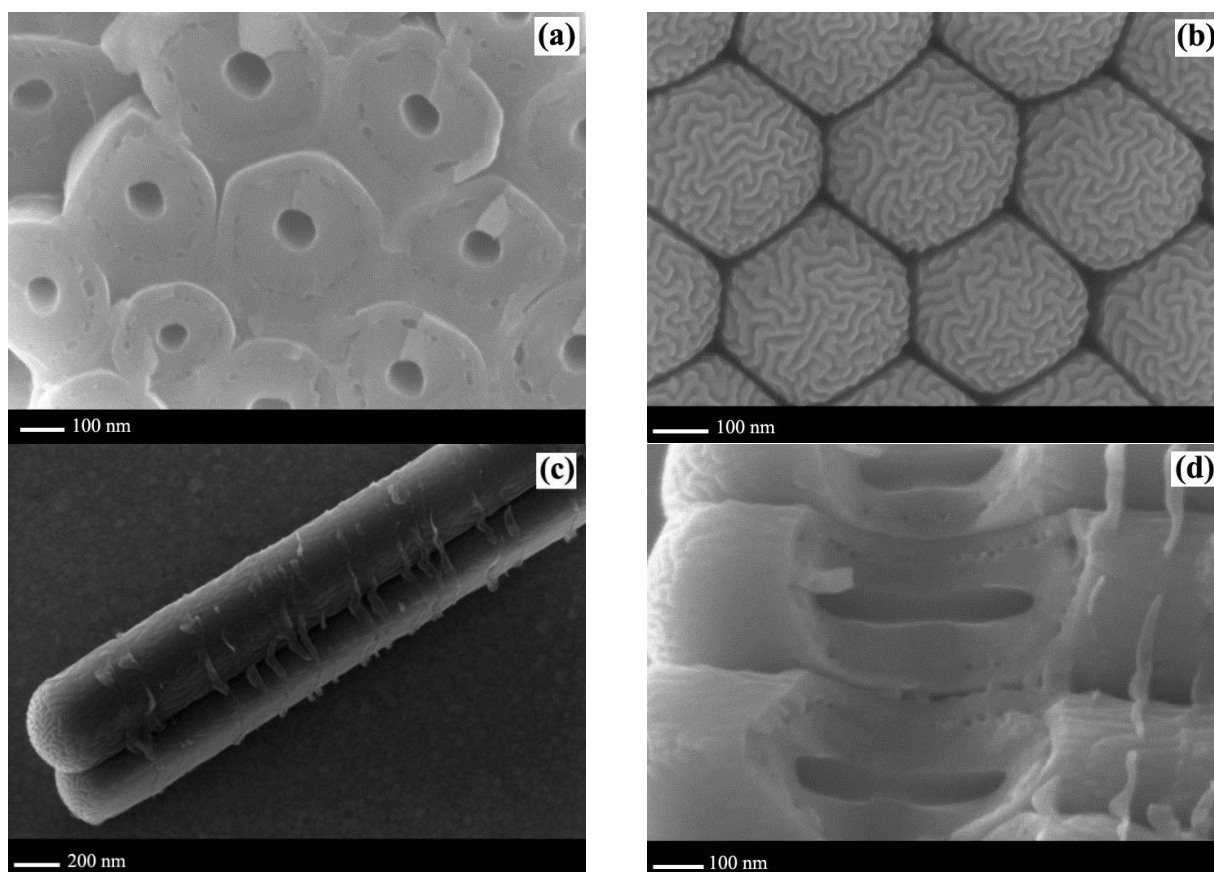


Fig. 4.47. Imaginile SEM ale membranei nanotubulare de TiO₂ utilizate la realizarea senzorilor: (a) vedere de sus; (b) vedere de jos, se observă amprentele nanotubulare; (c) vedere laterală; (d) vedere în secțiune a unor nanotuburi de TiO₂ [216].

În rezultatul procesului de anodizare electrochimică descrisă anterior au fost obținute membrane compuse din nanotuburi de TiO_2 . În Figura 4.47a este prezentată imaginea SEM de sus a membranei nanotubulare de TiO_2 . Imaginea SEM a stratului inferior a membranei nanotubulare de TiO_2 , în care se observă amprente individuale ale nanotuburilor este prezentată în Figura 4.47b. Important de notat că, contrar așteptărilor, suprafața inferioară nu prezintă un strat neted, ci este ”brăzdată” de numeroase circumvoluțiuni și prezintă un desen unic pentru fiecare tub în parte. Acest desen este ca o amprentă a tubului, oferind pe viitor posibilitatea identificării fiecărui tub în parte.

De menționat că nanotuburile obținute constau de fapt din doi pereți care sunt izolați între ei de un mic spațiu, după cum se observă din imaginea SEM în secțiune (Figura 4.47d). Structura tubulară cu pereți dubli a fost observată anterior și de către alte grupuri de cercetători [171]. Conform observațiilor experimentale asupra imaginilor din Figura 4.47d, nanotuburile sunt separate între ele de spații nanometrice fiind totodată legate cu formațiuni nanomembranare. Ulterior acest fapt ne permite separarea mai ușoară a nanotuburilor.

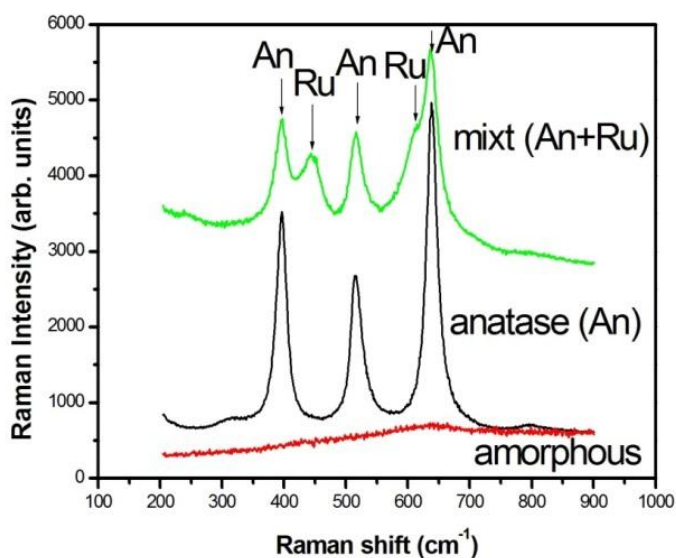


Fig. 4.48. Rezultatele analizei Raman obținute de pe nanotuburile de TiO_2 inițiale, tratate termic la $450\text{ }^\circ\text{C}$ și tratate termic la $650\text{ }^\circ\text{C}$ [216].

Pentru a obține nanotuburi cu diferită formă cristalină, membranele inițiale au fost supuse tratamentului termic post anodizare. Astfel membranele au fost tratate termic la temperatura de $450\text{ }^\circ\text{C}$, timp de 2 ore, pentru a obține nanotuburi cu structura cristalină anatase. După tratamentul termic la $650\text{ }^\circ\text{C}$ au fost obținute nanotuburi cu structură cristalină mixtă

(anatase și rutile). Astfel au fost fabricate trei tipuri de nanotuburi cu structura cristalină amorfă, anatase și mixtă (în care au fost detectate atât faza anatase cât și faza rutile). Aceste date au fost confirmate de rezultatele analizei micro Raman, prezentate în Figura 4.48.

Din datele prezentate în Figura 4.48 se poate vedea că nanotuburile de TiO_2 obținute inițial au structura amorfă, în timp ce cele tratate termic la $450\text{ }^\circ\text{C}$ prezintă o structură cristalină anatase. Picurile de la 399 , 514 și 639 cm^{-1} corespund fazei anatase [178]. Pe lângă aceste trei picuri, în spectrul Raman pentru probele tratate termic la $650\text{ }^\circ\text{C}$ mai sunt observate două picuri la 447 și 612 cm^{-1} , care corespund fazei rutile [72].

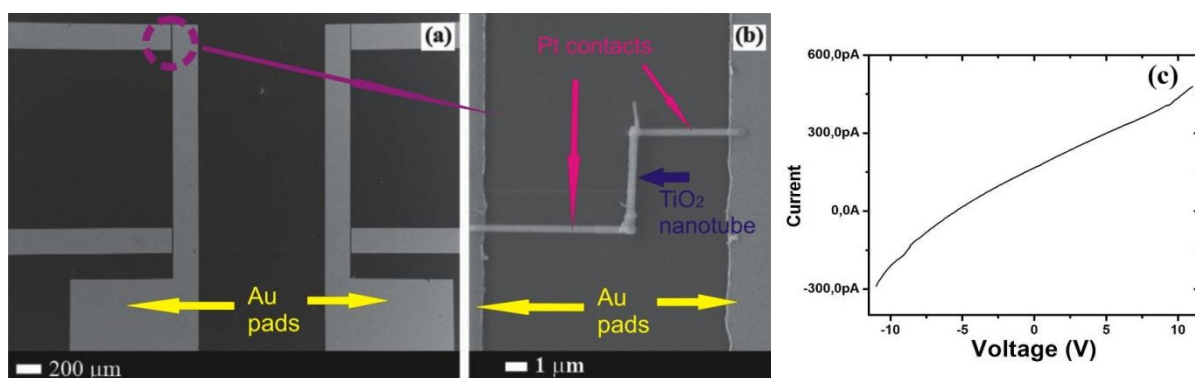


Fig. 4.49. (a) Imagine SEM a suportului Si/SiO₂; (b) Imaginea SEM a nanosenzorului de gaz realizat în baza unui singur nanotub cu structura cristalină amorfă, (c)- dependența curent tensiune a senzorului [216].

