

Institutul de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei

Cu titlu de manuscris
C.Z.U: 621.315.592

Burlacu Alexandru

**Luminescența și efecte laser în filme nanostructurate și
microstructuri de ZnO crescute prin depunere chimică din vapori și
electrochimică**

134.01 – Fizica și tehnologia materialelor

Teză de doctor în științe fizice

Conducător științific: _____ Ursachi, Veaceslav,
Conferențiar cercetător,
doctor habilitat în științe fizico-matematice,

Consultant științific: _____ Rusu, Emil,
Conferențiar cercetător,
doctor habilitat în științe tehnice,

Autorul: _____ Burlacu, Alexandru

Chișinău, 2017

© Burlacu, Alexandru, 2017

CUPRINS

ADNOTĂRI	6
LISTA ABREVIERILOR	9
INTRODUCERE	10
1. METODE DE CREȘTERE, LUMINESCENȚA ȘI EFECTE LASER ÎN STRUCTURI DE ZnO (ANALIZĂ BIBLIOGRAFICĂ)	20
1.1. Metode tehnologice de creștere a nanostructurilor și microstructurilor de ZnO ...	20
1.2. Luminescența cristalelor, filmelor și structurilor de ZnO	26
1.3. Efecte laser în structuri de ZnO	31
1.3.1. Emisia stimulată și rezonatoare laser în microtije și nanofire de ZnO	31
1.3.2. Efecte laser în micro- și nano-tetrapode de ZnO și lasere aleatorii în baza structurilor de ZnO	39
1.4. Concluzii la capitolul 1	46
2. METODELE TEHNOLOGICE DE PREPARARE A PROBELOR ȘI TEHNICA EXPERIMENTULUI	49
2.1. Creșterea structurilor de ZnO prin depunerea chimică din vapori	49
2.2. Depunerea electrochimică a straturilor de ZnO și prepararea mediilor pentru lasere aleatoare în baza cristalelor de ZnSe și ZnTe	54
2.3. Metode de studiu a proprietăților filmelor nanostructurate și microstructurilor de ZnO	56
2.3.1. Caracterizarea SEM a nanostructurilor de ZnO	56
2.3.2. Studiul împrăștierii Raman, luminescenței și efectelor laser în filme nanostructurate și microstructuri de ZnO	61
2.3.3. Studiul puterii fotonice de împrăștiere a luminii a mediilor poroase	64
2.4. Concluzii la capitolul 2	68
3. INFLUENȚA PARAMETRILOR TEHNOLOGICI ASUPRA MORFOLOGIEI ȘI PROPRIETĂȚILOR OPTICE ALE STRATURILOR ȘI NANOSTRUCTURILOR DE ZnO	70
3.1. Depunerea chimică din vapori cu precursori metalo-organici (MOCVD) a filmelor nanostructurate de ZnO	70

3.2.	Depunerea chimică carbotermică din faza de vapori (CVD carbotermică) a structurilor complexe de ZnO	75
3.2.1.	Cuptorul orizontal pentru creșterea structurii complexe de ZnO sub formă de microfibr	75
3.2.2.	Cuptorul vertical pentru creșterea structurii complexe de ZnO sub formă de microtorță	80
3.3.	Depunere chimică din vapori la presiuni joase (CVD la presiuni joase) a masivelor de nanotije de ZnO	89
3.4.	Depunerea electrochimică a straturilor nanostructurate de ZnO	94
3.5.	Medii pentru lasere aleatoare din ZnO obținute în baza cristalelor de ZnSe și ZnTe	103
3.6.	Influența nanostructurării asupra rezistenței față de acțiunea radiației în straturi de ZnO	108
3.7.	Concluzii la capitolul 3	115
4.	EFACTE LASER ÎN NANOSTRUCTURI DE ZnO	117
4.1.	Rezonatoare laser pentru modurile ghidate în nanotije de ZnO	117
4.1.1.	Moduri laser ghidate în nanotije singulare de ZnO	117
4.1.2.	Emisia laser în masive cvasi-bidimensionale de nanotije, microstructuri cilindrice și masive dezordonate de nanofire de ZnO	119
4.2.	Rezonatoare Fabry–Pérot în micro-tetrapode de ZnO	123
4.3.	Studiul comparativ al modurilor ghidate și rezonatoarelor aleatoare în structuri formate din nanotije de ZnO	132
4.4.	Microlasere aleatoare în straturi poroase de ZnO produse în baza templatelor de ZnSe și ZnTe	138
4.5.	Moduri de tipul „galerie șoptitoare” în microdiscuri de ZnO și combinarea rezonatoarelor de tipul „galerie șoptitoare” cu rezonatoare laser aleatoare în microstructuri formate din nanotije de ZnO	142
4.6.	Concluzii la capitolul 4	147
	CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	149
	BIBLIOGRAFIE	152

ANEXE	171
Anexa 1 Metode tehnologice de creștere a cristalelor masive de ZnO	171
Anexa 2 Metode tehnologice de creștere a filmelor de ZnO	178
Anexa 3 Aspecte teoretice ale fotoluminescenței în ZnO	182
Anexa 4 Luminescența ZnO în domeniul vizibil al spectrului	187
Anexa 5 Lista lucrărilor la tema tezei	191
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	194
CV-ul AUTORULUI	195

ADNOTARE

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

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

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

Domeniul de studiu: nanotehnologii și nanomateriale noi funcționale.

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

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

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

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

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

ABSTRACT

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

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

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

Field of study: nanotechnology and novel functional nanomaterials.

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

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

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

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

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

АННОТАЦИЯ

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

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

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

Область исследования: нанотехнологии и новые функциональные наноматериалы.

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

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

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

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

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

LISTA ABREVIERILOR

CBD	Depunere din Baie Chimică (en. Chemical Bath Deposition)
CBS	Retro-Împrăștierea Coerentă (en. Coherent BackScattering)
CCD	Dispozitive Cuplate prin Sarcină (en. Charge-Coupled Devices)
CVD	Depunere Chimică din Vaporii (en. Chemical Vapor Deposition)
cw	(excitare în) Undă Continuă (en. Continuous Wave)
DA, DAP	(Pereche) Donor-Acceptor (en. Donor-Acceptor Pair)
DCS	Dispozitive Cuplate prin Sarcină
DCV	Depunere Chimică din Vaporii
DEL	Diodă ElectroLuminescentă
DOS	Densitatea Stărilor Energetice (en. Density Of States)
EDX	analiza Dispersiei Energetice a razelor X (en. Energy - Dispersive X-ray analysis)
EHP	Plasmă de Electroni și Goluri (en. Electron-Hole Plasma)
FB	(Tranziții ale electronilor) din banda de conducție pe nivele din banda interzisă (en. Free-to-Bound)
FET	Tranzistor cu Efect de Câmp (en. Field-Effect Transistor)
FL	FotoLuminescență
FP	Rezonator Fabry-Pérot
FWHM	Lățimea Maximului la Jumătatea Înălțimii (en. Full Width at Half Maximum)
FX	Exciton Liber (en. Free eXciton)
LED	Diodă ElectroLuminescentă (en. Light-Emitting Diode)
LO	(fonon) Longitudinal Optic
MBE	Epitaxie din Flux Molecular (en. Molecular Beam Epitaxy)
MOCVD	Depunere Chimică din Vaporii cu precursori MetalOrganici (en. MetalOrganic Chemical Vapor Deposition)
MOVPE	Epitaxie din Faza de Vaporii cu precursori MetalOrganici (en. MetalOrganic Vapor Phase Epitaxy)
PECVD	Depunere Chimică din Vaporii cu Amplificare de Plasmă (en. Plasma - Enhanced Chemical Vapor Deposition)
PL	FotoLuminescență (en. PhotoLuminescence)
PLD	Diferență de Drum Parcurt (en. Path Length Difference)
q-WGM	Mod Cvasi-Galerie Șoptitoare (en. Quasi-Whispering Gallery Mode)
RRS	Împrăștiere Raman de Rezonanță (en. Resonant Raman Scattering)
RS	Împrăștiere Raman (en. Raman Scattering)
sccm	Centimetru Cub Standard (în condiții normale) pe Minut (en. Standard Cubic Centimeter per Minute)
SEM	Microscop(-ie) Electronic(-ă) cu Baleiaj (Scanare) (en. Scanning Electron Microscope)
TE	(mod) Transversal Electric
TEC	Tranzistor cu Efect de Câmp
TM	(mod) Transversal Magnetic
TO	(fonon) Transversal Optic
UV	(banda) UltraVioletă
VASE	Elipsometria Spectrometrică cu Unghi Variabil (en. Variable Angle Spectrometric Ellipsometry)
VS	(proces) Vaporii-Solid
WGM	Mod Galerie Șoptitoare (en. Whispering Gallery Mode)
XRD	Difracția Razelor X (en. X-Ray Diffraction)
YAG	Granat de Ytriu și Aluminiu (en. Yttrium-Aluminium Garnet)
YX	Excitoni legați de defecte structurale
ZB	Blendă de Zinc (En. Zinc Blende)

INTRODUCERE

Oxidul de zinc este folosit în forma sa policristalină de mai bine de un secol într-o gamă largă de aplicații precum ar fi pulberi cosmetice, unguente, produse de protecție solară, catalizatori, aditivi lubrifianți, vopsele și pigmenți, traductoare piezoelectrice, varistoare și electrozi conductivi transparenți [1 – 8]. Lipsa centrului de simetrie în structura wurtzit a materialului în combinație cu puterea mare de cuplaj electromecanic rezultă în proprietăți piezoelectrice și piroelectrice importante, ceea ce determină aplicații largi ale oxidului de zinc în actuatoare mecanice și senzori piezoelectrice [9, 10].

În ultimele decade a crescut interesul față de oxidul de zinc pentru aplicații fotonice și optoelectronice [11 – 22] datorită proprietăților sale semiconductoare excelente precum ar fi mobilitatea electronică și conductibilitate termică înaltă, transparență optică bună, bandă interzisă largă (3,36 eV la temperatura camerei), energie de legătură mare a excitonilor (60 meV), câștig optic semnificativ (320 cm^{-1} la temperatura camerei), prag înalt de distrugere sub excitații puternice, rezistență sporită față de acțiunea radiației. Aceste aplicații includ celule fotovoltaice, diode emițătoare de lumină, lasere și detectoare.

O altă proprietate specifică a oxidului de zinc, care reiese din posibilitatea de schimbare multiplă a direcțiilor de creștere a structurii wurtzit și ionicitatea înaltă a suprafețelor polare [9, 10], este asigurarea condițiilor pentru obținerea unei diversități bogate de micro/nanostructuri, așa ca nanofire, nanocordoane, nanoinele, nanospirale/nanoarcuri, nanocoșuri, nanopiepteni, etc., multe dintre care pot fi utile pentru crearea laserilor. În particular, efectul emisiei laser în medii dezordonate (aleatorii) era un subiect intens investigat din punct de vedere teoretic și experimental la momentul inițierii acestei lucrări [23, 24]. Emisia laser în medii aleatorii are loc datorită proceselor de amplificare a luminii prin emisie stimulată cu feedback-ul asigurat de împrăștierea luminii indusă de dezordine. Împrăștierea luminii este tradițional considerată a fi în detrimentul acțiunii laser, deoarece ea elimină fotonii din modul laser al unei cavități convenționale. Însă, împrăștierea puternică a luminii într-un mediu optic activ poate juca un rol pozitiv, conducând la formarea unui rezonator ne-convențional, numit „aleatoriu”, care asigură feedback-ul coerent pentru efectul laser. Pe de altă parte, împrăștierea recurentă a luminii lungeste considerabil traiectoria fotonilor în mediul activ, ceea ce conduce la creșterea amplificării luminii prin emisie stimulată. Nanostructurile dezordonate de ZnO sunt niște obiecte relevante din acest punct de vedere.

Actualitatea și importanța problemei abordate în lucrare

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

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

În afară de structura și calitatea rezonatoarelor, performanțele laserilor sunt influențate de calitatea optică a mediului activ. Din acest punct de vedere nu erau identificate cu certitudine proprietățile de emisie a luminii și canalele de recombinare radiativă în funcție de condițiile tehnologice de creștere a structurilor de ZnO.

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

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

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

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

- Elaborarea proceselor tehnologice de obținere a straturilor nanostructurate de ZnO prin depunerea chimică din vapori cu precursori metalo-organici (MOCVD) și identificarea influenței parametrilor tehnologici ai proceselor de creștere, precum ar fi regimurile termice, vitezele fluxurilor de gaze și presiunea în camera de creștere, asupra proprietăților de emisie a luminii și asupra morfologiilor obținute.
- Elaborarea tehnologiilor carbatermice (depunere chimică din vapori cu pulbere de ZnO și cărbune în calitate de precursori) în două variante, cu sobă verticală și sobă orizontală, pentru producerea nanostructurilor și microstructurilor cu morfologii, parametri geometrici și proprietăților optice dirijate.
- Studiul proprietăților optice ale straturilor nanostructurate de ZnO, produse prin depunere chimică din vapori (CVD) la presiuni joase, în funcție de raportul O/Zn în zona de creștere a reactorului.
- Elaborarea procedeele electrochimice de depunere a straturilor și a nanofirelor de ZnO și analiza comparativă a proprietăților optice ale lor cu cele ale structurile produse prin metoda CVD și MOCVD.
- Identificarea posibilităților de producere a materialului ZnO în baza cristalelor de ZnSe și ZnTe prin tratament termic în atmosferă cu conținut de oxigen.
- Studiul influenței nanostructurării straturilor de ZnO asupra rezistenței la radiații (iradierea cu ioni de energie înaltă).
- Identificarea canalelor de recombinare radiativă în straturile nanostructurate de ZnO în funcție de tehnologia aplicată la producerea lor și estimarea posibilităților de aplicare a lor în calitate de medii laser active.
- Studiul efectelor laser în nanostructurile și microstructurile produse, investigarea structurii modurilor laser și identificarea tipurilor modurilor laser, analiza calității rezonatoarelor, examinarea pragului de generare în funcție de morfologia structurilor și metodele tehnologice aplicate.

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

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

Noutatea științifică a rezultatelor constă în următoarele:

- Au fost determinate condițiile tehnologice pentru obținerea microstructurilor și nanostructurilor de ZnO cu morfologia și forma geometrică dirijată utilizând metodele tehnologice de creștere MOCVD, depunerea chimică din vapori la presiuni joase, metoda carbotermică în două variante, cu sobă orizontală și sobă verticală, metoda electrochimică. Au fost elucidate mecanismele de creștere a structurilor sub formă de nanopuncte, nanotije, micro- și nanotetrapode, micro- și nanodiscuri hexagonale, microstructuri cilindrice sau emisferice compuse din nanotije, microstructuri sub formă de făclii, straturi dense și straturi poroase.
- Au fost stabilite canalele de recombinare radiativă în structurile de ZnO crescute în funcție de condițiile tehnologice. Au fost identificate condițiile tehnologice, care asigură calitatea optică necesară pentru emisia stimulată și efectul laser în rezonatoarele formate din microstructuri și nanostructuri.
- Au fost identificate rezonatoarele în baza microstructurilor și nanostructurilor de ZnO care suportă moduri de tipul Fabry–Pérot, moduri ghidate prin reflexie internă totală, moduri de tipul “galeriei șoptitoare” și efectul laser aleatoriu cu un factor de calitate de până la 3000.
- A fost propus un instrument eficient pentru studiul dependenței indicelui de refracție al oxidului de zinc în funcție de temperatură prin analiza poziției modurilor Fabry–Pérot în microtetrapode de ZnO crescute prin metoda carbotermică într-o sobă orizontală.

- S-a demonstrat că straturile nanostructurate de ZnO sunt cu cel puțin un ordin de mărime mai rezistente la radiații (iradierea cu ioni de Xe^{23+} cu energia de 130 MeV), totodată straturile nanostructurate de ZnO sunt mai rezistente la radiații decât straturile nanostructurate de GaN. A fost propusă o metodă de îmbunătățire a calității optice a straturilor de ZnO, produse prin metoda electrochimică, care constă în iradierea cu ioni grei de energie înaltă, urmată de tratament termic.

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

Importanța teoretică și valoarea aplicativă a lucrării constă în următoarele:

1. Au fost determinate mecanismele de creștere și dirijare a morfologiei straturilor nanostructurate de ZnO la depunere chimică din vapori cu precursori metalorganici (MOCVD). Au fost stabilite mecanismele de creștere prin metoda carbotermică a microstructurilor de ZnO sub formă de microfir cu înveliș de nanotetrapode sau sub formă de microtorță și s-a demonstrat dirijarea cu forma acestor microstructuri la diferite etape de creștere. Au fost determinate canalele de recombinare radiativă, tipul și structura modurilor de emisie laser în funcție de morfologia, forma și dimensiunile structurilor obținute.
2. Tehnologiile elaborate pot fi utilizate la fabricarea laserelor cu rezonatoare în baza unor structuri de ZnO, precum ar fi nanofire, microdiscuri, sau microtetrapode, precum și a laserelor cu rezonatoare autoasamblate din aceste elemente. Aceste tehnologii largesc posibilitățile de design a rezonatoarelor microlaserelor și, respectiv, posibilitățile de dirijare cu structura modurilor laser. Aceste lasere sunt predestinate în calitate de surse de radiație coerentă în microcircuite optoelectronice, sisteme fotonice, sisteme de identificare și securizare.
3. Datorită calității înalte a materialului produs și posibilităților de dirijare a morfologiei, tehnologiile elaborate pot avea o utilizare mai largă la producerea dispozitivelor optoelectronice. În particular, metoda de creștere carbotermică în sobă verticală nu necesită sisteme de vidare și fluxuri de gaze, dar nici substanțe precursore scumpe, fiind folosite doar pulbere de ZnO și grafit, ceea ce are ca rezultat un cost de producție redus.
4. Datorită rezistenței sporite la radiații a nanostructurilor de ZnO, ele pot fi implementate în dispozitive, care urmează a fi exploatate în condițiile unui nivel de radiație ridicat.
5. Metoda de îmbunătățire a calității optice a straturilor de ZnO prin iradierea cu ioni grei de energie înaltă, urmată de tratament termic, poate fi aplicată și pentru alte materiale și structuri.

Tezele principale înaintate spre susținere:

- Mecanismele de creștere a straturilor de ZnO prin metoda MOCVD sunt determinate de raportul precursorilor în fluxurile de gaze, prin selectarea căroră, de rând cu regimurile termice și presiunea în soba de creștere, se obțin straturi cu morfologie dirijată: filme dense, masive de nanotije, de nanopuncte sau de discuri hexagonale.
- Prin mecanismul de creștere „vapori–solid” în metoda carbotermică cu sobă orizontală sau verticală se produc microstructuri filiforme, cilindrice, emisferice, sau sub formă de microtorță din ZnO autoasamblate din nanotoje, nanofire, sau nanotetrapode cu morfologia dirijată prin selectarea parametrilor tehnologici: poziția suportului în raport cu fluxul de gaze, temperaturile sursei și suportului, viteza de creștere și descreștere a temperaturii.
- Predominarea canalelor de recombinarea radiativă asociate cu recombinarea excitonilor legați pe donori neutri la temperaturi joase (10 K) și de recombinarea excitonilor liberi la temperaturi ridicate (300 K) în nanotije și microstructuri de ZnO produse prin metoda MOCVD, LPCVD și carbotermică asigură calitatea optică necesară pentru emisia stimulată și efectul laser în rezonatoarele formate.
- În rezultatul nanostructurării straturilor de ZnO are loc creșterea rezistenței la radiație (iradierea cu ioni grei de energie înaltă). Se propune o metodă de îmbunătățire a calității optice a straturilor de ZnO produse prin metoda electrochimică, care constă în iradierea cu ioni grei de energie înaltă, urmată de tratament termic.
- Structura modurilor de emisie laser în nanostructurile și microstructurile de ZnO este determinată de morfologia și parametrii geometrici ai structurilor, care permit generare dirijată a modurilor ghidate în nanotije și nanotetrapode, a modurilor Fabry–Pérot în microtetrapode, a modurilor de tipul “galeriei șoptitoare” în microdiscuri și în baza hexagonală a microtorței de ZnO, a moduri aleatorii în masive de nanotije și în straturi poroase. Factor de calitate al emisie laser atinge valori de 2500–3000 în microtetrapode și în medii aleatorii de ZnO
- Analiza poziției modurilor Fabry–Pérot în microtetrapode de ZnO reprezintă un instrument nou efectiv pentru studiul dispersiei indicelui de refracție în proximitatea rezonanțelor excitonice în funcție de temperatură.
- Masivele de nanotije și straturile poroase de ZnO asigură condiții pentru dirijarea cu dimensionalitatea mediului laser aleatoriu, iar microstructurile de ZnO – condiții pentru combinarea diferitor tipuri de rezonatoare laser.

Aprobarea lucrării

Rezultatele de bază ale lucrării date au fost expuse la următoarele conferințe naționale și internaționale: 15th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (martie, 2006, Kyoto, Japan), 5th International Conference on Microelectronics and Computer Science (septembrie, 2007, Chișinău, Moldova), International Semiconductor Conference, CAS 2007 (octombrie 2007, Sinaia, Romania), International Symposium “Trends in organic electronics and hybrid photovoltaics” (Iunie 2008, Eforie Nord, Romania), 6th International Conference on Microelectronics and Computer Science (octombrie, 2009, Chișinău, Moldova), Conferința Fizicienilor din Moldova CFM (noiembrie, 2009 Chișinău, Moldova), International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics MSCMP 2010“ (septembrie 2010, Chișinău, Moldova), 4th International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics, (mai, 2012, Chișinău, Moldova) și 10th International Conference of Young Researchers, (noiembrie, 2012, Chișinău, Moldova).

Publicații

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

Volumul și structura lucrării

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

Conținutul de bază al lucrării

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

În *capitolul întâi* se face o sinteză a rezultatelor expuse în literatură referitor la metodele tehnologice de creștere a cristalelor, filmelor și structurilor de ZnO și luminescența lor, inclusiv atât aspecte teoretice ale fotoluminescenței în ZnO cât și luminescența ZnO datorată stărilor de la marginea benzii interzise și cea din domeniul vizibil. De asemenea este analizată literatura referitoare la efectele laser cu fază activă de ZnO. Sunt specificate proceselor care duc la emisia

stimulată în ZnO. Sunt analizate rezonatoarele și efectele laser bazate pe micro- și nanostructuri de ZnO, precum și pe medii aleatorii în baza structurilor de ZnO. În baza analizei datelor din literatură sunt formulate scopul și obiectivele lucrării.

În *capitolul doi* sunt descrise metodele tehnologice de preparare a probelor, instalațiile de cercetare a proprietăților morfologice (microscopia electronică de scanare), a spectrelor de luminescență, de împrăștiere Raman și împrăștierea înapoi amplificate a luminii și a efectelor laser în structurile crescute. Sunt prezentate condițiile de efectuare a măsurătorilor, sensibilitatea, rezoluția și alți parametri.

Sunt descrise tehnologiile de creștere MOCVD a straturilor dense, straturilor de nanopuncte și nanotije de ZnO, tehnologiile de creștere prin metoda depunerii chimice din vapori (CVD) la presiuni joase a masivelor de nanofire și nanotije cu orientarea preponderent perpendiculară la suprafața suportului. Sunt analizate două variante ale tehnologiei carbotermice (cu sobă orizontală și sobă verticală) din punct de vedere al avantajelor și dezavantajelor acestor variante, utilizate pentru lărgirea varietății de nanostructuri și microstructuri de ZnO. Sunt prezentate avantajele și dezavantajele tehnologiilor de depunere chimică din soluții (inclusiv depunerea electrochimică) în comparație cu tehnologiile de depunere chimică din vapori a filmelor nanostructurate de ZnO. O altă metodă utilizată pentru producerea mediilor de laser aleatoriu constă în tratamentul termic al cristalelor de ZnSe și ZnTe, care are ca rezultat formarea mediilor poroase de ZnO.

În *capitolul trei* sunt prezentate rezultatele investigațiilor influenței parametrilor tehnologici asupra morfologiei și proprietăților optice ale straturilor și nanostructurilor de ZnO, care determină posibilitatea emisiei stimulate și formarea rezonatoarelor optice necesare pentru realizarea efectului laser.

Se menționează că morfologia straturilor de ZnO crescute prin metoda MOCVD este dirijată prin schimbarea fluxurilor de gaze în soba de creștere, fiind produse straturi dense de ZnO, straturi de nanopuncte sau nanotije. Sunt analizate mecanismele de creștere a acestor structuri și influența parametrilor tehnologici asupra spectrelor de luminescență. Un alt parametru, care determină morfologia structurilor produse, este presiunea în soba de creștere, ajustarea căreia permite obținerea nanodiscurilor hexagonale de ZnO cu diametrul dirijat. Sunt analizate canalele de recombinare radiativă a purtătorilor de sarcină, care determină spectrele de luminescență, în funcție de parametrii tehnologici aplicați și morfologia structurilor produse prin metoda MOCVD.

Se demonstrează că prin depunerea chimică din vapori la presiuni joase într-o sobă orizontală cu folosirea zincului metalic și a oxigenului dintr-un flux de gaze constituit din argon

și oxigen are loc creșterea masivelor de nanofire și nanotije cu secțiunea hexagonală și orientarea preponderent perpendiculară la suprafața suportului, iar diametrul lor este determinat de raportul O/Zn în zona de creștere, totodată calitatea optică a materialului depinde de diametrul nanostructurilor. Calitatea înaltă a probelor și creșterea nanofirelor în direcția axei optice a structurii wurtzit este demonstrată și prin analiza spectrelor împrăștierii Raman.

În continuare este analizată morfologia structurilor produse prin metoda carbotermică în varianta sobei orizontale și verticale, cu creșterea unei structuri formate dintr-un miez dens de ZnO și un înveliș nanostructurat compus din nanotetrapode de ZnO în soba orizontală și a unei microstructuri noi sub formă de microtorță în soba verticală. Sunt analizate mecanismele de creștere a acestor structuri și canalele de recombinare radiativă a purtătorilor de sarcină. Se propune de a utiliza miezul dens al nanostructurii, produse în soba orizontală, în calitate de ghid de undă, iar învelișul nanostructurat în calitate de laser aleatoriu. Este descrisă și creșterea unei microstructuri cilindrice constituite din nanotije de ZnO în soba orizontală și a unei microstructuri emisferice în soba verticală. Se indică că caracteristicile luminescente diferite ale diferitor părți ale microstructurilor produse reprezintă o bază pentru aplicarea lor în dispozitive micro/nano-optoelectronice.

Pentru comparație sunt analizate proprietățile structurilor de ZnO crescute prin depunere electrochimică și proprietățile mediilor de laser aleatoriu produse în baza cristalelor și templatelor de ZnSe și ZnTe prin tratament termic. Sunt prezentate rezultatele investigării puterii fotonice de împrăștiere a luminii a mediilor poroase de ZnO, definită în termenii parcursului liber mediu de transport a fotonilor, estimată din măsurătorile împrăștierii înapoi amplificate.

La finele acestui capitol sunt prezentate rezultatele investigațiilor influenței nanostructurării asupra rezistenței față de acțiunea radiației a materialului ZnO în comparație cu GaN și se demonstrează că calitate optică a straturilor de ZnO produse prin metoda electrochimică poate fi îmbunătățită prin iradierea cu ioni grei de energie înaltă urmată de tratament termic.

Capitolul patru este destinat analizei efectele laser și a structurii modurilor de emisie în diferite nanostructuri și microstructuri de ZnO în funcție de tipul și calitatea rezonatorului format de structura respectivă, inclusiv în nanotije singulare, în masive de nanotije orientate preferențial perpendicular la suprafața suportului, sau cu o distribuție aleatorie a direcției nanotijelor, dar și o variație a dimensiunilor geometrice, în microtetrapode și nanotetrapode, în microdiscuri și microstructuri emisferice formate din nanotije din ZnO, în straturi poroase.

Se arată că structura modurilor laser în nanotije singulare cu lungimea de $1,5 \mu\text{m}$ și diametrul de 300 nm este în concordanță cu modelul modurilor ghidate conform calculelor

efectuate în baza ecuației Helmholtz, ținând cont de anizotropia indicelui de refracție și coeficientului de amplificare, precum și a dispersiei materialului. Modelul modurilor ghidate este aplicabil și pentru efectul laser în masive de nanotije cu secțiunea hexagonală, această concluzie fiind confirmată și prin investigarea dependenței pragului de emisie laser în funcție de suprafața spotului de excitare, care exclude posibilitatea efectului laser aleatoriu în masivele de nanotije investigate.