În Figura 4.49 (b) este prezentată imaginea SEM obținută de pe nanosenzorul de gaz fabricat în FIB/SEM în baza unui singur nanotub de TiO_2 cu structura cristalină amorfă. Nanosenzori similari au fost obținuți și de pe alte probe cu structură cristalină amorfă, anatase și mixtă (amestec de anatase și rutile). Curba dependenței curent tensiune prezintă o caracteristică quasi-liniară (Figura 4.49 (c)). De notat că potențialul aplicat asupra senzorilor a fost în limitele de $+10\text{ V}$ și -10 V . Drept material pentru confecționarea contactelor pe nanotuburi a servit Pt.

Pentru a cerceta răspunsul la gaze a nanosenzorului în baza unui singur nanotub de TiO_2 , dispozitivul a fost plasat în instalația de testare respectivă [217]. Pentru toți senzorii cu structuri cristaline diferite, răspunsul la H_2 a fost testat la temperatura camerei. În cazul tuturor senzorilor s-a observat o creștere a curentului în momentul expunerii la H_2 și o restabilirea la valoarea inițială în absența hidrogenului [216].

Răspunsul senzorului este destul de stabil și se repetă pe parcursul mai multor cicluri de expunere la gaze. Cu toate acestea, din câte se observă din Figura 4.50, există deosebiri

semnificative în răspunsul la gaz pentru fiecare senzor în parte. După încetarea expunerii la gaze, în cazul nanotuburilor amorfe și a celor cu structură cristalină anatase se observă două pante, o pantă mai rapidă și alta mai lentă. În cazul senzorilor obținuți din nanotuburi amorfe valoarea curentului crește până la valoarea maximă mai lent decât în cazul senzorilor nanotubulari cu structura cristalină anatase. Iar în cazul nanosenzorilor cu structura cristalină anatase și rutil, se observă că timpul de reacție este mult mai rapid [216].

La deconectarea gazului, în cazul senzorilor realizați din nanotuburi de TiO_2 amorfe și cu structură cristalină anatase scăderea curentului are loc în doua trepte, în prima treaptă curentul scade cu 90 % din valoarea maxima timp de 30-40 s, după care urmează panta mai puțin abruptă într-un timp de 20-30 s (Figura 4.50 (a)). În cazul senzorilor cu structura cristalină anatase (Figura 4.50 (b)) în prima etapă are loc o scădere rapidă a curentului cu o durată de circa 5 s, urmată de una lentă cu o durată de circa 110 s.

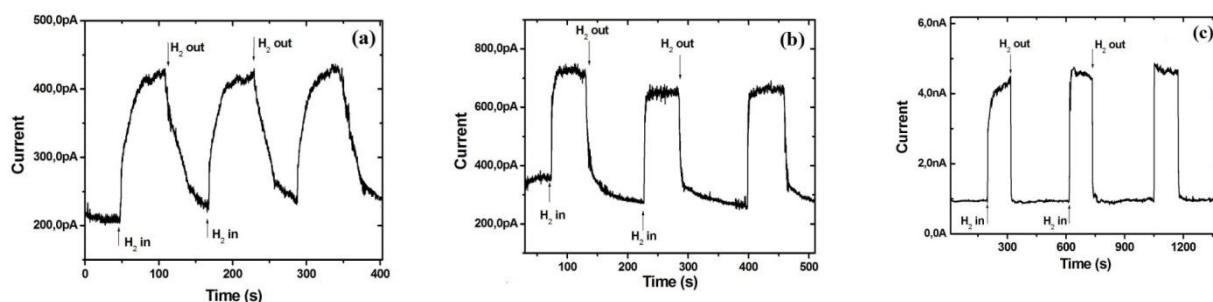


Fig. 4.50. Răspunsul senzorilor nanotubulari de TiO_2 cu structura cristalină (a)- amorfă, (b)- Anatase și (c)- Anatase și Rutil la H_2 [216].

Cele mai bune rezultate au fost obținute în cazul senzorilor tratați termic la 650°C , adică dispozitivelor în baza nanotuburilor de TiO_2 cu structură cristalină mixtă (anatase și rutil). Timpul de răspuns în cazul senzorilor dați a fost cel mai mic, cu valoare de circa 1-2 secunde, de asemenea și timpul de recuperare după expunerea la gaz.

4.11. Concluzii la capitolul 4

1. În rezultatul efectuării studiilor date a fost investigat procesul de formare a tuburilor din bioxid de titan în soluție de etilenglicol cu adăugare de acid fluorhidric și acid ortofosforic. S-a observat că procesul de formare a tuburilor depinde în mare măsură de componența electrolitului (pH) și potențialul aplicat. Prin combinarea reușită a acestor factori s-au obținut membrane formate din tuburi de TiO_2 aranjate compact. Grosimea membranelor

de TiO_2 este direct proporțională cu timpul de oxidare anodică, însă la durate îndelungate de oxidare în cazul concentrațiilor mai ridicate s-a observat procesul de disoluție pe suprafață a nanotuburilor de TiO_2 . În tub, odată cu adâncimea, are loc micșorarea diametrului interior, ceea ce denotă faptul că în procesul de oxidare anodică are loc și procesul de corodare din interior a acestuia.

2. În rezultatul studiului la temperaturi joase s-au evidențiat câteva momente cheie în prepararea nanotuburilor de TiO_2 la temperatură joasă în electrolit de etilenglicol așa ca:
(a) formarea stratului de nucleație auto-ordonat, (b) structuri nanotubulare cu pereți dubli, (c) conexiunea genetică a învelișului extern al nanotuburilor cu stratul de nucleere, (d) structura stratificată a nanotuburilor cu plane de clivaj perpendiculare axei nanotuburilor, (e) transformarea secțiunii nanotuburilor din hexagonală în cilindrică la creșterea temperaturii, (f) independența diametrului extern a nanotuburilor și a densității de împachetare a nanotuburilor de temperatura electrolitului, (g) posibilitatea schimbării diametrului intern al nanotuburilor de la 10 nm până la peste 250 nm prin creșterea temperaturii electrolitului de la $-20\text{ }^\circ\text{C}$ la $+50\text{ }^\circ\text{C}$. Aceste descoperiri vor permite pe viitor de a fabrica masive ordonate de nanotuburi de TiO_2 cu diametrul intern modulat prin simpla schimbare a temperaturii procesului de anodizare ce prezintă un interes considerabil pentru fabricarea, spre exemplu, a cristalelor fotonice.
3. Proprietățile structural morfologice și optice ale straturilor poroase de dioxid de titan obținute prin anodizarea electrochimică a folii de titan au fost studiate în funcție de condițiile tehnologice de preparare, și a tratamentului termic ulterior anodizării electrochimice. Folia de Ti a fost supusă anodizării electrochimice în soluții apoase și ne apoase de HF și H_3PO_4 prin aplicarea diferitor condiții de anodizare. Au fost preparate nanotuburi de TiO_2 cu diametrul de la 30 nm la 250 nm și de lungime controlată. Influența tratamentului termic asupra proprietăților de structură a nanotuburilor de TiO_2 au fost investigate cu ajutorul analizei difracției razelor X și analizei împrăstierii Raman. S-a determinat că probele obținute inițial au structură amorfă. Odată cu creșterea temperaturii de tratare termică până la $300\text{ }^\circ\text{C}$ se obține o structură anatase. Începând cu valoarea de $600\text{ }^\circ\text{C}$ se obține o structură formată dintr-un amestec de anatase și rutil. Transformarea completă în fază rutil are loc la temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$. S-a observat luminiscenta la temperatură joasă pentru ambele faze. A fost analizată originea benzilor de luminiscentă și s-a stabilit că luminiscenta la temperaturi scăzute a masivelor

nanotubulare este dominată de emisiile excitonice și benzile PL legate de tranzițiile electronice de pe capcanelor de sub banda de conducție către banda de valență.

4. Nanotuburile obținute la temperaturi joase au demonstrat proprietăți de catodoluminiscentă, astfel sugerând formarea modurilor rezonatorii în nanotuburi individuale izolate, precum și în clustere formate din mai multe nanotuburi. Aceste constatări deschide calea unor aplicații mai largi a nanotuburilor de TiO_2 în dispozitive și circuite fotonice.
5. Studiul asupra luminescenței demonstrează posibilitățile de consolidare a luminescenței parvenite de la nanotuburi de TiO_2 , prin acoperire cu straturi metalice. Intensitatea fotoluminescenței în apropierea benzii interzise pentru nanotuburile de TiO_2 anatas, cu diametrul mediu de 250 nm și grosimea peretelui de 70 nm, este majorată cu un ordin de mărime prin acoperirea cu straturi de Ag cu grosimea de 20 nm, în timp ce efectul straturilor de Au este nesemnificativ. Îmbunătățirea se datorează efectului plasmonic de suprafață în straturile de Ag. Această sugestie este susținută prin calculele relațiilor de dispersie a plasmonilor de suprafață la interfața Ag/ TiO_2 și de măsurarea spectrelor de transmisie a nanotuburilor de TiO_2 neacoperite și acoperite cu metal.
6. Pentru probele tratate în flacără de metan s-a constatat că creșterea luminescenței în verde, din nanotuburile de TiO_2 , se datorează plasmonilor de suprafață în straturile de Au.
7. Rezultatele calculelor arată că nanotuburile dielectrice metalizate, în special cele de TiO_2 , sunt promițătoare pentru proiectarea și fabricarea materialelor cu indice negativ de refracție. Lentilele plate și concave asamblate din astfel de nanotuburi demonstrează o buna focalizare la energii specifice a fotonilor, care sunt determinate de geometria nanotuburilor și de materialul folosit.
8. S-a demonstrat că proprietățile de focalizare pentru o lentilă plană construită dintr-o structură de tip super-rețea din clustere de nanotuburi metalizate de TiO_2 sunt mai bune în comparație cu lentila cu un aranjament regulat al nanotuburilor. Lentila asamblată din super-rețele de clustere optimizate nu este sensibil la introducerea a 20 % de perturbări în aranjamentul de nanotuburi. Aranjamentul super-rețea și aranjamentul cu 20 % de perturbări poate fi considerat ca cristale fotonice bidimensionale amorfe cu diferite grade de perturbare. Prin urmare, sa arătat că, prin optimizarea gradului de dezordine în cristale fotonice amorfe, este posibil de a obține lentile NIM ce lucrează la lungimi de undă ce sunt mult mai mari decât diametrul și distanța dintre nanotuburile metalizate.

9. Rezultatele studiului de relaxare a fotoconductibilității au demonstrat că procesele de relaxare a fotoconductibilității în aer și în vid sunt diferite pentru masivele de nanotuburi din TiO_2 , obținute prin tratarea electrochimică a folii de Ti în electroliți organici cu un tratament termic ulterior la $400\text{ }^\circ\text{C}$ în aer. Rezistivitatea probelor scade cu mai multe ordine de mărime în vid față de aer, fapt cauzat cel mai probabil de desorbția oxigenului de pe suprafața nanotuburilor în vid. Procesul de relaxare a fotoconductibilității este format din două componente, o componentă rapidă și una lentă, atât în vid cât și în aer. Cu toate acestea, aceste două componente se comportă diferit în aer și în vid. Componenta rapidă este mai rapidă în vid, în timp ce componenta lentă în vid este mult mai lentă, ceea ce duce, prin urmare, la fotoconductibilitatea persistentă. Există mai multe stări de conductibilitate și de fotoconductibilitate în nanotuburile de TiO_2 induse de aer sau de iradiere. Evacuarea aerului duce la o rezistivitate scăzută, în timp ce iradierea cu lumina vizibil sau IR apropiată, în vid, induce o stare de fotoconductibilitate persistentă. Expunerea acestei stări de fotoconductibilitate persistentă la aer duce la o nouă stare cu rezistivitate mai mare a fotoconductibilității persistente, care se transferă într-o altă stare prin iradiere. Ultima stare este diferită de oricare dintre cele anterioare. Acest ciclu de stări pot fi repetate prin vidare, expunerea la aer și iradiere. Prezența mai multor stări de conductibilitate la temperatura camerei în nanotuburi de TiO_2 deschide noi perspective pentru dezvoltarea de comutatoare în baza acestui material. Investigații suplimentare sunt necesare pentru a identifica mecanismul acestor transformări, deoarece procesele sunt destul de complexe, datorită faptului că moleculele de oxigen pot fi absorbite și resorbite de pe suprafața nanotuburilor de TiO_2 sub formă de diferite specii, cum ar fi ioni negativi O_2^- , O_2^{2-} , sau specii O^- .
10. Rezultatele studiului modificării structurii cristaline a nanotuburilor de TiO_2 prin înscrierea directă demonstrează că expunerea unui masiv nanotubular de TiO_2 amorf la un fascicul laser duce la apariția unei zone circulare cu structura rutil, înconjurat de un inel periferic cu structura anatase. Astfel, înscrierea directă cu un fascicul laser focalizat poate oferi o cale pentru un design de modificare de fază controlat într-un masiv nanotubular de TiO_2 pentru utilizarea în aplicații fotonice și senzori.
11. Pentru prima dată s-a demonstrat posibilitatea realizării unui nanosenzor de gaze în baza unui singur nanotub de TiO_2 . S-a observat că cel mai rapid răspuns la gaze se atestă în cazul nanosenzorilor, în care este prezentă atât faza anatase cât și faza de cristalizare rutil într-un nanotub de TiO_2 .

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

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 ineficientă în matricea de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. S-a demonstrat eficiența activării ionilor de Cr^{3+} în fazele α , $\delta, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
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 nucleere 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 TiO_2 obținute la temperaturi joase au demonstrat proprietăți de catodoluminescență îmbunătățită datorită formării rezonatoarelor în interiorul nanotuburilor izolate de TiO_2 , 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 TiO_2 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 TiO_2 în regiunea spectrală 380-440 nm, 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 TiO_2 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 amorse cu diferite grade de perturbare. La optimizarea gradului de dezordine în cristale fotonice amorse, 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 TiO_2 a demonstrat posibilitatea obținerii unui proces dirijat de comutare, datorită prezenței mai multor stări cu conductibilitate diferită la temperatura camerei în nanotuburile de TiO_2 .
14. S-a demonstrat posibilitatea obținerii senzorilor de H_2 în baza unui nanotub individual de TiO_2 integrat pe cip.

În urma analizei rezultatelor obținute în lucrare pot fi formulate următoarele recomandări în vederea identificării posibilităților de utilizare a masivelor poroase și nanotubulare de TiO_2 , Al_2O_3 și InP .

1. Se recomandă utilizarea proprietăților de cristalizare selectivă a membranelor poroase și nanotubulare de TiO_2 și Al_2O_3 pentru aplicarea în rezonatori optici.
2. Masivele poroase și nanotubulare de InP , Al_2O_3 și TiO_2 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 spliterelor 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.

Problema științifică principală soluționată în cadrul tezei

Problema științifică importantă soluționată constă în elaborarea tehnologiilor de producere 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.

BIBLIOGRAFIE

1. Foll H. ş.a. Formation and application of porous silicon. În: *Materials Science and Engineering R*, 2002, Vol.39, p. 93–141.
2. Monaico E. ş.a. Formation of InP nanomembranes and nanowires under fast anodic etching of bulk substrates. În: *Electrochemistry Communications*, 2014, Vol. 47, p. 29-32.
3. Rei Vilar M. ş.a. Characterization of wet-etched GaAs (100) surfaces. În: *Surface and interface analysis*, 2005, Vol. 37, 673–682.
4. Tjerkstra R. W. ş.a. Porous GaP multilayers formed by electrochemical etching. În: *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2002, Vol. 5, p. G32-G35.
5. Tiginyanu I. M. ş.a. Fabrication and photoluminescence properties of porous CdSe. În: *Applied Physics Letters*, 2005, Vol. 86, 063115.
6. Lee W., Park S.-J. Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures. În: *Chemical Review*, 2014, Vol. 114, p. 7487–7556.
7. Poulomi R. ş.a. TiO₂ nanotubes: synthesis and applications. În: *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, Vol. 50, p.2904 – 2939.
8. Vrazquez M. ş.a. Arrays of Ni nanowires in alumina membranes: magnetic properties and spatial ordering. În: *The European Physical Journal B*, 2004, Vol. 40, p. 489–497.
9. Oh J. ş.a. Electrodeposition of Cu₂O nanowires using nanoporous alumina template. În: *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, Vol. 7, p. C27-C30.
10. Li B. ş.a. Energy modeling of electrochemical anodization process of titanium dioxide nanotubes. În: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, Vol. 2, 404–410.
11. Mor G. K. ş.a. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. În: *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, Vol. 90, p. 2011-2075.
12. Zhang Z. ş.a. Photoelectrochemical water splitting on highly smooth and ordered TiO₂ nanotube arrays for hydrogen generation. În: *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, Vol. 35, p. 8528-8535.
13. Galstyan V. ş.a. TiO₂ nanotubes: recent advances in synthesis and gas sensing properties. În: *Sensors* 2013, Vol.13, p. 14813-14838.
14. Park J. T. ş.a. Mesoporous TiO₂ Bragg Stack templated by graft copolymer for dye-sensitized solar cells. În: *Nature, Scientific Reports*, 2014, Vol. 4, nr. 5505.