Rezultatele emisiei laser în microtetrapode și nanotetrapode de ZnO demonstrează că structura modurilor de emisie și pragul de emisie sunt puternic influențate de dimensiunilor tetrapodei, ele fiind conforme modurilor longitudinale Fabry–Pérot (FP) în tetrapode cu lungimea picioarelor mai mare decât 10 μm sau modurilor ghidate în tetrapode cu lungimea picioarelor în jur de câțiva micrometri sau mai mici. În rezultatul acestui studiu este propus un instrument nou efectiv pentru studiul indicelui de refracție al ZnO în funcție de temperatură prin analiza pozițiilor modurilor Fabry–Pérot în microtetrapode.

Rezultatele investigațiilor modurilor laser în microdiscuri și în microstructuri emisferice formate din nanotije din ZnO sunt descrise în termenii modelului modurilor laser de tipul galeriei șoptitoare.

În continuare sunt prezentate rezultatele unui studiu comparativ al efectelor laser aleatoriu în diferite nanostructuri de ZnO, precum ar fi masive de nanotije de formă ascuțită cu o suprafață ondulatorie și straturi poroase. Se demonstrează posibilitatea dirijării cu dimensionalitatea mediului laser aleatoriu în material ZnO nanostructurat prin ajustarea morfologiei nanomaterialului.

La finele acestui capitol este demonstrată posibilitatea combinării diferitor tipuri de moduri laser în microstructuri de ZnO asamblate din nanotije, cum ar fi combinarea rezonatoarelor de tipul „galerie șoptitoare” cu rezonatoare laser aleatoare.

1. METODE DE CREȘTERE, LUMINESCENȚA ȘI EFECTE LASER ÎN STRUCTURI DE ZnO (ANALIZĂ BIBLIOGRAFICĂ)

1.1. Metode tehnologice de creștere a nanostructurilor și microstructurilor de ZnO

Metodele tehnologice de creștere a cristalelor masive de ZnO sunt prezentate în Anexa 1 conform surselor bibliografice [25 – 54], iar creșterea filmelor de ZnO este prezentată în Anexa 2 conform surselor bibliografice [55 – 79].

Creșterea nanostructurilor de ZnO

De regulă, atunci când ZnO este crescut în condiții hidrotermice, cristalul rezultat adoptă o formă de prismă hexagonală. Structura cristalină a ZnO este anizotropă, așa că viteza de creștere în diferite direcții nu este aceeași. Direcția de creștere rapidă este $[0001]$, iar cea de creștere lentă este $[10\bar{1}0]$. Ca rezultat, forma cristalului este alungită cu suprafețele lui formate de fețele $(10\bar{1}0)$, după cum este arătat în Figura 1.1. Însă, raportul de aspect al cristalului (definit ca L/D , unde L este lungimea cristalului, iar D este lățimea lui) este foarte sensibil la condițiile de creștere. De aceea este greu de identificat un raport de aspect tipic, el variind în diapazonul de la 5 la 50 pentru cristale crescute fără agenți modificatori [80]. Printre parametrii tehnologici, care influențează raportul de aspect pot fi menționați: gradul de suprasaturație, valoarea pH a soluției, introducerea diferitor specii de ioni sau molecule în mediul de creștere, etc. Prin ajustarea acestor parametri, raportul de aspect poate fi variat în diapazonul de la 0,1 până la 100 [81], totodată fiind obținute cristale de diferite forme după cum este ilustrat în Figura 1.2. Fiecare dintre aceste morfologii este divizată în grupuri caracteristice discutate în continuare.

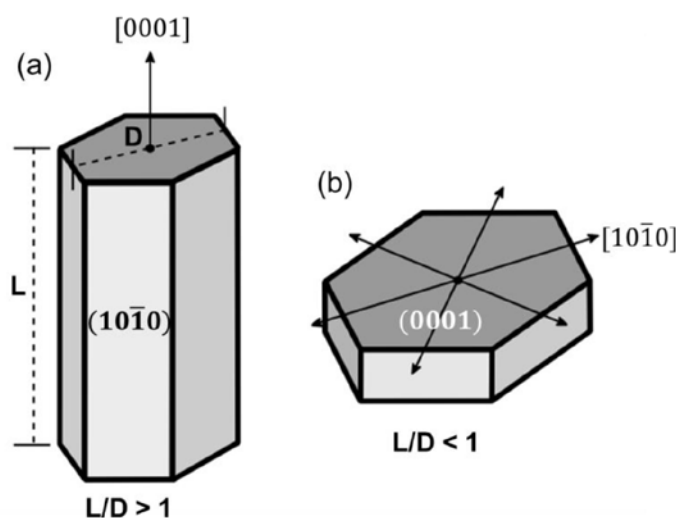


Fig.1.1. Cristale de ZnO cu raportul de aspect (L/D) diferit: (a) ZnO de regulă crește în direcția $[0001]$, ceea ce rezultă în producerea cristalelor alungite; (b) atunci când direcția primară de creștere este $[10\bar{1}0]$, sunt produse cristale cu valoare joasă a raportului de aspect [80]

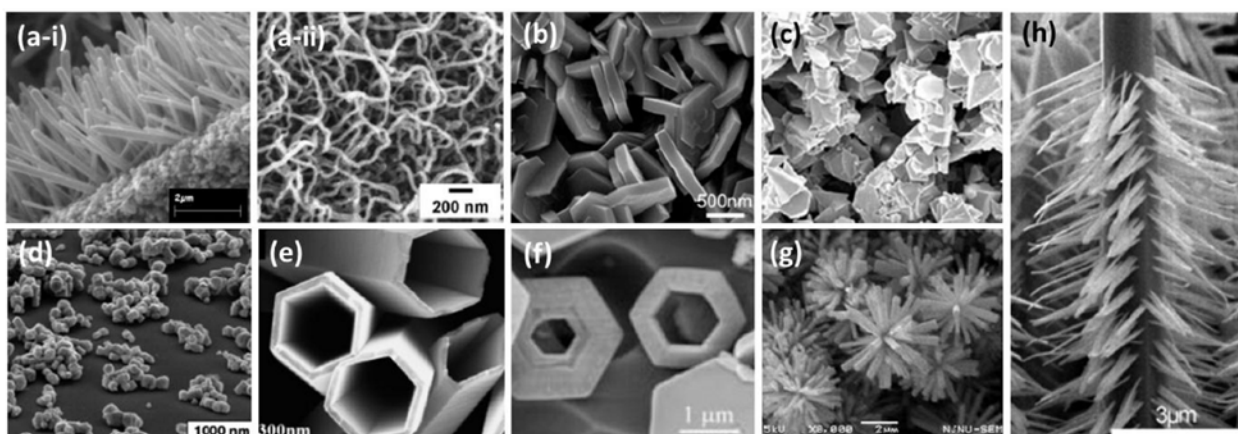


Fig.1.2. Exemple de diferite morfologii ZnO observate la creștere hidrotermică. (a–i) tije, (a–ii) fire, (b) plăci, (c) piramide hexagonale, (d) granule, (e) tuburi, (f) inele, (g) stelute, (h) copaci. [80]

Primul tip de structuri sunt tijele (Figura 1.2(a–i)) și firele (Figura 1.2(a–ii)). Aceste morfologii sunt caracterizate prin alungirea cristalelor în direcția [0001], ceea ce creează cristale cu diametru foarte mic și cu o valoare înaltă a raportului de aspect. Tijele de regulă au o valoare mai joasă a raportului de aspect în comparație cu firele și cresc uniform într-o direcție. Firele au o valoare foarte mare a raportului de aspect ($L/D > 150$ [82]), dar adesea formează structuri răsucite. Cristalele de ZnO sub formă de plăci (Figura 1.2(b)) au o valoare mult mai joasă a raportului de aspect ($L/D < 1$), dar își mențin morfologia hexagonală. Ele se formează atunci când direcția principală de creștere se schimbă de la [0001] către [1010]. Aceasta se realizează prin reducerea severă a creșterii în direcția [0001] și mărirea vitezei de creștere în direcția [1010].

Uekawa ș. a. au raportat formarea cristalelor de ZnO (Figura 1.2(c)) cu suprafețe diferite de (0001) sau (1010) [83]. Folosind LiOH în loc de NaOH în calitate de sursă de ioni hidroxil, au fost obținute cristale care au o bază hexagonală și șase fațete laterale, care se îngustează spre vârful cristalului. Autorii nu au prezentat date despre orientarea acestor fațete.

Atunci când viteza de creștere în toate direcțiile descrește se obțin morfologii sub formă de granule (Figura 1.2(d)). Aceste structuri de regulă au o mulțime de fațete fără predominarea vreunei orientări. Aceste structuri se observă mai des în sistemele puternic agitate și au un grad înalt de homo-nucleație, datorită gradului înalt de suprasaturație sau prezenței inhibitorilor de creștere a tuturor fațetelor [84].

Procesele de creștere cu două faze, care au ca rezultat creșterea tuburilor (Figura 1.2(e)) sau inelelor (Figura 1.2(f)) sunt similare, diferența fiind în forma cristalului precursor produs în prima fază de creștere. Inițial se formează tije sau plăci. Ulterior, condițiile soluției sunt schimbate în așa mod că cristalul precursor începe să se dizolve. Această dizolvare poate fi

cauzată de mecanismul Ostwald sau de includerea unei molecule, care se descompune cu timpul, schimbând valoarea pH a soluției în așa mod că sistemul devine sub-saturat în raport cu ZnO [85]. Condițiile trebuie să fie selectate în așa mod ca să se producă dizolvarea predominantă a miezului tijei/plăcii. Aceasta se realizează prin introducerea unei specii care adsoarbe la suprafața exterioară protejând-o în acest mod de dizolvare.

Nanotuburi pot fi produse și în procese cu o singură fază prin ajustarea vitezei de creștere a părții centrale și a părții periferice a nanotijelor [86]. Atunci când viteza de creștere a părții periferice este mai mare, se obțin nanotuburi sau microtuburi. Vitezele de creștere sunt dirijate prin ajustarea nivelului de suprasaturație a nutrienților în soluție și, prin urmare, prin formarea unui front de creștere concav sau convex. Atunci când frontul de creștere este concav se obțin nanotuburi, iar atunci când ele este convex se obțin nanotije. Microtuburi de ZnO au fost crescute și printr-o metodă de creștere cu încălzire cu microunde [87].

Ultima categorie de morfologii este clasificată ca structuri complexe de ZnO. Aceste structuri sunt de regulă o asamblare a diferitor cristale orientate într-un anumit mod. Ele pot fi divizate în două subgrupuri, clasificate în funcție de forma lor generală. Primul tip îl reprezintă florile sau aricii (Figura 1.2(g)), care sunt formați din mai multe ace crescute în direcții radiale dintr-un centru de nucleație [88], fiecare dintre aceste ace fiind îndreptate în direcția [0001]. Divizarea între flori, arici sau stelute este destul de arbitrară, doar că stelutele au un număr mai mic de ace. Copacii (Figura 1.2(h)) sunt caracterizați prin prezența unui cristal central (trunchi) crescut inițial în direcția [0001], de la care sunt formate o serie de ramuri crescute din planurile {1010}.

Aceste structuri complexe pot fi formate prin diferite mecanisme. Cel mai simplu dintre ele este agregarea aleatoare (și creșterea ulterioară) a câtorva centre de nucleație. Datorită simetriei inerente a cristalului, centrele de nucleație sunt aranjate într-un mod ordonat, având ca rezultat formarea unei structuri ordonate complexe. Structuri similare pot fi produse atunci când cristalul crește din specii intermediare cu o structură mai izotropă. În final, în sisteme cu un grad înalt de suprasaturație este posibilă creșterea homo-epitaxială în diferite direcții, ceea ce are ca rezultat ramificarea multiplă dintr-un cristal central (trunchi).

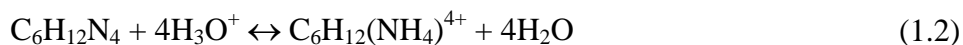
Pentru a înțelege metodele de dirijare a creșterii cristalelor de ZnO, Nicholas a analizat influența condițiilor hidrotermice de creștere asupra morfologiei structurilor produse [80], așa ca: efectele pH, efectele ionice, adaosul agenților de complexare și a aditivilor de modelare a formei cristalelor.

Henley ș. a. [89] au demonstrat posibilitatea de a dirija cu dimensiunile nanotijelor de ZnO în procesul de creștere hidrotermică la temperaturi joase prin iradierea cu impulsuri laser

ultraviolete. Iradierea cu impulsuri laser ultraviolete produce nanopuncte de ZnO în soluție, care ulterior acționează ca germeni de nucleație pentru creșterea nanotijelor. Prin variația densității germenilor și/sau a concentrației reactanților, diametrul nanotijelor crescute poate fi dirijat într-un diapazon destul de larg.

Diferite morfologii de ZnO, inclusiv microtije, tije hexagonale de formă piramidală și agregate sub formă de flori au fost crescute pe suporturi din sticlă prin controlul condițiilor de reacție în procesul hidrotermic așa ca concentrația precursorilor, timpul de reacție și valoarea pH [90]. S-a dovedit că concentrația precursorilor joacă un rol cheie în formarea microtijelor de ZnO. Morfologia cristalelor poate fi transformată din tije hexagonale de formă piramidală în tije sub formă de șipcă prin creșterea duratei reacției chimice. La valori pH ridicate se obțin aglomerate sub formă de flori.

Într-un studiu efectuat de Xu ș. a. [91] s-a arătat că, atunci când direcțiile de creștere rapidă a trunchiurilor și ramurilor de ZnO într-un proces de creștere hidrotermică sunt [0001] și [1120], are loc formarea nano-suprastructurilor sub formă de pieptene. Pentru sinteză a fost utilizat un amestec de nitrat de zinc hexahidrat $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ și hexameten tetra-amină $C_6H_{12}N_4$, iar reacțiile chimice sunt următoarele:



Mecanismul de creștere a fost explicat în baza calculelor teoretice a energiei de suprafață. S-a demonstrat că prin variația concentrației reactanților și a timpului de reacție pot fi obținute nano-suprastructuri de ZnO cu dimensiuni dorite atât a tulpinilor cât și a ramurilor nanostructurilor. S-a observat că catalizatorul de Au joacă un rol critic în sinteza acestor nanostructuri, care pot fi crescute atât pe suporturi rigide cât și pe suporturi moi așa ca plachete de Si, sticlă, kapton, etc.

O prezentare generală a diferitor morfologii de ZnO obținute prin creștere în soluții apoase a fost expusă de către Kawano și Imai [92] cu referire la condițiile de preparare, inclusiv a surselor chimice, rolul germenilor și suporturilor, prezența moleculelor organice în calitate de modificatori ai formei cristalelor, etc. Se arată că parametri esențiali ca viteza de creștere, punctele de inițiere a creșterii și direcția creșterii cristalelor de ZnO pot fi dirijați efectiv prin schimbarea gradului de suprasaturație, prezența germenilor pe suport și adaosul moleculelor organice specifice. Progresul actual în creșterea nanomaterialelor de ZnO prin metoda

hidrotermică este trecut în revistă și în lucrarea recentă a lui Djurišić ș. a. [93], cu o atenție deosebită asupra relevanței acestor structuri pentru aplicații practice.

O altă metodă de creștere a nanostructurilor de ZnO cu morfologie dirijată în baza soluțiilor chimice este iradierea cu microunde [94]. Variate structuri sub formă de nanotije, nanolumânări, nanoace, nanodiscuri, nanonuci, microstelute, și micromingi au fost obținute la temperaturi joase de 90 °C cu o încălzire asistată de microunde de putere joasă (în jur de 50 W).

Creșterea nanostructurilor ierarhice de ZnO compuse din nanoace a fost realizată și prin evaporarea termică simplă utilizând pulbere metalică de zinc în prezența oxigenului la o temperatură joasă de 460 °C pe suporturi din siliciu fără folosirea catalizatorilor sau aditivilor [95]. Mecanismul de creștere s-a dovedit a fi un proces vapor–solid (VS), care constă din două faze. În prima fază are loc creșterea unei tije-miez, iar în faza a doua se formează nanoace în jurul acestui miez. Nanostructuri de ZnO sub formă de nanotije, nanocordoane și tetrapode au fost sintetizate de către Fouad [96] într-un proces redox simplu într-o singură fază. Procesul este realizat prin tratamentul termic a unui amestec de ZnO și cărbune într-o sobă la temperatura de 1000 – 1200 °C timp de 4 ore. La temperatura de 1000 °C se formează mănunchiuri dense de nanotije. La creșterea temperaturii până la 1100 °C are loc formarea tetrapodelor, iar temperatura de 1200 °C morfologia nanostructurilor se schimbă din tetrapode în granule. Temperatura reacției s-a dovedit a fi parametrul principal, care determină modul, mecanismul de creștere și morfologia formată. Tot utilizând procesul solid–vapori de sublimare termică, prin dirijarea cineticii de creștere, temperaturii locale de creștere și compoziției chimice a materialului sursă, au fost crescute o serie de nanostructuri de ZnO sub formă de nanopiepteni, nanospirale, nanoarcuri, nanocordoane, nanofire și nanocolivii (Figura 1.3) [97, 98].

O trecere în revistă comprehensivă a activităților curente de cercetare în domeniul tehnologiilor de preparare a nanostructurilor de ZnO, precum și a proprietăților fizice ale acestor materiale a fost efectuată de către Fan și Lu [99]. Dintre metodele de creștere a nanostructurilor de ZnO, accentul a fost pus pe transportul prin vapori. În aceste procese, vaporii de zinc și oxigen, sau un amestec cu conținut de oxigen sunt transportați către suport, unde reacționând formează nanostructurile de ZnO. Există câteva căi de a genera vapori de Zn și oxigen. Descompunerea ZnO este o metodă directă și simplă, dar ea este limitată de către temperaturile foarte înalte (~1400 °C). O altă metodă directă este încălzirea pulberilor de Zn într-un flux de oxigen. Această metodă are avantajul unei temperaturi joase de creștere (500 ~ 700°C), însă raportul dintre presiunea vaporilor de Zn și oxigen necesită un control minuțios pentru a obține nanostructurile dorite. S-a observat că schimbarea acestui raport contribuie la o variație largă de morfologii produse. Metodele indirecte de producere a vaporilor de Zn includ epitaxia din

precursori metalo-organici, în care compusul organo-metalic de Zn, de exemplu dietilzinc, este utilizat într-un flux corespunzător de oxigen sau N_2O . Metoda carbotermică este de asemenea utilizată pe larg, în care pulberea de ZnO este amestecată cu pulbere de grafit în calitate de material sursă. La temperaturi în jur de 800 – 1100 °C, grafitul reduce ZnO formând vapori de Zn și CO/CO₂. Zn și CO/CO₂ ulterior reacționează formând nanocristale de ZnO. Avantajul acestei metode constă în reducerea considerabilă a temperaturii de descompunere a ZnO condiționată de prezenta grafitului.

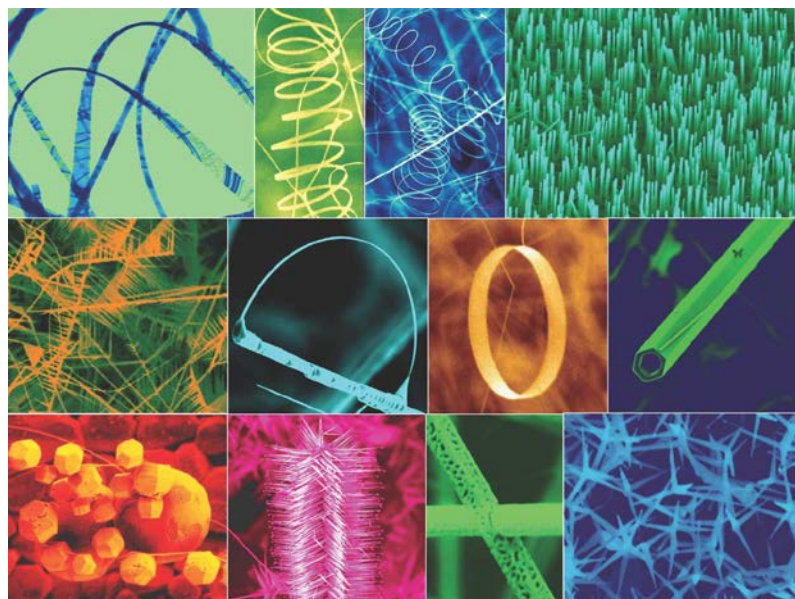


Fig.1.3. Exemple de nanostructuri de ZnO [97]

În conformitate cu mecanismul de formare a nanostructurilor, procesele de transport din vapori pot fi divizate în procese vapori–solid (VS) fără utilizarea catalizatorilor și procese vapori–lichid–solid (VLS) asistate de catalizatori. Creșterea cu utilizarea proceselor VS este capabilă să producă o varietate bogată de nanostructuri, inclusiv nanofire, nanotije, nanocordoane și alte structuri complexe. Deși în procesele VS pot fi produse nanostructuri diverse, această metodă nu asigură un control efectiv al geometriei, alinierii și locațiilor nanostructurilor de ZnO. O creștere mai dirijată a nanofirelor/nanotijelor/nanocilindrilor este realizată prin utilizarea proceselor VLS. În aceste procese au fost utilizate diferite nanopuncte sau nanoclusteri în calitate de catalizatori așa ca Au, Cu, Co, Sn, etc. În această lucrare [99] sunt descrise și metodele de creștere a masivelor de nanofire de ZnO aliniat vertical cu utilizarea șabloanelor.

Creșterea nanostructurilor de ZnO aliniat vertical a fost realizată și prin metoda epitaxiei din faza de vapori cu precursori metalo-organici (MOVPE) pe filme subțiri de GaN [100]. Printre avantajele metodei MOVPE se enumără creșterea dirijată din punct de vedere

termodinamic, controlul presiunilor parțiale ale reactanților și ale impurităților, care permit creșterea nanomaterialelor de calitate înaltă într-un mod dirijat. Creșterea pe filme structurate de GaN conduce la creșterea selectivă a nanostructurilor de ZnO pe vârful structurilor fațetate de GaN. Descreșterea raportului Zn/O permite obținerea nanostructurilor de ZnO începând cu rețele de nanotije/nanopereti netezi cu suprafețe laterale non-polare $\{1100\}$ și $\{1120\}$ și terminând cu structuri de nanotije ondulate formate din piramide aliniat terminate cu suprafețe O-polare $\{1011\}$ și (0001) .

O altă metodă de creștere a nanostructurilor de ZnO cu morfologie dirijată este depunerea cu laser în impulsuri descrisă în monografia Martino ș. a. [101].

Evident că dintre toate nanostructurile posibile de ZnO, cel mai intens au fost investigate nanofirele și nanotije. Lucrări de sinteză au fost dedicate creșterii nanofirelor de ZnO prin transport chimic prin vapori [102, 103, 104], depunere fizică din vapori [105], depunere chimică din vapori asistată de plasmă PECVD [106], metoda sol-gel [107], depunerea cu laser în impulsuri [108, 109], creștere din soluții chimice [103, 104, 110].

Recent a fost elaborată o metodă de înscriere digitală la scară largă a diferitor tablouri din nanofire de ZnO prin descompunerea selectivă a acetatului de zinc în urma tratamentului cu fascicol laser focalizat [111]. În această metodă, încălzirea integrală a suportului este înlocuită cu încălzirea locală scanând suprafața suportului cu fascicolul laser. Acetatul de zinc este activat selectiv în calitate de germeni pentru creșterea nanofirelor de ZnO.

1.2. Luminescența cristalelor, filmelor și structurilor de ZnO

Aspectele teoretice ale fotoluminescenței în ZnO analizate conform surselor bibliografice [112 – 113] sunt expuse în Anexa 3.

Luminescența datorată stărilor de la marginea benzii interzise în ZnO

Luminescența de la marginea benzii interzise în ZnO este determinată de trei canale principale de recombinare: recombinarea excitonilor liberi, inclusiv luminescența polaritonică, recombinarea excitonilor legați și recombinarea radiativă cu participarea stărilor localizate cu energie de activare joasă.

Recombinarea radiativă legată de polaritonii excitonici a fost investigată în lucrările lui Reynolds cu coautorii [114, 115] și Chichibu cu coautorii [116]. În lucrarea [114] a fost utilizată magneto-luminescența pentru studiul despicerii stărilor excitonilor liberi și stărilor rotatoare în câmp magnetic. Au fost înregistrate benzi de luminescență legate de excitonii A și B. Pentru

excitonii A au fost observate liniile corespunzătoare stărilor $n = 1, 2,$ și 3 ale excitonilor Γ_5 și Γ_6 . Pentru excitonii B au fost observate liniile corespunzătoare stărilor $n = 1$ și 2 . Din aceste măsurări au fost determinate energiile de legătură ale excitonilor și despicarea benzilor energetice. În lucrarea [115] au fost crescute cristale de ZnO de o calitate înaltă prin metoda hidrotermică și prin transport chimic din vapori. S-a observat că cristalele crescute prin metoda hidrotermică sunt caracterizate prin prezența diferitor tensiuni mecanice în funcție de metoda de preparare a suprafeței. Aceste tensiuni conduc la deplasarea energiei excitonilor liberi și la relaxarea regulilor de selecție. În acest caz, în spectrele de luminescență poate fi observat excitonul interzis Γ_6 fără aplicarea câmpului magnetic. S-a observat că excitonul Γ_6 se despică în câmpul tensiunilor mecanice demonstrând în acest mod simetria Γ_9 a benzii de valență de sus în ZnO. În lucrarea lui Teke cu coautorii [117] au fost investigați polaritonii excitonici formați în urma cuplării excitonilor transversali Γ_5 cu fotonii. Au fost observate ramurile de sus (la 3,3810 eV) și de jos (la 3,3742 eV) ale polaritonilor. Valoarea despicării energetice de 2,9 meV pentru ramura polaritonică de jos și de 3,6 meV pentru ramura polaritonică de sus determinată experimental este în bună concordanță cu calculul teoretic al despicării conform formulei

$$\Delta E = E(\Gamma_5)4\pi\alpha/2\varepsilon, \quad (1.5)$$

unde $E(\Gamma_5)$ este energia excitonului Γ_5 , $4\pi\alpha$ este polarizabilitatea, iar ε este constanta dielectrică la frecvențe optice. Utilizând valoarea $7,7 \cdot 10^{-3}$ pentru polarizabilitate, și $4 - 5$ pentru constanta dielectrică obținem valoarea de 2,6 – 3,3 meV pentru despicarea energetică la o valoare a energiei excitonului $E(\Gamma_5) = 3,3771$ eV determinate din experiment.

În Tabelul 1.1 sunt rezumate datele din literatură referitoare la energia excitonilor liberi în ZnO cu referire la lucrarea lui Özgür și coautorii [12].

Cât privește luminescența excitonilor legați, în cristalele ZnO de calitate înaltă predomină excitonii legați pe donori neutri, datorită prezenței impurităților donoare și a defectelor donoare cu energie de activare joasă. În cristale dopate cu impurități acceptoare se observă și excitonii legați pe acceptori.

O serie de linii înguste ale excitonilor legați au fost observate în intervalul de energii de la 3,348 eV până la 3,374 eV în spectrele de luminescență a cristalelor de ZnO [12], însă natura chimică a impurităților pe care sunt legați excitonii rămâne în mare măsură neidentificată.

Liniile de emisie observate în regiunea energiilor mari ale fotonilor în raport cu poziția liniilor excitonilor legați pe donori neutri (3,364 eV – 3,3724 eV) sunt atribuite stărilor excitate sau stărilor de tip rotator ale excitonilor legați pe donori neutri. Aceste stări excitate sunt analogice stărilor de rotație ale moleculei H_2 . Pentru explicarea stărilor de tip rotator au fost

propuse câteva modele. Conform unui model [118], excitonul legat pe un donator neutru se consideră a fi un exciton liber, care se rotește în jurul donatorului neutru, perechea electron–gol fiind puternic legată de donator.

Tabelul 1.1. Energia excitonilor liberi în ZnO [12]

$FX_A^{n=1}(\Gamma_5)$	$FX_A^{n=1}(\Gamma_6)$	$FX_A^{n=2}(\Gamma_5)$	$FX_A^{n=2}(\Gamma_6)$	LPB_A	UPB_A	$FX_B^{n=1}$	$FX_B^{n=2}$	$FX_C^{n=1}$	$FX_C^{n=2}$
3.3771	3.3757	3.4220	3.4206	3.3740	3.3810	3.3898			
3.3773	3.3756	3.4221	3.4209			3.3895			
3.3793	3.3775			3.3743	3.3829				
3.378				3.374		3.385			
3.40						3.45		3.55	
(295 K)						(295 K)		(295 K)	
3.455						3.516		3.60	
(77 K)						(77 K)		(77 K)	
		3.4231		3.3768	3.3783		3.4290		3.4679
3.3931		3.4243				3.4331		3.4696	
3.3768						3.3828		3.4208	
3.3781		3.4282				3.3856	3.4324	3.4264	3.4722

Liniile de emisie observate în regiunea energiilor joase ale fotonilor în raport cu poziția liniilor excitonilor legați pe donori neutri de regulă sunt atribuite excitonilor legați pe acceptori.