15. Huo K. ş.a. Fabrication, modification, and biomedical applications of anodized TiO₂ nanotube arrays. În: RSC Advances, 2014, Vol. 4, nr. 17300.
16. Nakamura T. ş.a. Control of random lasing in ZnO/Al₂O₃ nanopowders. În: Applied Physics Letters, 2011, Vol. 99, nr. 231105.
17. Chiba R. ş.s. Ionic conductivity and morphology in Sc₂O₃ and Al₂O₃ doped ZrO₂ films prepared by the sol-gel method. În: Solid State Ion, 1997, Vol. 104, p. 259–266.
18. Lu C., Chen Z. Anodic aluminum oxide – based nanostructures and devices. În: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 2011, Vol. 11, p. 235-259.
19. Prucnal S. ş.a. InP nanocrystals on silicon for optoelectronic applications. În: Nanotechnology, 2012, Vol. 23, nr. 485204.
20. Radhanpura K. ş.a. Heavy noble gas (Kr, Xe) irradiated (111) InP nanoporous honeycombmembranes with enhanced ultrafast all-optical terahertz emission. În: Applied Physics Letters, 2010, Vol. 97, 181921.
21. Martin C. R. Nanomaterials a membrane-based synthetic approach. În: Science, 1994, Vol. 266, p.1961-1966.
22. Routkevitch D. ş.a. Nonlithographic nano-wire arrays: fabrication, physics, and device applications. În: IEEE Transactions on Electron Devices, 1996, Vol. 43, p. 1646-1658.
23. Keller F. ş.a. Structural features of oxide coatings on aluminum. În: Journal of Electrochemical Society, 1953, Vol. 100, p. 411–419.
24. O’Sullivan J.P., Wood G.C. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium. În: Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 1970, Vol. 317, p. 511-543.
25. Jessensky O. ş.a. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. În: Applied Physics Letters, 1998, Vol. 72, Number 10, p. 1173-1175.
26. Bertholdo R. ş.a. Controlled growth of anodic aluminium oxide films with hexagonal array of nanometer-sized pores filled with textured copper nanowires. În: Journal of the European Ceramic Society, 2010, Vol. 30 p.181–186.
27. Muller F. ş.a. Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. În: Journal of Applied Physics, 1998, Vol. 84, p. 6023-6026.
28. Qiu T. ş.a. Individual alumina nanotubes coaxially wrapping carbon nanotubes and nanowires. În: Thin Solid Films, 2005, Vol. 478, p. 56– 60.

29. Li Y. ş.a. Single-crystalline α - Al_2O_3 nanotubes converted from $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ nanowires. În: *Advanced Materials*, 2005, Vol. 17, p. 1401-1405.
30. Huang G.S. ş.a. In situ fabrication of alumina nanotube array and photoluminescence. În: *Applied Physics Letters*, 2006, Vol. 89, nr. 073114.
31. Li A. P. ş.a. Polycrystalline and monocrystalline pore arrays with large interpore distance in anodic alumina. În: *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2000, Vol. 3, p. 131-134.
32. Su X., Li. J. Low temperature synthesis of single-crystal alpha alumina platelets by calcining bayerite and potassium sulfate. În: *Journal of Materials Science and Technology*, 2011, Vol. 27, p. 1011-1015.
33. Wu N. ş.a. Shape-enhanced photocatalytic activity of single-crystalline anatase TiO_2 (101) nanobelts. În: *Journal of American Chemical Society*, 2010, Vol. 132, p. 6679–6685.
34. Pelaeza M. ş.a. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. În: *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, Vol.125, p. 331– 349.
35. Park S. ş.a. Effects of functionalization of TiO_2 nanotube array Sensors with Pd nanoparticles on their selectivity. În: *Sensors*, 2014, Vol.14, p.15849-15860.
36. Kwon Y. ş.a. Enhanced ethanol sensing properties of TiO_2 nanotube sensors. În: *Sensors and Actuators B*, 2012, Vol.173, p. 441–446.
37. Shankar K. ş.a. Highly-ordered TiO_2 nanotube arrays up to 220 μm in length: use in water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells. În: *Nanotechnology*, 2007, Vol. 18, p. 065707-065718.
38. Lakshminarasimhan N. ş.a. Enhanced photocatalytic production of H_2 on mesoporous TiO_2 prepared by template-free method: role of interparticle charge transfer. În: *Journal of Physical Chemistry*, 2007, Vol. 111, p. 15244-15250.
39. Zhaoyue Liu, Mano Misra. Dye-sensitized photovoltaic wires using highly ordered TiO_2 nanotube arrays. În: *ACS Nano*, 2010, Vol.4, p. 2196–2200.
40. He Z. ş.a. Double-layer electrode based on TiO_2 nanotubes arrays for enhancing photovoltaic properties in dye-sensitized solar cells. În: *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2013, Vol. 5, p. 12779–12783.
41. Wu Q. ş.a. Aligned TiO_2 nanotube arrays as durable lithium-ion battery negative electrodes. În: *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, Vol.116, p. 18669–18677.
42. Zhu K. ş.a. Pseudocapacitive lithium-ion storage in oriented anatase TiO_2 nanotube arrays. În: *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, Vol. 116, p. 11895–11899.

43. Chamberlain L. ş.a. Macrophage inflammatory response to TiO₂ nanotube surfaces. În: Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, 2011, Vol.2, p. 293-300.
44. Sreekantan S. ş.a. Formation of TiO₂ nanotubes via anodization and potential applications for photocatalysts, biomedical materials, and photoelectrochemical cell. În: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2011, Vol. 21, nr. 012002.
45. Y. Lai, ş.a. Bioinspired patterning with extreme wettability contrast on TiO₂ nanotube array surface: a versatile platform for biomedical applications. În: Small 2013, Vol. 9, p. 2945–2953.
46. Michailowski A. ş.a. Highly regular anatase nanotubule arrays fabricated in porous anodic templates. În: Chemical Physics Letters, 2001, Vol. 349, p. 1-5.
47. Kobayashi S. ş.a. Preparation of helical transition-metal oxide tubes using organogelators as structure-directing agents. În: Journal of American Chemical Society, 2002, Vol. 124, p. 6550-6551.
48. Tian Z. R. ş.a. Large oriented arrays and continuous films of TiO₂-based nanotubes. În: Journal of American Chemical Society, 2003, Vol. 125, p. 12384-12385.
49. Maheswari D., Venkatachalam P. Fabrication and characterization of TiO₂ nanotube by hydrothermal method in the design of DSSC. În: Applied Solar Energy, 2013, Vol. 49, p. 93-97.
50. Zwilling V. ş.a. Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach. În: Electrochimica Acta, 1999, Vol. 45, p. 921-929.
51. Gong D. ş.a. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. În: Journal of Materials Research, 2001, Vol. 16, p. 3331-3334.
52. Mor G. K. ş.a. A review on highly ordered vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. În: Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006, Vol. 90, p. 2011-2075.
53. Tsuchiya H. ş.a. Self-organized TiO₂ nanotubes prepared in ammonium fluoride containing acetic acid electrolytes. În: Electrochemistry Communications, 2005, Vol. 7, p. 576-580.
54. Chen X. ş.a. Fabrication of 10 diameter TiO₂ nanotube arrays by titanium anodization. În: Thin Solid Films, 2007, Vol. 515, p. 8511-8514.
55. Allam N. K., Grimes C. A. Effect of cathode material on the morphology and photoelectrochemical properties of vertically oriented TiO₂ nanotube arrays. În: Solar Energy Materials & Solar Cells, 2008, Vol. 92, p. 1468-1475.

56. Cai Q.ş.a. The effect of electrolyte composition on fabrication of self-organized TiO₂ nanotube arrays by anodic oxidation. În: *Journal of Materials Research*, 2005, Vol. 20, p.230-236.
57. Macak J. M. ş.a. Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes. În: *Electrochimica Acta*, 2005, Vol. 50, p. 3679–3684.
58. Macak J. M. ş.a. High-aspect-ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium. În: *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, Vol. 44, p. 2100 –2102.
59. Ghicov A. ş.a. Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes. În: *Electrochemistry Communications*, 2005, Vol. 7, p.505–509.
60. Mor G. K. ş.a. Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays. În: *Nano Letters*, 2005, Vol. 5, p.191-195.
61. Paramasivam I. ş.a. Electrochemical synthesis of self-organized TiO₂ nanotubular structures using an ionic liquid (BMIM-BF₄). În: *Electrochimica Acta*, 2008, Vol. 54, p.643–648.
62. Bauer S. ş.a. TiO₂ nanotubes: tailoring the geometry in H₃PO₄/HF electrolytes. În: *Electrochemistry Communications*, 2006, Vol. 8, p.1321–1325.
63. Albu S. P. ş.a. 250 µm long anodic TiO₂ nanotubes with hexagonal self-ordering. În: *Physica Status Solidi (RRL)*, 2007, Vol.1, p. R65–R67.
64. Tsuchiya H. ş.a. Growth and properties of self-organized TiO₂ nanotube layers. În: *ECS Transactions*, 2006, Vol. 1, p.335-341.
65. Macak J. M. ş.a. Smooth anodic TiO₂ nanotubes: annealing and structure. În: *Physica Status Solidi (a)*, 2006, Vol. 203, p.R67–R69.
66. Wang J., Lin Z. Freestanding TiO₂ nanotube arrays with ultra high aspect ratio via electrochemical anodization. În: *Chemistry of Materials*, 2008, Vol. 20, p.1257–1261.
67. Chen Q. ş.a. Free-standing TiO₂ nanotube arrays made by anodic oxidation and ultrasonic splitting. În: *Nanotechnology*, 2008, Vol.19, p.365708–365713.
68. Albu S. P. Self-organized, free-standing TiO₂ nanotube membrane for flow-through photocatalytic applications. În: *Nano Letters*, 2007, Vol. 7, p.1286-1289.
69. Kant K., Losic D. A simple approach for synthesis of TiO₂ nanotubes with through-hole morphology. În: *Physica Status Solidi (RRL)*, 2009, Vol. 3, p.139–141.
70. O'Regan B., Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. În: *Nature*, 1991, Vol. 353, p.737–740.
71. Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. În: *Nature*, 1972, Vol. 238, p. 37–38.