O altă caracteristică a excitonilor legați pe donori neutri este prezența liniilor de emisie asociate cu sateliții (replicile) bi-electronici în regiunea spectrală 3,32 – 3,34 eV. Aceste tranziții implică recombinarea radiativă a excitonului legat pe donator neutru, donatorul fiind lăsat într-o stare excitată în rezultatul tranziției. În rezultat, energia tranziției este mai joasă decât energia liniei excitonului legat pe donator neutru cu o mărime egală cu diferența dintre energia stării excitate și energia stării fundamentale a donatorului. Folosind aproximația masei efective, din poziția liniilor excitonului legat pe donator neutru și a satelitului bi-electronic poate fi determinată energia de legătură a donatorului.

Un studiu detaliat al excitonilor legați pe donori neutri, inclusiv al stărilor fundamentale, stărilor de tip rotator, și a sateliților bi-electronici a fost efectuat de către Reynolds și coautorii [118] cu utilizarea magneto-luminescenței. În rezultatul unui alt studiu complex efectuat de către Meyer și coautorii [119] a fost propusă o clasificare a celor 11 linii excitonice observate, care este prezentată în Tabelul 1.2.

O altă clasificare a liniilor de luminescență a excitonilor legați a fost propusă în lucrarea de sinteză a lui Özgür și coautorii [12] și este prezentată în Tabelul 1.3.

Tabelul 1.2. Liniile de emisie a excitonilor legați în ZnO conform clasificăției Meyer și coautorii [119]

Linia de emisie	Lungimea de undă (nm)	Energia (eV)	Energia de localizare (meV)	Satețiții bi-electronici ($2P_{XY} - 1S$) (meV)	Energia de legătură a donoului (meV)	Natura chimică
I ₀	367,63	3,3725	3,4			
I ₁	367,71	3,3718	4,1			
I _{1a}	368,13	3,3679	8,0			
I ₂	368,19	3,3674	8,5			
I ₃	368,29	3,3665	9,4			
I _{3a}	368,34	3,3660	9,9			
I ₄	368,43	3,3628	13,1	34,1	46,1	H
I ₅	368,86	3,3614	14,5			
I ₆	368,92	3,3608	15,1	38,8	51,55	Al
I _{6a}	368,96	3,3604	15,5	40,4	53	
I ₇	369,01	3,3600	15,9			
I ₈	369,03	3,3598	16,1	42,1	54,6	Ga
I _{8a}	369,08	3,3593	16,6			
I ₉	369,37	3,3567	19,2	50,6	63,2	In
I ₁₀	369,76	3,3531	22,8	60,2	72,6	
I ₁₁	370,28	3,3484	27,5			

Tabelul 1.3. Liniile de emisie a excitonilor legați în ZnO conform clasificăției Özgür și coautorii [12]

Excitoni legați pe acceptori neuri		Excitoni A legați pe donori neutri sau ionizați						Stări rotatoare		Excitoni B legați pe donori neuri	
3.3481	3.3530	3.3564	3.3598	3.3605	3.3618	3.3634	3.3650	3.3664	3.3686	3.302	3.3724
						3.3643					
		3.3562	3.3594	3.3602	3.3610	3.3624	3.3652		3.3670	3.3702	
						3.3634			3.3664	3.3714	
		3.358		3.361	3.362		3.364				
		3.3566	3.3597	3.3606	3.3620	3.3628	3.364				
			3.3592			3.3622	3.3653	3.3693	3.3693	3.3741	3.3707
						3.3632			3.3707	3.3754	3.3741
											3.3754
											3.3772

La creșterea puterii de excitare, în spectrele de luminescență pot apărea benzi ale luminescenței bi-excitonice, sau benzi cauzate de ciocnirile exciton–exciton. O particularitate interesantă a oxidului de zinc este apariția acestor efecte la densități relativ joase de excitare. Ko și coautorii au observat apariția unei benzi de luminescență la 3,35 eV în straturi de ZnO de calitate înaltă la o densitate de excitare de 100 W/cm^2 [120]. Această bandă notată ca “banda M” a fost atribuită stării bi-excitonice. La creșterea de mai departe a densității de excitare a fost observată o altă bandă de luminescență la 3,32 eV (banda P), care a fost asociată cu împrăștierea neelastică a excitonilor liberi. Spre deosebire de luminescența excitonică, care demonstrează o dependență liniară a intensității de densitatea de excitare, benzile M și P dau dovadă de o dependență supra-liniară. Ulterior, emisiile cauzate de bi-excitoni și de împrăștierea exciton–exciton au fost studiate detaliat în spectrele de excitare a luminescenței și în spectrele de luminescență cu rezoluție în timp [121]. S-a stabilit că intensitatea benzilor M și P este proporțională cu densitatea de excitare la puterea 1,5, ceea ce corespunde vitezei de formare a bi-excitonilor. A fost determinată energia de legătură a bi-excitonilor în ZnO, care s-a dovedit a fi egală cu 15 meV.

O altă componentă a luminescenței de la marginea benzii interzise este asociată cu recombinarea perechilor donor–acceptor, sau cu recombinarea purtătorilor de sarcină liberi (electronii din banda de conducție, sau golurile din banda de valență) cu purtătorii de sarcină localizați pe nivele energetice din banda interzisă cu o energie joasă de activare. Identificarea acestor benzi de luminescență (în diapazonul 3,217 – 3,223 eV) este complicată din cauza incidenței replicilor fononice ale tranzițiilor excitonice în același diapazon spectral. Teke și coautorii [117] au atribuit o bandă de luminescență la 3,217 eV recombinării radiative a perechilor donor–acceptor. S-a arătat de asemenea că la creșterea temperaturii mai sus de 30 K are loc stingerea benzii de luminescență a perechilor donor–acceptor (DAP) la 3,220 eV, datorită ionizării donatorilor cu energie joasă de ionizare, și apariția unei benzi de emisie la 3,236 eV asociată cu tranzițiile e–A (recombinarea electronilor liberi cu golurile localizate pe un nivel acceptor) [122]. Din poziția liniilor e–A și DAP a fost determinată energia de ionizare a acceptorului de $195 \pm 10 \text{ meV}$, care s-a presupus a fi N_D . Într-un alt studiu al oxidului de zinc dopat cu As a fost observată o bandă de luminescență la 3,23 – 3,24 eV [123], care a fost atribuită acceptorilor de As cu energia de activare de $180 \pm 10 \text{ meV}$.

O analiză detaliată a luminescenței în jurul 3,31 eV în legătură cu datele publicate în literatură a fost efectuată în lucrările Ursaki și coautorii [124, 125]. În rezultatul studiului dependenței luminescenței în acest diapazon spectral de densitatea de excitare și de temperatură

s-a demonstrat că una dintre componentele acestei luminescențe este asociată cu recombinarea radiativă a perechilor donor–acceptor.

O bandă de luminescență observată la 3,28 eV la temperatura camerei a fost asociată cu recombinarea excitonilor legați pe atomii de zinc interstițiali Zn_i [126]. Zeng și coautorii [127] au sugerat că o bandă violetă de luminescență, observată în nanopuncte de ZnO la 415 nm, este cauzată de tranzițiile radiative de la nivelul energetic al defectului Zn_i către banda de valență, iar câteva benzi de luminescență albastre în diapazonul 440 – 488 nm provin de la tranzițiile electronice de pe stările extinse ale defectului Zn_i , formate în timpul tratamentului termic prin reacțiile de ionizare a defectelor, către banda de valență.

Luminescența ZnO în domeniul vizibil al spectrului analizată conform surselor bibliografice [128 – 135] este prezentată în Anexa 4.

1.3. Efecte laser în structuri de ZnO.

1.3.1. Emisia stimulată și rezonatoare laser în microtije și nanofire de ZnO.

Procese care conduc la emisia stimulată în ZnO.

Problema promovării materialului ZnO ca o alternativă pentru GaN și materialele înrudite în calitate de material principal pentru optoelectronica în diapazonul albastru/UV, sau mai exact pentru diode LED și lasere rămâne a fi actuală, datorită avantajelor ZnO față de GaN, printre care energia de legătură a excitonilor mult mai mare. Pentru atingerea acestui scop, emisia stimulată, inclusiv emisia spontană amplificată sub excitare optică, a fost cercetată de către multe grupuri de cercetători de la temperaturi joase până la temperatura camerei [12, 136, 137]. Miza principală constă în faptul că energia mare de legătură a excitonilor de cca 60 meV și raza Bohr mică a excitonilor în jur de 1,8 nm trebuie să asigure procese excitonice laser la temperatura camerei cu valori de prag destul de joase.

Unul dintre mecanismele emisiei laser excitonice este împrăștierea neelastică exciton–exciton, așa numita bandă P. În acest proces de emisie neliniară, doi excitoni, sau mai exact doi polaritoni excitonici, cu numărul cuantic principal $n = 1$ interacționează. Unul dintre ei este împrăștiat pe porțiunea fonică a dispersiei polaritonice și apare ca un foton de luminescență, iar celălalt este împrăștiat cu conservarea energiei și impulsului în starea cu $n = 2, 3, \dots$, având ca rezultat emisia benzilor P_2, P_3, \dots . Energia maximului de emisie este dată de seria stărilor excitonice de tip hidrogenic

$$\hbar\omega_{P_{n_f}} = E_X(n=1, k=0) - E_X^b \left(1 - \frac{1}{n_f^2}\right) - \frac{\hbar^2}{M} \vec{k}_{i_1} \vec{k}_{i_2} \quad (1.6)$$

unde E_X este energia stării de bază a excitonului și $\mathbf{k}_{i1,2}$ sunt vectorii de undă excitonilor în stările inițiale. Ultimul termen poate fi aproximat cu $\delta k_B T$ cu $0 \leq \delta \leq 1$.

Emisia stimulată în baza acestui proces poate apărea la poziția picului emisiei spontane, dar mai frecvent în partea energiilor joase ale acestui pic.

Strict vorbind, inversia este atinsă deja la temperaturi joase atunci când există doi excitoni, cu condiția că ambii sunt în starea $n = 1$. Prin urmare putem vorbi despre efectul laser fără prag sau fără inversie. Pierderile finite într-o cavitate laser vor cauza un prag de emisie laser finit. Benzi P au fost observate la temperaturi joase și densități de excitare intermediare în mulți compuși III–V, II–VI și I–VII [136]. La temperaturi mai înalte de regulă se observă tranziția la împrăștierea neelastică exciton–purtător liber [136]. La densități mari de excitare se formează plasma electron–gol și se observă recombinarea directă din această plasmă [136].

Dependențele de temperatură ale diferitor procese laser în ZnO și a pragurilor de emisie au fost trecute în revistă de către Klingshirn și coautorii [137]. Această analiză a sugerat că emisia excitonică laser este puțin probabilă la temperatura camerei în general și procesele de împrăștiere exciton–exciton în particular. Au fost prezentate procese alternative pentru emisia stimulată în ZnO la temperatura camerei și la temperaturi mai înalte. S-a arătat că procesele de recombinație excitonică și bi-excitonică precum și emisia stimulată în baza lor, în mod analogic cu sistemul laser cu patru nivele, explică efectul laser în ZnO la temperaturi joase (până la 200 K) și densități de excitare moderate sub densitatea Mott n_M . Recombinarea stimulată directă în plasma electron–gol lucrează numai la densități mai mari decât densitatea efectivă a stărilor, la care este atinsă inversia. În regimuri intermediare trebuie luate în considerație procesele de recombinație a perechilor electron–gol, care sunt încă Coulomb corelate și care se împrăștie prin ciocniri cu purtători liberi în procesul de recombinație sau emit unul sau câteva cuante mixte plasmon–fonon

$$\hbar\omega_{X-el} \approx E_X(n=1, K=0) - \frac{3}{2} k_B T \left(\frac{m_X}{m_e} - 1 + 2\delta' \sqrt{\frac{m_X}{m_e}} \right) \quad (1.7)$$

unde δ' este de ordinul unității, m_X este masa excitonului, iar m_e este masa electronului.

Rezonatoare laser în microtije și nanofire de ZnO

Posibilitatea producerii microstructurilor și nanostructurilor de ZnO cu o varietate de morfologii asigură oportunitatea de a crea diferite rezonatoare laser și de a dirija structura

modurilor de emisie stimulată. Caracteristicile de emisie laser sunt determinate într-o mare măsură de proprietățile rezonatorului. Oscilatorul laser este creat atunci când amplificarea în mediul laser activ depășește pierderile în rezonator. Mecanismul de feedback în nanofire este asociat de regulă cu formarea rezonatoarelor Fabry–Pérot pentru moduri longitudinale sau prin propagarea modurilor ghidate. În microtije cu diametrul mai mare este posibilă formarea modurilor galeriei șoptitoare.

Laserele în baza nanofirelor de ZnO au fost trecute în revistă în lucrarea de sinteză Zimmler și coautorii [138]. S-a efectuat studiul sistematic a diferitor proprietăți ale dispozitivului în evoluția lui de la regimul emisiei spontane amplificate la regimul oscilatorului laser, atunci când este depășit pragul de emisie. Figura 1.4(a și b) arată spectrele de emisie și imaginile CCD, respectiv, pentru nanofire de ZnO în funcție de intensitatea de pompaj I_{ex} . Pentru $I_{ex} \leq 200 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ spectrele sunt largi și ne-structurate fiind centrate în jur de 382 nm cu o lățime de 19,3 nm. În acest regim, lumina este emisă izotrop pe tot nanofirul. În acest regim, puterea de emisie depinde liniar de densitatea de pompaj, ceea ce corespunde emisiei spontane. Pentru densitatea de pompaj de la 200 până la 300 $\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ spectrele constau dintr-o bandă largă de emisie peste care sunt suprapuse o serie de linii înguste de emisie cu lărgimea mai mică decât 0,4 nm. În acest regim, este atinsă inversia populației, care conduce la emisia spontană amplificată la lungimi de undă corespunzătoare modurilor longitudinale și la o emisie sporită la capetele nanofirului. În acest regim, puterea de emisie depinde supra-liniar de densitatea de pompaj, ceea ce este de așteptat atunci când ne apropiem de pragul de emisie laser. Pentru densități de pompaj mai mari decât 300 $\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ spectrele sunt dominate de linii înguste de emisie cu intensitatea mai mare decât cea a emisiei spontane cu câteva ordine de mărime.