72. Hardcastle F.D. Raman Spectroscopy of Titania (TiO₂) Nanotubular Water-Splitting Catalysts. În: Journal of the Arkansas Academy of Science, 2011, Vol. 65, p.43- 48.
73. Pisarek M. ș.a. Biomimetic and electrodeposited calcium-phosphates coatings on Ti – formation, surface characterization, biological response. În: Biomedical Engineering – Technical Applications in Medicine, 2012, Ed. Hudak R. ș.a., p.1-46. ISBN 978-953-51-0733-0
74. Nah Y.ș.a. Doped TiO₂ and TiO₂ nanotubes: synthesis and applications. În: European Journal of Chemical Physics and Chemistry, 2010, Vol. 11, p. 2698 – 2713.
75. Hamedani H. A. ș.a. Electrochemical fabrication of strontium-doped TiO₂ nanotube array electrodes and investigation of their photoelectrochemical properties. În: The Journal of Physical Chemistry C, 2011, Vol. 115, p. 13480–13486.
76. Das C. ș.a. Nb doped TiO₂ nanotubes for enhanced photoelectrochemical water-splitting. În: Nanoscale, 2011, Vol. 3, nr.3094.
77. Natarajan T. S. ș.a. Enhanced photocatalytic activity of bismuth-doped TiO₂ nanotubes under direct sunlight irradiation for degradation of Rhodamine B dye. În: Journal of Nanoparticle Research, 2013, Vol. 15, nr.1669.
78. Zhang M. ș.a. Molybdenum and nitrogen co-doped titanium dioxide nanotube arrays with enhanced visible light photocatalytic activity. În: Science of Advanced Materials, 2013, Vol. 5, p. 535-541.
79. Zhang M.ș.a. Enhanced visible light photocatalytic activity for TiO₂ nanotube array films by codoping with tungsten and nitrogen. În: International Journal of Photoenergy, 2013, Vol. 2013, nr. 471674.
80. David D. ș.a. Properties of nitrogen-doped titanium oxides. În: Journal of Crystal Growth, 2012, Vol. 350 p. 11–16.
81. Dozzi M. V. ș.a. Fluorine-doped TiO₂ materials photocatalytic activity vs time-resolved photoluminescence. În: The Journal of Physical Chemistry C, 2013, Vol.117, p. 25586–25595.
82. Lin X. ș.a. Enhanced photocatalytic activity of fluorine doped TiO₂ by loaded with Ag for degradation of organic pollutants. În: Powder Technology, 2012, Vol. 219, p.173–178.
83. Wang L. ș.a. Electron field emission from the carbon-doped TiO₂ nanotube arrays. În: Thin Solid Films, 2011, Vol. 519, p. 8173–8177.
84. Suisalu A. ș.a. Spectroscopic study of nanocrystalline TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition. În: Elsevier Science, 1998, Vol. 336, p. 295–298.

85. Amtout A., Leonelli R. Optical properties of rutile near its fundamental band gap. *În: Physical Review B*, 1995, Vol. 51, p. 6842–6851.
86. Peulon S., Lincot D. Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films. *În: Advanced Materials*, 1996, Vol. 8, p. 166–170.
87. Ghosh A.K. *ș.a.* Photoelectronic processes in rutile. *În: Physical Review*, 1969, Vol. 184, p.979–988.
88. Rothschild A. *ș.a.* Surface photovoltage spectroscopy study of reduced and oxidized nanocrystalline TiO₂ films. *În: Surface Science*, 2003, Vol. 532–535, p. 456–460.
89. Nehari A. *ș.a.* Ti-doped sapphire (Al₂O₃) single crystals grown by the kyropoulos technique and optical characterizations. *În: Crystal Growth & Design*, 2011, Vol. 11, p. 445-448.
90. Liu D., Zhu. Z. Photoluminescence properties of the Eu-doped alpha-Al₂O₃ microspheres. *În: Journal of Alloys and Compounds*, 2014, Vol. 583, p.291–294.
91. Fan C. *ș.a.* Fabrication and photoluminescence of Er(3+)-doped Al₂O₃ thin films with sol-gel method. *În: Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, Vol. 11, p. 11147-11150.
92. Mahnke M. *ș.a.* Aluminum oxide doped with erbium, titanium and chromium for active integrated optical applications. *În: AEU - International Journal of Electronics and Communications*, 2001, Vol. 55, p. 342–348.
93. Li T. *ș.a.* Strongly luminescent Cr-doped alumina nanofibres. *În: Nanotechnology*, 2005, Vol. 16, p. 365–368.
94. Azorin J. *ș.a.* Preparation and thermoluminescence properties of aluminium oxide doped with europium. *În: Radiation Protection Dosimetry*, 2002, Vol. 100, pag. 277–279.
95. Li G.H. *ș.a.* Photoluminescence of anodic alumina membranes: pore size dependence. *În: Applied Physics A*, 2004, Vol. 81, p. 627-629.
96. Wiersma D.S., Noginov M.A. Nano and random lasers. *În: Journal of optics*, 2010, Vol.12, nr. 020201.
97. Bachelard N. *ș.a.* Taming random lasers through active spatial control of the pump. *În: Physical Review Letters*, 2012, Vol. 109, nr. 033903.
98. Hirsch T. *ș.a.* Pump-controlled directional light emission from random lasers. *În: Physical Review Letters*, 2013, Vol. 111, nr.023902.
99. Oates T. *ș.a.* Characterization of plasmonic effects in thin films and metamaterials using spectroscopic ellipsometry. *În: Progress in Surface Science*, 2011, Vol. 86, p. 328–376.

100. Xu Q. ş.a. Aluminum plasmonic nanoparticles enhanced dye sensitized solar cells. *În: Optics Express*, 2014, Vol. 22, p. A301-A310.
101. Sellappana R. ş.a. Effects of plasmon excitation on photocatalytic activity of Ag/TiO₂ and Au/TiO₂ nanocomposites. *În: Journal of Catalysis*, 2013, vol. 307, p. 214–221.
102. Xu J. ş.a. Efficiency enhancements in Ag nanoparticles-SiO₂-TiO₂ sandwiched structure via plasmonic effect-enhanced light capturing. *În: Nanoscale Research Letters*, 2013, Vol. 8, nr.73.
103. Liu W.L. ş.a. The influence of shell thickness of Au@TiO₂ core-shell nanoparticles on the plasmonic enhancement effect in dye-sensitized solar cells. *În: Nanoscale*, 2013, Vol. 5, p.7953-7962.
104. Wang X. ş.a. CdS quantum dots sensitized solar cells based on free-standing and through-hole TiO₂ nanotube arrays. *În: Dalton Transactions*, 2013, Vol. 42, p.14726-14732.
105. Lee W. ş.a. TiO₂ nanotubes with a ZnO thin energy barrier for improved current efficiency of CdSe quantum dot- sensitized solar cells. *În: Nanotechnology*, 2009, Vol. 20, p. 335706–335713.
106. Tan F. ş.a. Synthesis of silver quantum dots decorated TiO₂ nanotubes and their incorporation in organic hybrid solar cells. *În: Journal of Nanoparticle Research*, 2013, Vol. 15, nr.1844.
107. Niu J. ş.a. Shifting of surface plasmon resonance due to electromagnetic coupling between graphene and Au nanoparticles. *În: Optics Express*, 2012, Vol. 20, p. 19690-19696.
108. Lovchinov K. ş.a. Optical properties of thin films with plasmonic effect for light scattering. *În: Journal of Physics: Conference Series* 2012, Vol.398, nr. 012017.
109. Itoh C., Wada A. Relaxation of photogenerated carriers in the anatase form of crystalline titanium dioxide. *În: Physica Status Solidi (c)*, 2005, Vol. 2, p. 629– 632.
110. Hirsch M.T. ş.a. Persistent photoconductivity in n-type GaN. *În: Applied Physics Letters*, 1997, Vol. 71, p.1098-1100.
111. Xie Z. ş.a. Intensity-dependent relaxation of photoconductivity in nanocrystalline titania thin films. *În: Physical Review B*, 2006, Vol. 73, nr.113317.
112. Liu G. ş.a. Photoconductive, free-standing crystallized TiO₂ nanotube membranes. *În: Electrochimica Acta*, 2013, Vol. 93, p. 80– 86.
113. Chitara B. ş.a. Infrared photodetectors based on reduced grapheme oxide and graphene nanoribbons. *În: Advanced Materials*, 2011, Vol. 23, p. 5419-5424.

114. Zou J. ș.a. Ultraviolet photodetectors based on anodic TiO₂ nanotube arrays. În: Journal of Physical Chemistry C, 2010, Vol. 114, p. 10725-10729.
115. Richter C., Schmuttenmaer C.A. Exciton-like trap states limit electron mobility in TiO₂ nanotubes. În: Nature Nanotechnology, 2010, Vol. 5, p.769-772.
116. Tiginyanu I. ș.a. Porous III-V Semiconductors. Editura Știința, 2005. p. 35-38.
117. Scanning electron microscop vega3 SEM, Instruction for use. 2011, TESCAN, Brno, Czech Republic.
118. Samusi I.D. Analiza structural, metode difractometrice și microscopice. Editura "Tehnica" UTM, Chișinău, 2006.
119. Ewald P. P. Fifty years of X-ray Diffraction. Chapter 6. The principles of X-ray diffraction. 1962, 1999, International Union of Crystallography. p.82
120. Pitt G.D. ș.a. Engineering aspects and applications of the new Raman instrumentation. În: IEE Proceedings- Science, Measurement and Technology , 2005, Vol. 152, p. 241-318,
121. Gardiner, D.J. Practical Raman spectroscopy. Springer-Verlag, 1989, p.9, ISBN 978-0-387-50254-0.
122. Sîrbu L. Teza de doctor "Luminescența și emisia undelor THz ale materialelor nanostructurate în baza compușilor semiconductori III-V". Chișinău – 2011, p.47.
123. Hoenk M. E., Vahala K. J. Cathodoluminescence system for a scanning electron microscope using an optical fiber for light collection. În: Review of Scientific Instruments, 1989, Vol.60, p. 226-230.
124. **Enachi M.** ș.a. Structure and luminescence properties of porous alumina templates doped with rare earth elements and transition metals. În: Moldavian Journal of the Physical Sciences, 2009, Vol. 8, pag. 207-213.
125. **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
126. Mor G. K. ș.a Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes. În: Journal of Materials Research, 2003, Vol. 18, 2588-2593.
127. Cojocaru A. Use of porous GaAs electrodes in photoelectrochemical cells. În: Physica Status Solidi (A), 2005, Vol. 202, p. 1678–1682.
128. Korotcenkov G., Cho B.K. Porous semiconductors: advanced material for gas sensor applications. În: Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2010, Vol. 35, p. 1-37.

129. Föll H. ş.a. Porous and nanoporous semiconductors and emerging applications. În: Journal of Nanomaterials, 2006, Vol. 2006, nr. 91635, p.1-10
130. Tiginyanu I.M. ş.a. Pore Etching in III-V and II-VI semiconductor compounds in neutral electrolyte. În: Electrochemical and Solid-State Letters, 2007, Vol. 10, p. D127-D129.
131. Tiginyanu I.M. ş.a. Environmentally friendly approach for nonlithographic nanostructuring of materials. În: Physica Status Solidi (RRL), 2007, Vol. 1, p. 98 -100.
132. Tiginyanu I. ş.a. Ordered array of metal nanotubes in semiconductor envelope. În: Electrochemistry Communications, 2008, Vol.10, p.731-734.
133. Volciuc O. ş.a. Morphology, luminescence, 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.
134. Felidj N. ş.a. Controlling the optical response of regular arrays of gold particles for surface-enhanced Raman scattering. În: Physical Review B, 2002, Vol. 65, nr.075419.
135. Hilsum C. ş.a. The optical frequencies and dielectric constants of InP. În: Solid State Communications, 1969, Vol. 7, p. 1057-1059.
136. Hidalgo P. ş.a. Cathodoluminescence microscopy and spectroscopy of porous n-InP. În: Semiconductor Science and Technology, 2005, Vol. 20, p. 1179-1182.
137. Sirbu L. ş.a. Er- and Eu-doped GaP-oxide porous composites for optoelectronic applications. În: Physica Status Solidi (RRL), 2007, Vol. 1, p. R13-R15.
138. Cao H. Lasing in disordered media. Progress in Optics. Ed. Wolf E. 2003, Vol. 45, p. 317-370, North-Holland, Amsterdam, the Netherlands.
139. Letokhov V. S. Generation of light by a scattering medium with negative resonance absorbtion. În: Soviet Physics Journal of Experimental and Theoretical Physics, 1968, Vol. 26, p. 835-840.
140. Sirbu L. ş.a. Red and green nanocomposite phosphors prepared from porous GaAs templates. În: Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 2007, Vol. 9, p. 401-404.
141. Wiersma D.S. ş.a. An accurate technique to record the angular distribution of backscattered light. În: Review of Scientific Instruments, 1995, Vol. 66, p. 5473-5475.
142. van der Mark M.B. ş.a. Light scattering in strongly scattering media: Multiple scattering and weak localization. În: Physical Review B, 1988, Vol. 37, p. 3575-3592.
143. Redding B. ş.a. Spatial coherence of random laser emission. În: Optics Letters, 2011, Vol. 36, p.3404-3406.

144. Andreassen J. ş.a. Modes of random lasers. În: *Advances in Optics and Photonics*, 2011, Vol. 3, p.88–127.
145. Bachelard N. ş.a. Adaptive pumping for spectral control of random lasers. În: *Nature Physics*, 2014, Vol. 10, p. 426–431.
146. Baudouin Q. ş.a. A cold-atom random laser. În: *Nature Physics*, 2013, Vol.9, p.357–360.
147. Redding B. Speckle-free laser imaging using random laser illumination. În: *Nature Photonics*, 2012, Vol. 6, p.355–359.
148. Knitter S. ş.a. Linearly polarized emission from random lasers with anisotropically amplifying media. În: *Optics Express*, 2013, Vol. 21, p. 31591-31603.
149. Liu X. ş.a. Electrically pumped random lasers fabricated from ZnO nanowire arrays. În: *Nanoscale*, 2012, Vol. 4, p. 2843-2846.
150. Firdaus K. ş.a. Improved lasing characteristics of ZnO/organic-dye random laser. În: *Applied Physics Letters*, 2012, Vol. 100, nr.171101.
151. Chen S. ş.a. Cavity coupling in a random laser formed by ZnO nanoparticles with gain materials. În: *Laser Physics Letters*, 2013, Vol. 10, nr. 055006.
152. Iparraguirre I. ş.a. Laser action in Nd³⁺-doped lanthanum oxysulfide powders. În: *Optics Express*, 2012, Vol. 20, p. 23690-23699.
153. García-Ramiro B. ş.a. Analysis of lasing efficiency in neodymium doped laser crystal powders. În: *Optical Materials*, 2010, Vol.33, p. 211–214.
154. Tulek A., Vardeny Z. V. Studies of random laser action in π -conjugated polymers. În: *Journal of Optics*, 2010, Vol.12, nr.024008.
155. Chen Y. ş.a. Tunable random laser action in a π -conjugated polymer-based photonic glass gain medium. În: *Nanotechnology (IEEE-NANO)*, 2011, 11th IEEE Conference, p.559-563, Portland, SUA.
156. Ye L. ş.a. The electrically and magnetically controllable random laser from dye-doped liquid crystals. În: *Journal of Applied Physics*, 2014, Vol.116, nr.053103.
157. Song Q. ş.a. Random lasing in bone tissue. În: *Optics Letters*, 2010, Vol. 35, p. 1425-1427.
158. Leisner M. ş.a. Pores in n-type InP: a model system for electrochemical pore etching. În: *Nanoscale Research Letters*, 2010, Vol. 5, p.1190–1194.
159. Langa S. ş.a. Self-organized growth of single crystals of nanopores. În: *Applied Physics Letters*, 2003, Vol. 82, p. 278-280.