Structura spectrului cu linii înguste în Figura 1.4(a) corespunde modurilor longitudinale Fabry–Pérot. Distanța dintre moduri într-o cavitate Fabry–Pérot este dată de relația

$$\Delta\lambda = \frac{1}{L} \left[\frac{\lambda^2}{2} \left(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda} \right)^{-1} \right] \quad (1.8)$$

unde L este lungimea cavității, iar n este indicele de refracție la lungimea de undă λ . Prin urmare, la o lungime de undă fixă λ distanța dintre moduri este proporțională cu $1/L$. Acest comportament este ilustrat în Figura 1.5, care arată spectrele de emisie pentru densități de pompaj mai sus de prag pentru diferite lungimi ale rezonatorului și graficul $\Delta\lambda$ pentru nouă nanofire.

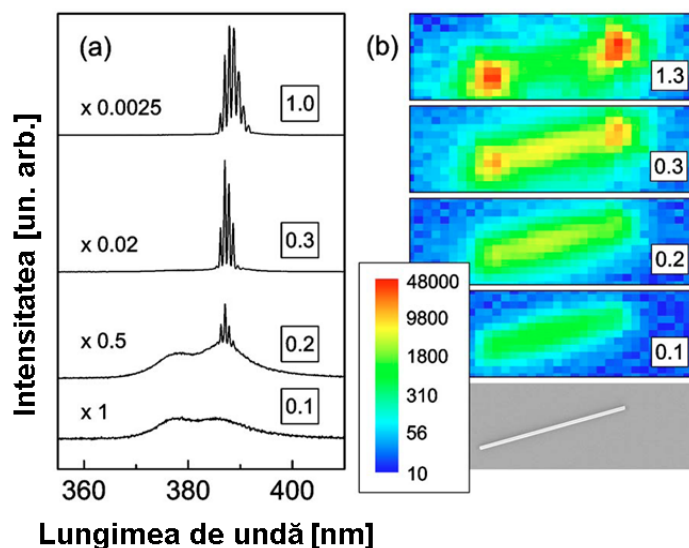


Fig.1.4. Oscilatoare laser în nanofire de ZnO. (a) spectrele de ieșire în funcție de intensitatea de pompaj (indicată în pătrate) ale unui nanofir de ZnO cu lungimea de 12,2 μm și diametrul de 250 nm. (b) imaginile SEM și CCD la diferite intensități de pompaj pentru nanofirul din (a). Intensitatea de pompaj este indicată în pătrate în unități de MW cm^{-2} . Scara în culori (pentru versiunea electronică) indică intensitatea de emisie. [138]

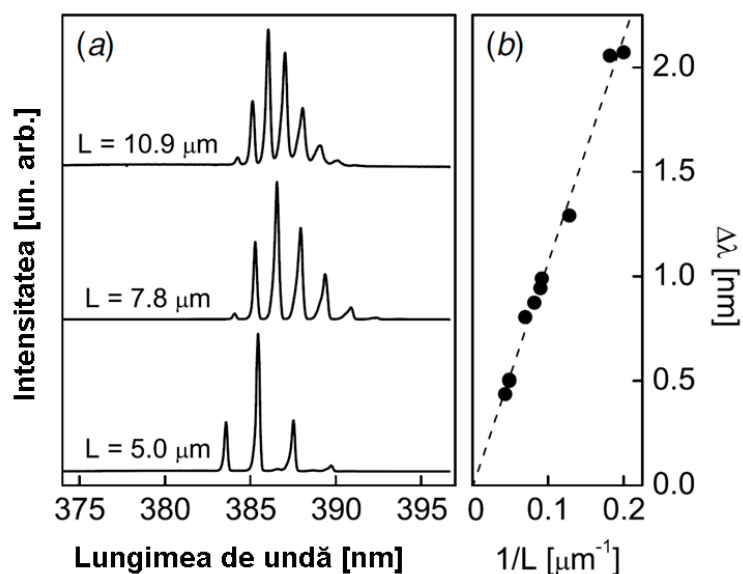


Fig.1.5. Dependența spectrelor de emisie laser de lungimea nanofirului pentru intensități de pompaj mai mari decât pragul de emisie laser. (a) Spectrele de emisie pentru trei nanofire de diferite lungimi. (b) Distanța dintre două moduri vecine în funcție de $1/L$. Menționăm că aproximația liniară este extrapolată către $\Delta\lambda = 0$ atunci când $L \rightarrow \infty$. [138]

Sensibilitatea distanței dintre moduri față de indicele de refracție al materialului dă posibilitatea de a observa câteva efecte. Unul dintre ele este creșterea indicelui de refracție la creșterea temperaturii indusă de către densitățile mari de pompaj. Pe de altă parte, indicele de refracție poate descrește cu creșterea pompajului datorită saturației absorbției excitonice. Dispariția rezonanțelor excitonice este un indiciu al creșterii concentrației purtătorilor de sarcină mai sus de nivelul critic (densitatea Mott) și al predominării proceselor legate de plasma electron–gol. Competiția dintre aceste două efecte la densități mari de pompaj determină deplasarea modurilor cavitaționale.

Aspectele legate de proprietățile efectelor laser în dependență de diametrul nanofirului pot fi înțelese calitativ prin analiza intensității câmpului electromagnetic, care revine unui mod, în funcție de diametrul nanofirului [139]:

$$\eta = 1 - (2,405 \exp[-1/V])^2 V^{-3} \quad (1.9)$$

unde $V = kr (n^2 - 1)1/2$, $k = 2\pi/\lambda$, și r este raza nanofirului. Evident, nanofirele cu diametrul mai mic decât 100 nm au o intensitate minimală a câmpului electromagnetic în interiorul nanofirului, ceea ce reduce considerabil posibilitatea amplificării. Însă, utilizarea structurilor miez/înveliș (core/shell) dă posibilitatea de a observa efecte laser în materiale active cu diametrul mai mic decât 60 nm și învelișuri transparente cu indicele de refracție mai mic și cu un diametru în jur de 200 nm.

Amplificările relativ înalte ($>10^3 \text{ cm}^{-1}$) atinse în ZnO cu pompaj optic au dat posibilitatea de a observa efecte laser într-o varietate de nano- și micro-structuri singulare, inclusiv structuri, care nu sunt cvasi unidimensionale. Acestea includ nanopanglici, care au o simetrie aproximativ axială, dar au dimensiuni transversale de câteva ori mai mari decât lungimea de undă a luminii. Datorită relaxării confinării fotonului în această direcție, modurile laser sunt similare modurilor galeriei șoptitoare, care se observă de obicei în structuri sferice sau circulare cu diametrul de ordinul micronilor. Fațetele de calitate înaltă nu mai sunt strict necesare pentru aceste structuri, deoarece reflecțiile multiple pot avea loc la unghiuri de incidență diferite de căderea normală în raport cu fațetele laterale, ceea ce conduce la o varietate de geometrii posibile ale rezonatorului. În unele cazuri, geometria axială a nanofirului este pierdută, ceea ce conduce la un tablou de emisie complicat.

Condiția de prag a oscilatorului laser este ca amplificarea în nanofir să fie egală cu pierderile:

$$\Gamma g_{\text{th}} = \alpha_w + \alpha_m, \quad (1.10)$$

unde Γ este factorul de confinare, g_{th} este amplificarea materialului, α_w sunt pierderile în ghidul de undă, și α_m sunt pierderile la fațetele laterale (adică pierderile pe oglinzi):

$$\alpha_m = \frac{1}{L} \ln \frac{1}{R} \quad (1.11)$$

Aici L este lungimea nanofirului, iar R este coeficientul de reflexie. Spre deosebire de laserul convențional pe semiconductori, pentru care $\alpha_w > \alpha_m$, în laserele pe nanofire $\alpha_m \gg \alpha_w$ datorită lungimii mici a cavității și a coeficientului de reflexie mic [138]. În rezultat, pragul de amplificare este o funcție puternică de L și de diametrul nanofirului D .

În comparație cu fibrele optice folosite în telecomunicații, nanofirele de ZnO reprezintă ghiduri de undă cu un contrast mai mare al indicelui de refracție și, prin urmare, suportă mai multe moduri ghidate. Mai sus a fost prezentată analiza pentru nanofir ca rezonator Fabry–Pérot. Hauschild și Kalt au analizat relevanța tuturor modurilor ghidate în ghidurile de undă hexagonale din punctul de vedere al efectelor laser în nanofire [140]. S-a analizat amplificarea modurilor, numărul modurilor, suprapunerea cu profilul de amplificare al mediului și periodicitatea.

Pentru a investiga confinarea laterală și structura rezultantă a modurilor, nanofirul de ZnO a fost tratat ca un ghid de undă cu secțiunea hexagonală (în planul x - y) cu o lungime nedefinită în direcția z care coincide cu direcția cristalografică c , adică direcția de creștere a nanofirului. Ecuația Helmholtz

$$\nabla \times (\nabla \times H) - n_{eff}^2 k_0^2 H = 0 \quad (1.12)$$

a fost soluționată pentru modurile proprii ale câmpului magnetic $\mathbf{H}(x,y)$ și valorile proprii $n_{eff}k_0 = \beta$ sub ipoteza că $\mathbf{H}(x,y,z,t) = \mathbf{H}(x,y)e^{i(\omega t - \beta z)}$, unde n_{eff} este indicele de refracție efectiv, k_0 este vectorul de undă în vid, $\hbar\omega$ este energia fotonului, și β este constanta de propagare. În Figura 1.6 este prezentat un exemplu de distribuție a intensității pentru modurile proprii calculate. Modurile sunt numerotate conform descreșterii n_{eff} .

S-a demonstrat că numărul modurilor ghidate crește rapid cu creșterea diametrului d . Numărul modurilor ghidate este aproximativ egal cu $1/8 d^2 k_0^2 (n_{ZnO} - 1)$. Datorită interacțiunii puternice electron–fonon, relaxarea este destul de rapidă pentru a avea un contur de amplificare al mediului activ favorabil pentru amplificarea tuturor modurilor, ceea ce poate conduce la regimul multi-mod al laserului, dacă lungimea nanofirului nu este aleasă în mod special.

S-a stabilit că modurile ghidate sunt periodice în direcția y și periodicitatea lor este determinată de constanta de propagare β , care este diferită pentru diferite moduri proprii. Un mod individual poate fi ales prin creșterea nanofirului de o lungime specifică, așa ca modul

longitudinal să coincidă cu periodicitatea doar a unui singur mod lateral în interiorul conturului de amplificare al mediului. În așa caz, laserul în baza nanofirului va funcționa în regim uni-mod.

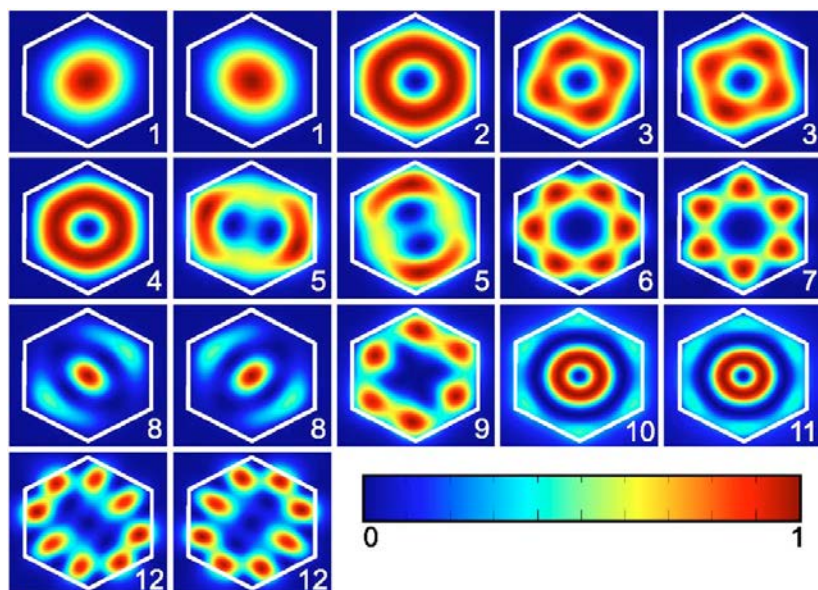


Fig.1.6. Imagine în culori pentru versiunea electronică. Distribuția intensității (indicată prin culoare) tuturor modurilor ghidate pentru un exemplu concret de laser pe nanofir cu diametrul de 300 nm la lungimea de undă în vid 370 nm. Modurile cu același număr sunt degenerate. [140]

Deoarece toate modurile au o amplificare comparabilă, pragul de emisie laser este dominat de reflectivitatea modurilor ghidate la fațetele de la capete. În nanotije cu diametrul mai mare, modurile galeriei șoptitoare devin de o importanță esențială. Aceste moduri cu pierderi mai mari, având vectorul de undă perpendicular pe direcția c , de asemenea concurează pentru amplificare, dar nu dau contribuție la emisia în direcția c .

Rezonatoare laser cu moduri de galerie șoptitoare în microtije și nanostructuri de ZnO

Într-un rezonator cu moduri galerie șoptitoare undele de lumină circulă pe o traiectorie închisă datorită reflexiei interne totale la granițele rezonatorului. Reflexia internă totală face rezonatorul aproape lipsit de pierderi pe oglinzi, ceea ce conduce la valori înalte ale factorului de calitate Q și, respectiv, la praguri de emisie laser joase. Lumina poate ieși din rezonatoarele hexagonale la colțurile hexagonului, limitând în acest mod factorul de calitate Q . Emisia laser cu moduri galerie șoptitoare a fost excitată prin pompaj optic în microtije de ZnO fabricate prin evaporare carbotermică [141]. Modurile laser observate experimental s-au dovedit a fi în deplină concordanță cu poziția energetică precisă de modelul undelor plane. Au fost efectuate investigații sistematice în diapazonul diametrelor între 3 și 12 μm și s-a demonstrat emisia laser cu un prag de emisie în jur de 170 kW/cm^2 la 10 K.

Modelul simplu al undelor plane pentru modurile galeriei șoptitoare în cavități hexagonale prevede relația

$$6R_i = \frac{hc}{n(E)E} \left\{ N + \frac{6}{\pi} \arctan \left[\beta \sqrt{3n(E)^2 - 4} \right] \right\} \quad (1.13)$$

Aici h este constanta Plank, c este viteza luminii în vid, N este ordinul de interferență $n(E)$ este indicele de refracție dependent de energie, și R_i este raza internă a hexagonului. Factorul β caracterizează diferite polarizări. Pentru polarizarea TM, adică $\vec{E} \parallel \vec{c}$, $\beta = n_{\parallel}^{-1}$, iar pentru polarizarea TE, adică $\vec{E} \perp \vec{c}$, $\beta = n_{\perp}$.