160. Tiginyanu I. ș.a. Novel phosphors based on porous materials. În: *Physica Status Solidi C*, 2009, Vol. 6, p. 1587-1591.
161. Ursaki V. ș.a. Luminescent materials based on semiconductor compound templates for random laser applications. În: *Physica Status Solidi C*, Vol. 8, 2009, p. 1097-1104.
162. **Enachi M.** ș.a. Modificări fotoinduse în stările de suprafață în structurile poroase de InP. În: *Proceedings of the 4th International Conference “Telecommunications, Electronics and Informatics”*, ICTEI-2012, p. 94-97, Chișinău, Republica Moldova.
163. Lloyd-Hughes J. ș.a. Photoinduced modification of surface states in nanoporous InP. În: *Applied Physics Letters*, 2012, Vol. 100, 132106.
164. Lloyd-Hughes J. ș.a. Photoinduced modification of surface states in nanoporous InP. În: *Materials of the 8th International Conference Porous Semiconductors - Science and Technology, PSST-2012*, p. 221-222, Malaga, Spain.
165. Föll H. ș.a. Pores in III–V Semiconductors. În: *Advanced Materials*, 2003, Vol. 15, p. 183–198.
166. Merchant S. ș.a. Conductivity of nanoporous InP membranes investigated using terahertz spectroscopy. În: *Nanotechnology*, 2008, Vol. 19, nr. 395704.
167. Ulbricht R. ș.a. Carrier dynamics in semiconductors studied with time-resolved terahertz spectroscopy. În: *Review of Modern Physics*, 2011, Vol. 83, p.543-586.
168. Polder D. van Santen J. H. The effective permeability of mixtures of solids. În: *Physica*, 1946, Vol.12, pag. 257-271.
169. **Enachi M.** Particularitățile de obținere a masivelor nanostructurate de Al₂O₃ și TiO₂. În: *Meridian Ingineresc*, 2014, Vol.4, p. 53-57.
170. **Enachi M.** Nanotuburi de TiO₂ auto-ordonate, caracterizarea SEM și EDX. În: *Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților*, 2007, Vol. 1, p. 100-103, Chișinău.
171. Albu S. ș.a. Formation of double-walled TiO₂ nanotubes and robust anatase membranes. În: *Advanced Materials*, 2008, Vol. 20, p.4135-4139.
172. **Enachi M.** ș.a. 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.
173. Tiginyanu I. ș.a. 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, p.173-176, Darmstadt/Seeheim, Germany.
174. Hummel F.A. Introduction to Phase Equilibria in Ceramic Systems. Taylor & Francis, 1984, p. 400.
 175. Fowles G.R. Introduction to Modern Optics. New York: Dover Publications, 1975, p. 328.
 176. Sergentu V. ş.a. Prediction of negative index material lenses based on metallo-dielectric nanotubes. În: Physica Status Solidi (RRL), 2008, Vol. 2, p. 242-244.
 177. **Enachi M.** ş.a. Characterization of structure and luminescence of titania nanotubes. În: Moldavian Journal of the Physical Sciences, 2009, Vol. 8, p. 214-220.
 178. Ohsaka T. Raman spectrum of anatase, TiO₂. În: Journal of Raman Spectroscopy, 1978, Vol. 7, p. 321-324.
 179. Xu J. H. ş.a. Self-consistent band structure of the rutile dioxides NbO₂, RuO₂, and IrO₂. În: Physical Review B, 1989, Vol. 40, nr. 7939.
 180. Suisalu A. ş.a. Spectroscopic study of nanocrystalline TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition. În: Thin Solid Films, 1998, Vol. 336, p. 295-298.
 181. Ming J.-M. ş.a. Characterization of single-crystalline TiO₂ nanowires grown by thermal evaporation. În: Journal of Electrochemical Society, 2005, Vol. 152, p. G613-G616.
 182. Plugaru R. ş.a. The effect of annealing in different atmospheres on the luminescence of polycrystalline TiO₂. În: Journal of Physics: Condensed Matter, 2004, Vol.16, p. S261-S268.
 183. Ghosh A. K. ş.a. Photoelectronic Processes in Rutile. În: Physical Review, 1969, Vol.184, p. 979-988.
 184. **Enachi M.** ş.a. Cathodoluminescence of TiO₂ nanotubes prepared by low-temperature anodization of Ti foils. În: Materials Letters, 2010, Vol. 64, p. 2155-2158.
 185. Maestre D. ş.a. Formation and luminescence of nanoterraces and elongated structures in sintered TiO₂. În: Nanotechnology, 2006, Vol.17, p. 1584–1588.
 186. Alivov Y. Fan Z.Y. A TiO₂ nanostructure transformation: from ordered nanotubes to nanoparticles. În: Nanotechnology, 2009, Vol. 20, nr.405610.
 187. Choi S. ş.a. Observation of whispering gallery modes from hexagonal ZnO microdisks using cathodoluminescence spectroscopy. În: Applied Physics Letters, 2013, Vol. 103, nr. 171102.

188. Dai G. ș.a. Visible whispering-gallery modes in ZnO microwires with varied cross sections. În: Journal of Applied Physics, 2011, Vol. 110, nr. 033101.
189. Mardare D. Hones P. Optical dispersion analysis of TiO₂ thin films based on variable-angle spectroscopic ellipsometry measurements. În: Materials Science and Engineering: B, 1999, Vol.68, p. 42–47.
190. Mor G.K. ș.a. Transparent highly ordered TiO₂ nanotube arrays via anodization of titanium thin films. În: Advanced Functional Materials, 2005, Vol.15, p.1291–1296.
191. Liu M. ș.a. Photoluminescence and extinction enhancement from ZnO films embedded with Ag nanoparticles. În: Applied Physics Letters, 2010, Vol. 97, nr. 231906.
192. Okamoto K. ș.a. Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells. În: Nature Materials, 2004, Vol. 3, p.601-605.
193. **Enachi M.** ș.a. Processing-induced modification of photo- and cathodoluminescence spectra of TiO₂ nanotubes. În: ECS Transactions, 2012, Vol. 45, p.167-173.
194. **Enachi M.** ș.a. Surface Plasmon Enhanced Luminescence from Ag covered Anatase Titania Nanotubes. În: Proceedings of the International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, ICNBME-2011, Chișinău, p. 33-35.
195. **Enachi M.** ș.a. Surface Plasmon Enhanced Luminescence 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, p. 125-128.
196. Sekiya T. ș.a. Relaxation process in anatase TiO₂ single crystals with different colors. În: Journal of Luminescence, 2004, Vol. 108, p. 69-73.
197. Watanabe M. ș.a. Time-resolved study of photoluminescence in anatase TiO₂. În: Journal of Luminescence, 2000, Vol. 87–89, p. 1234-1236.
198. Johnson P. B. Christy R. W. Optical Constants of the Noble Metals. În: Physical review B, 1972, Vol. 6, p. 4370-4379.
199. Cabuz A. I. ș.a. Spatial dispersion in negative-index composite metamaterials. În: Physical Review A, 2008, Vol. 77, nr. 013807.
200. Notomi M. Theory of light propagation in strongly modulated photonic crystals: Refractionlike behavior in the vicinity of the photonic band gap. În: Physical Review B, 2000, Vol. 62, nr. 10696.
201. Liu M. L. ș.a. Super-resolution imaging of the graded photonic crystal with negative refraction. În: Progress in Electromagnetics Research M, 2012, Vol. 25, p. 185-195.

202. Sergentu V. ş.a. 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.
203. Sergentu V. V. ş.a. Design of negative-refractive-index materials on the basis of rods with a gradient of the dielectric constant. În: Applied Physics Letters, 2007, Vol. 91, nr. 081103.
204. Sergentu V.V. ş.a. Focusing effect of photonic crystal concave lenses made from porous dielectrics. În: Physica Status Solidi (a), 2004, Vol. 201, p. R31-R33.
205. **Enachi M.** ş.a. Relaxation of Photoconductivity and Persistent Photoconductivity in TiO₂ nanotubes. În: Proceedings of the 2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, ICNBME-2013, Chişinău, p.67-70.
206. Hullavarad S. ş.a. Persistent Photoconductivity Studies in Nanostructured ZnO UV Sensors. În: Nanoscale Research Letters, 2009, Vol.4, p.1421.
207. Bao J. ş.a. Photoinduced oxygen release and persistent photoconductivity in ZnO nanowires. În: Nanoscale Research Letters, 2011, Vol.6, p.1-7.
208. Golego N. ş.a. Effect of oxygen on transient photoconductivity in thin-film Nb_xTi_{1-x}O₂. În: Physical review B, 2000, Vol. 61, p. 8262-8269.
209. И. М. Уварова. Стекло оптическое цветное, технические условия, гост 9411-81. Издание официальное. Калужская типография стандартов. Москва 1981.
210. **Enachi M.** ş.a. Design of titania nanotube structures by focused laser beam writing. În: Journal of Applied Physics, 2013, Vol. 114, nr. 234302.
211. **Enachi M.** ş.a. Design of titania nanotube structures by focused laser beam writing. În: CAS 2013 Proceedings, International Semiconductor Conference, Sinaia, 2013, p.149-152.
212. Hanaor D. A. H., Sorrell C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. În: Journal of Material Science, 2011, Vol. 46, p. 855–874.
213. Scepanovi M. ş.a. The effects of nonstoichiometry on optical properties of oxide nanopowders. În: Acta Physica Polonica A, 2007, Vol. 112, p. 1013-1018.
214. Hashimoto T. ş.a. Dynamics of photo-excited carriers in anatase TiO₂ thin film investigated by pump-probe method. Journal of Physics: În: Conference Series, 2009, Vol. 193, p. 012051.
215. Iijima K. ş.a. Influence of oxygen vacancies on optical properties of anatase TiO₂ thin films. În: Journal of Luminescence, 2008, Vol. 128, p. 911–913.

216. **Enachi M.** ș.a. 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.
217. Lupan O. ș.a. Versatile Growth of Freestanding Orthorhombic Alpha-Molybdenum Trioxide Nano- and Microstructures by Rapid Thermal Processing for Gas Nanosensors. În: The Journal of Physical Chemistry C, 2014, Vol. 118, p. 15068–15078.

ANEXA1. LISTA COMPLETĂ A PUBLICAȚIILOR 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. 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. *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. *ECS Transactions*, 2012, Vol. 45, p.167-173.
3. Lloyd-Hughes J., Müller S., Scalari G., Bishop H., Crossley A., Enachi M., Sirbu L., Tiginyanu I. M. Photoinduced modification of surface states in nanoporous InP. *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, luminescence, and electrical resistance response to H₂ and CO gas exposure of porous InP membranes prepared by electrochemistry in a neutral electrolyte. *Applied Surface Science*, 2010, Vol. 257, p. 827-831.
5. Enachi M., Stevens-Kalceff M., Tiginyanu I., Ursaki V. Cathodoluminescence of TiO₂ nanotubes prepared by low-temperature anodization of Ti foils. *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. *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 2010, Vol. 4, p. 100-102.
7. Ursaki V., Tiginyanu I., Sirbu L., and Enachi M. Luminescent 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. *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. *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 Al_2O_3 și TiO_2 , *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. *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 luminescence properties of porous alumina templates doped with rare earth elements and transition metals. *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 luminescence of titania nanotubes. *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. *CAS 2013 Proceedings, International Semiconductor Conference, Sinaia, România, 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. *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. *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 TiO_2 . *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. Proceedings of the 2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, ICNBME-2013, Chişinău, 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. Proceedings of the 4th International Conference “Telecommunications, Electronics and Informatics”, ICTEI-2012, Chişinău, Republica Moldova, 2012, p. 94-97.
4. Enachi M. Surface plasmon enhanced luminescence from Au covered titania nanotubes burned in a methane flame. Proceedings of the 7th International Conference on Microelectronics and Computer Science, ICMCS-2011, Chişinău, 2011, p. 125-128.
5. Enachi M., Ursaki V., Sergentu V., Tiginyanu I. Surface Plasmon Enhanced Luminescence from Ag covered Anatase Titania Nanotubes. Proceedings of the International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, ICNBME-2011, Chişinău, 2011, p. 33-35.
6. Enachi M. High aspect ratio self-ordered alumina nanotubes, SEM and EDX characterization. Proceedings of 6th the International Conference on Microelectronics and Computer Science, ICMCS-2009, Chişinău, 2009, p. 182-185.
7. Enachi M. Nanotuburi de TiO₂ auto-ordonați, caracterizarea SEM și EDX. Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților , Chişinău, 2007, Vol. 1, p. 100-103.

4. Brevete de invenții, patente, certificate de înregistrare, materiale la saloanele de invenții

1. Brevet de invenție. 4063 C1, MD, B82B 3/00, C01G 23/047, C25D 11/26. Procedeu de obținere a nanotuburilor din dioxid de titan pe suport de titan / Enachi Mihail, Tighineanu Ion, Ursachi Veaceslav (MD). Data eliberării brevetului 30.04.2011.
2. Brevet de invenție. 227 Z, MD, C01G 23/047, C01G 23/08, B82B 3/00, C25B 1/00. Procedeu de obținere a dioxidului de titan nanodispers (variante) / Covaliova Olga, Enachi Mihail (MD). Data eliberării brevetului 28.02.2011.
3. Brevet de invenție. 186 Z, MD, C02F 1/32, C02F 1/48, B01J 21/06, B01J 35/10. Reactor fotocatalitic pentru epurarea apei / Covaliova Olga, Enachi Mihail (MD). Data eliberării brevetului 31.12.2010.

4. Brevet de invenție. 3705 G2, MD, B82B 3/00, C01F 7/02, C23C 22/56, C25D 11/06. Procedeu de obținere a nanostructurilor tubulare de oxid de aluminiu pe suport de aluminiu / Enachi Mihail, Tighineanu Ion, Ursachi Veaceslav, Monaico Eduard (MD). Data eliberării brevetului 31.05.2009. BOPI nr.05.2014.
5. Brevet de invenție. 3714 G2, MD, H01S 3/14, B81C 1/00, C01F 17/00, C01B 13/18, C01F 7/42, C25D 11/04. Procedeu de obținere a microlaserului aleator / Enachi Mihail, Ursachi Veaceslav, Tighineanu Ion, Burlacu Alexandru (MD). Data eliberării brevetului 31.05.2009. BOPI nr.05.2014.
6. Brevet de invenție. 3088 G2, MD, H01L 21/00, B82B 3/00. Procedeu de obținere a nanotuburilor metalice / SÎRBU Lilian, Ursachi Veaceslav, Tighineanu Ion, Burlacu Alexandru, Enachi Mihail (MD). Data eliberării brevetului 30.04.2007. BOPI nr.02.2012.

MULȚUMIRI

Autorul este profund recunoscător și aduce sincere mulțumiri conducătorului științific, prim-vicepreședintelui Academiei de Științe a Moldovei, profesorului universitar, doctorului habilitat în științe fizico-matematice, academicianului Ion Tighineanu, precum și consultantului științific doctorului habilitat în științe fizico-matematice, conferențiar cercetătorului Veaceslav Ursachi, îndrumările, ajutorul, susținerea și încurajarea cărora a permis realizarea acestei teze și obținerea rezultatelor de performanță, care au fost brevetate și publicate în cele mai prestigioase reviste internaționale.

Țin să le mulțumesc profesorilor mei din carul Catedrei de Microelectronică și Inginerie Biomedicală pentru contribuția lor la formarea mea personală și profesională.

Le mulțumesc de asemenea colegilor din cadrul Centrului Național de Studiu și Testare a Materialelor precum și IEN "D. Ghițu" pentru susținerea și ajutorul acordat pe parcursul realizării tezei de doctor.

It is my pleasure to thank research group from H.H. Wills Physics Laboratory, University of Bristol, United Kingdom, and especially Dr. Andrei Sarua for support in realization of the design of titania nanotube structures by focused laser beam writing, Raman, XRD, and TEM characterization of my samples. Also I would like to thank Marion Stevens-Kalceff group, from School of Physics, University of New South Wales, Sydney, Australia, for micro-CL characterization of TiO₂ structures.

Nu în ultimul rând, țin să le mulțumesc părinților mei precum și mătușei mele, care au fost alături de mine și mereu m-au susținut și încurajat spre finalizarea acestei lucrări.

Cu deosebit respect *Enachi Mihail*,

cercetător științific în cadrul Centrului Național de Studiu și Testare a Materialelor, Catedra Microelectronică și Inginerie Biomedicală, Universitatea Tehnică a Moldovei.

DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnatul, declar pe proprie răspundere că materialele prezentate în teza de doctorat, se referă la propriile activități și realizări, în caz contrar urmând să suport consecințele, în conformitate cu legislația în vigoare.

Enachi Mihail

Semnătura



Data

15.01.2015

CURRICULUM VITAE

Numele: **Enachi**

Prenumele: **Mihail**

Data nașteri: 30/11/1982

Locul Nașterii: or. Chișinău, Republica Moldova.

Cetățenia: Republica Moldova

e-mail: enachimihai@mail.utm.md

tel. 022 509 920, fax. 022 509 920.



Studii:

- Universitatea Tehnică a Moldovei, specialitatea „Microelectronică”, profil „Electronică și Comunicații”, 2001-2005;
- Doctorand, Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei, 2005-2008;

Stagii:

- Iulie 2008, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna-Moscova, Federația Rusă;
- Iunie – Iulie 2010, Bilkent University, UNAM- Institute of materials science and nanotechnology, Ankara, Turcia.
- Februarie – Martie, 2011, 2012, Institute for Quantum Electronics, Zurich, Elveția.
- Martie –Aprilie 2013, H.H. Wills Physics Laboratory, University of Bristol, Marea Britanie
- Noiembrie – Decembrie 2013, 2014, Institute for Integrative Nanosciences, Leibniz Institute for Solid State and Materials Research, Dresden, Germania.

Domeniile de interes științific:

Nanotehnologii, biotehnologii, senzore de gaz. Corodarea electrochimică a Ti, Al, InP, GaAs, GaP. Creșterea și caracterizarea straturilor poroase și nanotubulare. Studiul bioaplicabilității și biocompatibilității TiO₂.

Activitate profesională:

- Cercetător științific stagiar, Universitatea Tehnică a Moldovei, 2005-2011;
- Cercetător științific, Universitatea Tehnică a Moldovei, 2011-present;
- Punct Național de Contact pentru domeniul Nanoștiințe, Nanotehnologii, Materiale și Tehnologii Noi de Producere, Ianuarie –Decembrie 2012;

Participări în proiecte științifice naționale și internaționale:

- Elaborarea laserelor aleatoare în baza compușilor semiconductori poroși pentru aplicații fotonice STCU 4034, 2007-2009.
- Elaborări de structuri 2D și 3D metal-dielectric și metal-semiconductor pentru aplicații electronice și fotonice din cadrul programului de stat nanotehnologii și nanomateriale. cu cifrul 09.836.05.03A, 2009-2010.
- Tehnologii cost-efective de fabricare a nanostructurilor uni-dimensionale, bi-dimensionale și tri-dimensionale în bază de GaN, AȘM-BMBF Germania 10.820.05.01/GA, 2010.
- Nanopatterned materials for the improvement of terahertz quantum cascade lasers and laser-driven solid-state terahertz emitters. Z73Z0_128047, SCOPES 2010-2012.
- Template de nanotuburi de TiO₂ pentru aplicații în senzori de gaze și dispozitive optoelectronice. 11.817.05.19A, 2011-2014.

Lucrări științifice publicate:

Autor și coautor a peste 30 de publicații, dintre care:

- coautor la capitolul Nanostructures of Metal Oxides, în: Comprehensive Semiconductor Science and Technology. Editori Pallab Bhattacharya, Roberto Fornari, Hiroshi Kamimura, Elsevier;
- peste 10 articole în reviste științifice internaționale așa ca: Journal of Applied Physics, ECS Transactions, Applied Surface Science, Materials Letters, Physica Status Solidi (RRL), Physica Status Solidi C, Moldavian Journal of the Physical Sciences;
- peste 10 materiale la conferințe naționale și internaționale;
- 6 brevete de invenție înregistrate la AGEPI, Moldova.

Premii și mențiuni:

- Cel mai bun doctorand al anului 2008.
- cinci medalii de aur, una de argint și una de bronz la expozițiile naționale și internaționale de invenție din Geneva, Brussels, Chișinău, SuZhou, ș.a.