Utilizând modelul undelor plane a fost dedusă relația dintre modurile laser λ și diametrul D pentru cavitățile dodecagonale [142, 143]

$$3D = \frac{\lambda}{n} \left[N + \frac{12}{\pi} \tan^{-1} \frac{\beta \sqrt{n^2 (8 + 4\sqrt{3}) - 4}}{(\sqrt{6} - \sqrt{2})} \right] \quad (1.14)$$

unde n este indicele de refracție pentru lungimea de undă de rezonanță λ , iar N este numărul modului laser.

Structura modurilor a fost investigată în microtije de ZnO cu secțiunea dodecagonală crescute prin transportul chimic din vapori [143]. S-a arătat că microcavitățile dodecagonale au performanțe laser mai înalte decât cele hexagonale cu același diametru.

Factorul de calitate Q pentru cavități poligonale cu m fațete se exprimă ca [144]

$$Q = \frac{\pi r m n R^{m/4}}{\lambda (1 - R^{m/2})} \sin \left(\frac{2\pi}{m} \right) \quad (1.15)$$

unde r este raza circumferinței circumscrise.

Modurile optice în microtije de ZnO au fost investigate de către Nobis și coautorii [145] utilizând spectroscopia micro-fotoluminescentă polarizată. Spectrele de luminescență au arătat o serie de linii rezonante cu lărgimi și distanțe dintre linii caracteristice, care corespund modurilor galeriei șoptitoare (Figura 1.7). Spectrele pentru polarizările TM și TE arată două serii de linii rezonante cu distanțe diferite dintre linii – o serie de rezonanțe comparativ înguste și alta cu linii mai largi. Apariția a două serii de rezonanțe se explică în baza modelului razelor optice a galeriei șoptitoare (vezi insertul din Figura 1.7), deoarece există cel puțin două traiectorii închise pentru razele de lumină într-un dodecagon, cu diferite unghiuri de incidență pe fațetele laterale ale dodecagonului. Cu cât traiectoria optică este mai aproape de circumferință, cu atât mai mici sunt pierderile optice la colțurile poligonului și, respectiv, mai înguste sunt liniile spectrale. Lărgimea liniilor descrește și cu creșterea diametrului cavității optice.

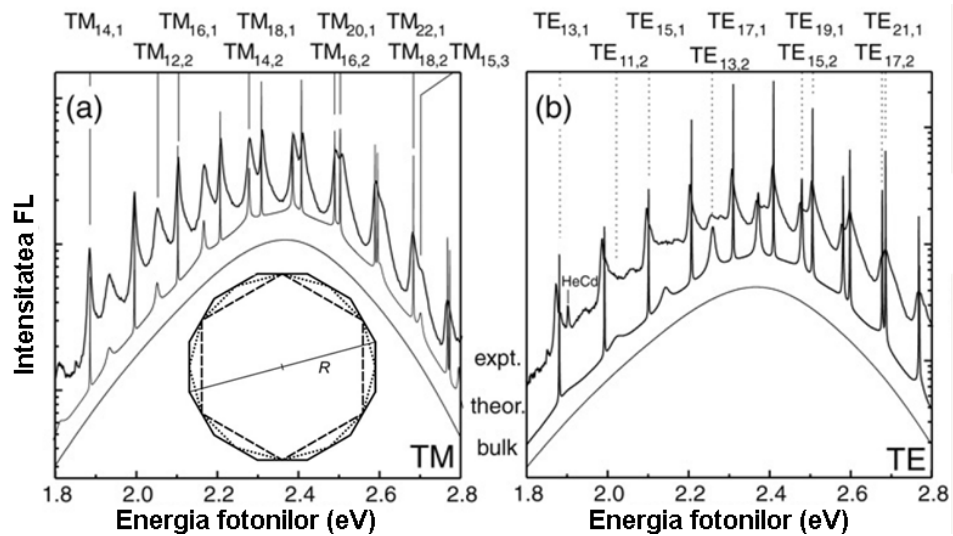


Fig.1.7. Spectrele μ -FL ale microfîrelor măsurate pentru polarizarea TM (a) și TE (b). Rezonanțe selectate TM(TE) sunt indicate cu linii verticale solide (punctate). Curbele cu inscripția “expt.” (“theor.”) sunt spectrele măsurate (obținute în rezultatul simulării). Curba cu inscripția “bulk” este pentru materialul ZnO masiv. Inserată este schema secțiunii dodecagonale cu două traiectorii închise a razelor optice. R indică raza circumferinței circumscrise a dodecagonului.

[145]

Emisia laser cu moduri galerie șoptitoare a fost realizată și în nano-discuri [146] și nano-cuie cu cap hexagonal [147].

1.3.2. Efecte laser în micro- și nanotetrapode și lasere aleatorii în baza structurilor de ZnO

Efecte laser în micro- și nanotetrapode de ZnO

Printre variate structuri de ZnO, tetrapodele prezintă un interes special pentru dispozitivele optoelectronice și aplicațiile fotonice, inclusiv pentru emisia stimulată, deoarece ele formează cavități 3D cu simetrie tetraedrică. Pentru laserele pe tetrapode de ZnO au fost propuse câteva modele de rezonatoare, inclusiv lasere cu moduri longitudinale Fabry-Pérot în cavități formate în picioare separate [148 – 150], sau împerecheate [151], sau lasere cu moduri ghidate datorită reflexiilor interne totale multiple în perechi de picioare ale tetrapodei [152]. Contradicția dintre diferite modele poate fi explicată prin complexitatea problemei, care depinde de condițiile de excitație (este excitat un singur picior, sau câteva picioare), de cuplarea suportului și de geometria de colectare a emisiei. Dimensiunile și calitatea tetrapodei, adică calitatea joncțiunii picioarelor tetrapodei cu nucleul pot afecta și ele structura modurilor laser.

Pentru a studia emisia de la tetrapode singulare a fost elaborată o tehnică de izolare și confinare a tetrapodelor bazată pe utilizarea capcanelor electrodinamice în condiții atmosferice [150]. Această metodă evită interferența nedorită de la materialul substrat și asigură studiul efectiv al proprietăților intrinsece ale tetrapodelor de ZnO. S-a demonstrat manipularea tetrapodelor capturate cu ajutorul câmpului curenților continuu (dc) și emisia laser de la picioarele tetrapodelor în levitație. Însă, pentru o dirijare mai efectivă cu orientarea de rotire sunt elaborate metode mai sofisticate, așa ca rotirea optică a câmpurilor polarizate. Lungimea cavității rezonatorului calculată conform Formulei (1.8) s-a dovedit a fi egală cu lungimea piciorului tetrapodei, demonstrând acțiunea fiecărui picior în calitate de rezonator.

În altă lucrare [151], lungimea cavității rezonatorului s-a dovedit a fi egală cu lungimea dublă a piciorului tetrapodei, indicând că rezonatorul este format în perechi de picioare conectate prin intermediul nucleului tetrapodei. Aceste tetrapode au fost preparate prin piroliza la temperaturi înalte a sărurilor organice ale zincului, demonstrând un prag jos al emisiei laser de $0,55 \text{ mJ/cm}^2$ (137 kW/cm^2) la temperatura camerei sub excitare optică cu frecvența triplă a unui laser YAG:Nd³⁺ (355 nm) cu durata impulsului de 4 ns.

Pragul emisiei laser în nanostructuri de ZnO demonstrează o dependență puternică de durata impulsului de pompaj. Pragul emisiei laser la excitare cu impulsuri de nanosecunde crește de 70 ori în comparație cu cazul excitării cu impulsuri de femtosecunde. Creșterea pragului poate fi atribuită reducerii densității stărilor excitate cauzate de relaxarea spontană a stărilor excitate, care se produce mult mai rapid decât durata a impulsului de excitare de nanosecunde. Densitatea stărilor excitate (perechilor electron–gol, excitonilor, sau fononilor) poate fi descrisă ca [136]:

$$N(t) = \int_0^{t_0} G(t) \exp[-(t_0 - t)/\tau] dt \quad (1.16)$$

unde $G(t)$ este viteza de generare, t_0 este durata impulsului, iar τ este durata de viață a stărilor excitate. Dacă presupunem că viteza de generare este constantă pe durata impulsului $G(t) = G_0 = N_0/t$ și durata de viață a purtătorilor este constantă, atunci putem estima densitatea ca:

$$N = G_0 \tau (1 - \exp(-t_0/\tau)) \quad (1.17)$$

Timpul de relaxare a emisiei stimulate a tetrapodelor la excitare cu impulsuri de femtosecunde este de regulă foarte scurt, de ordinul a câteva ps [153 – 155]. Deoarece timpul de relaxare a emisiei spontane este mult mai lung, timpul total de viață este determinat în principal de termenul cu relaxare scurtă. Așa că pentru o durată de viață a stării excitate de 10 – 20 ps putem estima că densitatea stărilor excitate la excitare de femtosecunde va fi de 6 – 12 ori mai mare

decât densitatea stărilor excitate la excitare de picosecunde, în concordanță excelentă cu raportul pragului de emisie determinat experimental.

Emisie stimulată cu un prag jos de $\sim 100 \mu\text{J cm}^{-2}$ și cu lărgimea modurilor individuale de emisie de 0,7 – 0,9 nm a fost observată și în tetrapode de ZnO preparate prin evaporarea zincului în flux de N_2 [154]. În această lucrare au fost efectuate măsurători cu rezoluție în timp pentru diferite puteri de excitare. S-a arătat că la creșterea densității de pompaj are loc tranziția de la emisia excitonică stimulată către regimul plasmei electron–gol. Atât emisia excitonică cât și cea datorată plasmei electron–gol are timpul de relaxare sub 10 ps. Această durată este mult mai scurtă decât timpul de relaxare al emisiei spontane, care demonstrează o relaxare bi-exponențială cu timp de relaxare de 95 și 791 ps.

În afară de timpul de relaxare, prin măsurătorile spectroscopiei luminescente cu rezoluție în timp, a fost analizată evoluția spectrelor de emisie stimulată în nanotetrapode de ZnO în funcție de timp și de densitatea de pompaj [155]. S-a demonstrat că poziția, dar și forma spectrelor de emisie, se schimbă în timp, această schimbare fiind totodată și funcție de densitatea de pompaj. Spectrele de emisie arată o deplasare spre lungimi de undă albastre cu creșterea densității de pompaj, iar pentru toate densitățile de pompaj are loc o deplasare a benzilor de emisie spre lungimi de undă roșii cu creșterea timpului. Deplasarea spre albastru a rezonanțelor excitonice este proporțională cu energia de legătură a excitonilor E_b și cu densitatea excitonilor N_{ex} [155]:

$$\Delta E \sim 3,86\pi a_B^2 N_{ex} E_b, \quad (1.18)$$

unde a_B este raza Bohr a excitonilor.

Această expresie prezice o dependență liniară a deplasării spre albastru a rezonanțelor excitonice în funcție de densitatea de excitare. Același efect este responsabil pentru deplasarea spre roșu a benzilor de emisie cu creșterea timpului, deoarece densitatea excitonilor descrește datorită recombinării radiative.

Lasere aleatorii în baza structurilor de ZnO

Laserul aleatoriu este un laser neconvențional, al cărui mecanism de feedback este bazat pe împrăștierea luminii indusă de dezordine. În mod tradițional, împrăștierea luminii era considerată a fi în detrimentul acțiunii laser, deoarece ea conduce la extragerea fotonilor din modurile laser ale unei cavități convenționale. Însă, într-un mediu optic activ cu o împrăștiere puternică a luminii, împrăștierea are un rol pozitiv. În primul rând, împrăștierea multiplă conduce la creșterea drumului de parcurs al luminii și a timpului de aflare a luminii în mediul

laser activ, asigurând în acest mod creșterea amplificării luminii prin emisia stimulată. În al doilea rând, împrăștierea recurentă a luminii asigură un feedback coerent pentru acțiunea laser.

Mărimile relevante, care descriu procesul de împrăștiere a luminii sunt parcursul liber de împrăștiere l_s și parcursul liber de transport l_t . Parcursul liber de împrăștiere l_s este definit ca distanța medie parcursă de lumină între două evenimente de împrăștiere consecutive. Parcursul liber de transport l_t este definit ca distanța medie parcursă de lumină până la randomizarea direcțiilor de propagare. Aceste două mărimi sunt legate prin relația

$$l_t = \frac{l_s}{1 - \langle \cos \theta \rangle}. \quad (1.19)$$

$\langle \cos \theta \rangle$ este cosinusul mediu al unghiului de împrăștiere, care poate fi găsit din secțiunea de împrăștiere diferențială. Împrăștierea Rayleigh este un exemplu cu $\langle \cos \theta \rangle = 0$, sau $l_s = l_t$, iar împrăștierea Mie poate avea $\langle \cos \theta \rangle \approx 0,5$, sau $l_t \approx 2 l_s$.

Amplificarea luminii prin emisie stimulată este descrisă de lungimea de câștig l_g și lungimea de amplificare l_{amp} . Lungimea de câștig este definită ca lungimea parcursului cu amplificarea intensității de e ori. Lungimea de amplificare este definită ca distanța medie (rms) dintre punctele de început și de sfârșit pentru un parcurs cu lungimea de l_g . Într-un mediu omogen fără împrăștiere, lumina se propagă pe o linie dreaptă, și prin urmare $l_{amp} = l_g$. În regim de difuzie, $l_{amp} = \sqrt{Dt}$, unde D este coeficientul de difuzie, $t = l_g/v$, și v este viteza luminii. Într-un sistem tridimensional $D = v l_t/3$ și prin urmare

$$l_{amp} = \sqrt{\frac{l_t l_g}{3}}. \quad (1.20)$$

Lungimea de amplificare este analogică cu lungimea neelastică l_i definită ca lungimea de parcurs, pe care intensitatea luminii se reduce cu $1/e$ din cauza absorbției. Prin urmare, lungimea de amplificare l_{amp} este analogică cu lungimea de absorbție $l_{abs} = \sqrt{l_t l_i/3}$.

Un mediu aleatoriu este caracterizat de către dimensionalitatea lui d și dimensiunea L . Există trei regimuri de transport al luminii într-un mediu aleatoriu 3D: (i) Regimul balistic, $L < l_t$; (ii) regimul de difuzie, $L \gg l_t \gg \lambda$, și (iii) regimul de localizare, $k_e \cdot l_s \approx 1$ (k_e este vectorul de undă efectiv în mediul aleatoriu).

Un laser are două componente esențiale: mediul optic activ și cavitatea (rezonatorul). Mediul activ amplifică lumina prin emisie stimulată, iar cavitatea asigură feedbackul pozitiv. O cavitate laser simplă este rezonatorul Fabry–Pérot formată din două oglinzi paralele, după cum este ilustrat în Figura 1.8(a). Lumina se întoarce în poziția originală după parcurgerea unui ciclu

închis între oglinzi. Condiția interferenței constructive determină frecvențele de rezonanță, și anume

$$kL_c + \phi_1 + \phi_2 = 2\pi m, \quad (1.21)$$

unde k este vectorul de undă, L_c este lungimea cavității, ϕ_1 și ϕ_2 sunt fazele coeficienților de reflexie la cele două oglinzi, și m este un număr întreg.

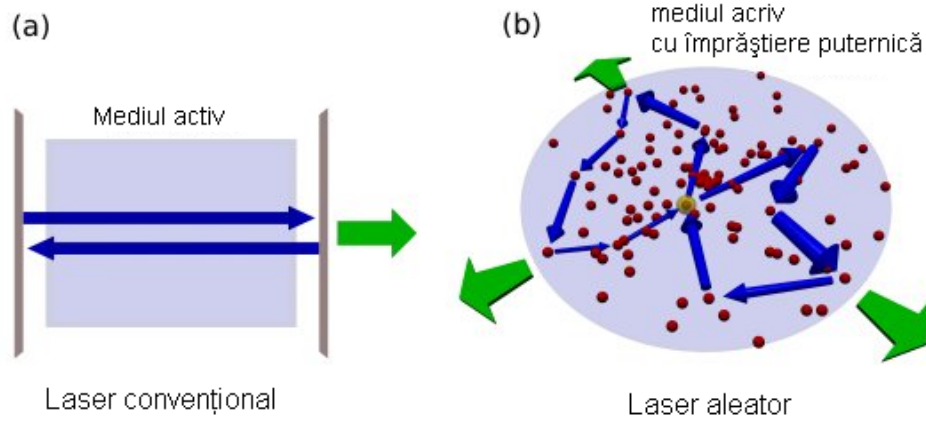


Fig.1.8. Schema unui laser convențional (a) și a unui laser aleatoriu (b)

Atunci când câștigul optic compensează pierderile modurilor rezonante, au loc oscilații laser în aceste moduri. Condițiile de prag sunt

$$R_1 R_2 e^{2gL_c} = 1, \quad (1.22)$$

unde R_1 și R_2 sunt coeficienții de reflexie la oglinzi și g este coeficientul de câștig.

În anul 1968, Letokhov a propus auto-generarea luminii într-un mediu activ umplut cu elemente, care împrăștie lumina [156], Figura 1.8(b). Atunci când parcursul liber mediu al fotonului este mai mic decât dimensiunile mediului care împrăștie lumina, dar este mult mai mare decât lungimea de undă a luminii, mișcarea fotonilor este difuză. Letokhov a rezolvat ecuația de difuziune pentru densitatea energiei fotonilor $W(\mathbf{r}, t)$ în prezența unui câștig uniform și liniar

$$\frac{\partial W(\vec{r}, t)}{\partial t} = D\nabla^2 W(\vec{r}, t) + \frac{v}{l_g} W(\vec{r}, t) \quad (1.23)$$

și a găsit că condițiile de prag prezic un volum critic al mediului de

$$V_{cr} \approx L^3 \approx \left(\frac{l_t l_g}{3} \right)^{3/2}. \quad (1.24)$$

Pentru o valoare fixă a lungimii de câștig l_g și a lungimii de transport l_t , atunci când volumul mediului care împrăștie lumina V depășește volumul critic V_{cr} , densitatea energiei fotonilor $W(\mathbf{r}, t)$ crește exponențial în timp.

Primul laser aleatoriu a fost demonstrat experimental în 1986 de către Markushev și coautorii în baza pulberilor de $\text{NaLa}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{MoO}_4)_4$ sub excitare rezonantă la temperatura de 77 K [157]. Ulterior acești autori au demonstrat lasere aleatorii într-o serie de pulberi, inclusiv La_2O_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Na}_5\text{La}(\text{MoO}_4)_4$, La_3NbO_7 și SrLa_2WO_7 [158].

Primul laser aleatoriu în baza pulberilor de ZnO a fost demonstrat de către Cao și coautorii (Figura 1.9) [159 – 161]. S-a arătat că împrăștierea recurentă a luminii poate asigura feedback coerent pentru efectul laser într-un mediu aleatoriu tridimensional de ZnO. Există două tipuri de feedback: unul este feedbackul de intensitate sau energie, iar al doilea este feedbackul de câmp sau de amplitudine. Primul tip de feedback este incoerent și non-rezonant, iar al doilea este coerent și rezonant. Pulberile de ZnO sunt ideale pentru aplicații în lasere aleatorii deoarece ele au un indice de refracție relativ înalt (2,3 în regiunea ultravioletă a spectrului în apropierea marginii de absorbție a oxidului de zinc), care conduce la o împrăștiere puternică a luminii în combinație cu un câștig optic adecvat [160, 161].

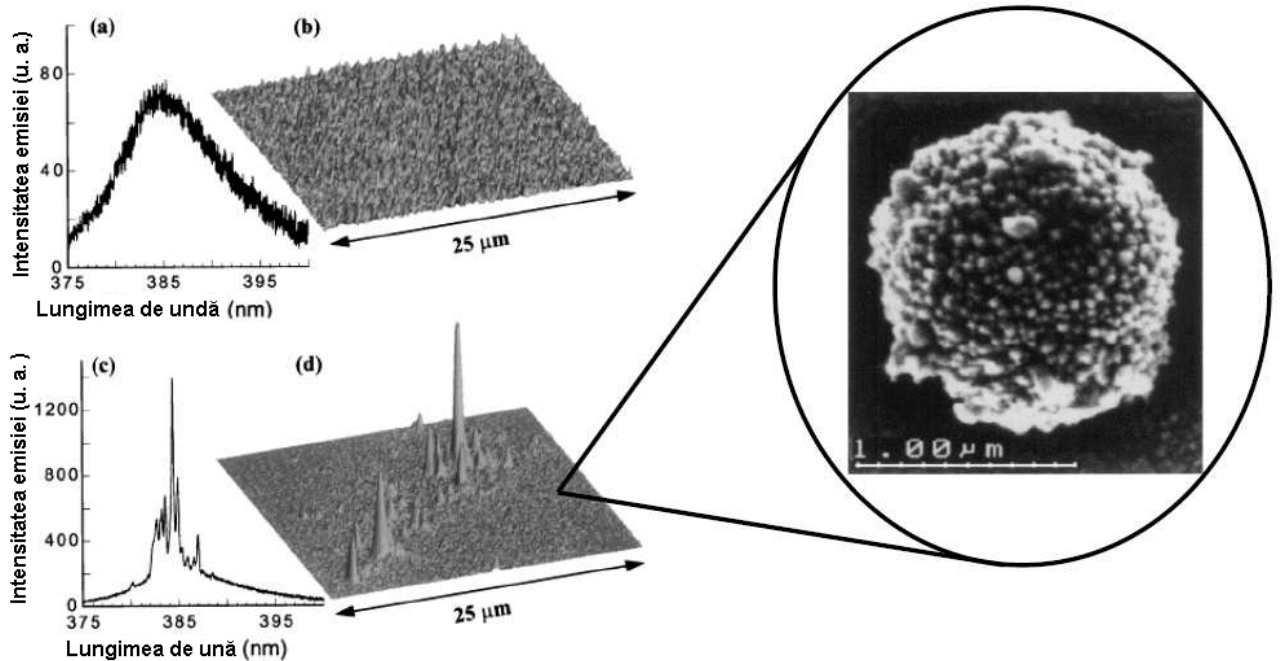


Fig.1.9. Rezultate experimentale cu pulberi de ZnO, care arată linii spectrale înguste (c) și emisie laser în regiuni spațiale confinate (d). Imaginile tridimensionale reprezintă intensitatea emisiei pe axa z în funcție de locul exact pe suprafața probei – planul xy . Conform [161]

O trecere în revistă a laserelor aleatorii cu feedback incoerent, urmată de o analiză a rezultatelor experimentale ale celor cu feedback coerent, inclusiv ale măsurătorilor pragului de emisie laser, ale spectrelor și ale tabloului de emisie, ale răspunsului dinamic, ale statisticii fotonilor și ale tabloului speckle a fost prezentată de către Cao [23]. S-a arătat că dezordinea

mare conduce la confinarea spațială a modurilor laser, ceea ce constituie un fundament pentru micro-laserul aleatoriu. Au fost analizate câteva modele teoretice ale modurilor laser aleatoriu cu feedback coerent. O altă sinteză a investigațiilor laserelor aleatorii cu feedback coerent, inclusiv a experimentelor și modelelor teoretice bazate pe lasere aleatorii de tip “clasic” și “cuantic”, precum și ale laserelor cu localizarea fotonilor a fost prezentată într-o altă lucrare a lui Cao [24]. Kalt și coautorii au investigat dependența pragului de emisie de dimensiunile cristalitelor în lasere aleatorii în bază de pulberi nanocristaline de ZnO [162]. S-a observat că cel mai jos prag de emisie laser are loc atunci când diametrele particulelor sunt în jur de 260 nm. Pentru a testa direct gradul de localizare a modurilor laser aleatoriu a fost utilizată spectroscopia luminescentă cu rezoluție spațială. S-a arătat că moduri puternic confinate și moduri extinse pot coexista în aceeași arie spațială, dar modurile localizate apar atunci când câștigul optic este jos, iar modurile extinse sunt suportate doar în prezența unui câștig optic înalt, după cum prezice teoria.

În afară de lasere aleatorii pe pulberi de ZnO au fost realizate lasere aleatorii în filme policristaline de ZnO preparate prin oxidarea filmelor subțiri de Zn [163] sau de ZnS [164]. Emisia laser aleatoriu în filme nanocristaline de ZnO preparate prin ablație laser impuls a fost realizată și în regim de excitare bi-fotonică cu un laser femtoimpuls cu lungimea de undă de 700 nm [165]. În filme nanocristaline de ZnO puternic dezordonate, sub excitare optică, a fost observată emisia laser aleatoriu simultană în regiunea ultravioletă și în cea vizibilă a spectrului [166]. Emisia laser în regiunea vizibilă a spectrului a fost atribuită recombinării radiative cu participarea defectelor cu nivele energetice adânci, iar coexistența celor două emisii a fost explicată prin diferența dimensiunilor cavităților aleatorii pentru diferite lungimi de undă. Această diferență a dimensiunilor cavităților la lungimi de undă ultraviolete și vizibile dă posibilitatea de a excita simultan emisia laser aleatoriu la lungimi de undă ultraviolete și vizibile.

În plus la lasere aleatorii în baza pulberilor și filmelor nanocristaline de ZnO, lasere aleatorii au fost demonstrate și în baza nanofirelor și nanotijelor de ZnO. Emisie laser aleatoriu cu feedback coerent a fost observată într-o matrice de nanotije de ZnO cu orientare verticală incorporată într-un strat epitaxial de ZnO [167]. Structura a fost crescută pe un strat tampon de MgO pe un suport de safir. Dependența pragului emisiei laser de aria excitată s-a dovedit a fi în bună concordanță cu teoria laserelor aleatorii, care arată că volumul critic excitat $V = A_{th}$ (aria de prag) $\cdot d$ (grosimea stratului de ZnO) poate fi exprimată prin lungimea de câștig de prag l_g și parcursul liber de împrăștiere l_s ale unui mediu activ puternic dezordonat ca $V \sim (l_g l_s)^{3/2}$. l_g este definit ca valoarea inversă dublă a câștigului optic g . Anterior s-a arătat [168] că câștigul optic g al unui strat epitaxial de ZnO este aproximativ proporțional cu intensitatea de pompaj, așa că expresia empirică pentru l_g poate fi scrisă ca $l_g^{-1} \sim 1/2(\partial g/\partial P)P_{th}$, unde P_{th} este intensitatea de

pompaj de prag, iar $(\partial g/\partial P)$ este o constantă. Deci, putem scrie că $A_{th}^{2/3} \sim 2 l_s d^{2/3} (\partial g/\partial P)^{-1} P_{th}^{-1}$. Relația liniară dintre $A_{th}^{2/3}$ și P_{th}^{-1} a fost observată experimental.

Emisie stimulată și moduri laser aleatoriu au fost observate la temperatura camerei și în nanofire de ZnO cu orientarea aleatorie [169]. Emisia datorată proceselor de împrăștiere exciton–exciton arată un comportament de emisie stimulată, iar la densități mari de pompaj apar picurile emisiei laser aleatoriu. Mecanismul efectului laser este atribuit împrăștierii multiple coerente în nanofirele cu orientare dezordonată. Lungimea caracteristică a cavității a fost determinată din transformata Fourier a spectrului laser.

O importanță deosebită o are identificarea posibilităților de a realiza lasere aleatorii cu pompaj electric în loc de pompaj optic. Leong și coautorii au demonstrat emisia laser aleatoriu coerent în diode cu heterojoncțiuni în baza nanocompozitelor *p*-GaN/ *i*-ZnO–SiO₂/*n*-ZnO [170]. O altă diodă laser aleatoriu cu pompaj electric a fost recent demonstrată în baza nanofirelor de *p*-ZnO dopate cu nitrogen, crescute prin depunere chimică din vapori pe un film subțire de ZnO pe un suport de siliciu [171]. Formarea homojoncțiunii *p*–*n* a fost confirmată prin studiul caracteristicilor curent–tensiune și al curentului indus de către fasciculul de electroni. Emisia laser aleatoriu a fost realizată atât cu pompaj optic, cât și electric cu pragul de emisie de 300 kW/cm² și 40 mA, respectiv. Mecanismul emisiei laser aleatoriu a fost confirmat și prin studiul dependenței electroluminescenței de unghiul dintre suprafața probei și direcția spre detector. Spectrele de emisie laser au arătat o variație drastică în funcție de acest unghi. Spectrele colectate la diferite unghiuri arată diferite picuri de emisie de diferite intensități, deoarece pentru un laser aleatoriu diferite cavități aleatorii emit semnale laser în diferite direcții, iar detectorul plasat la un anumit unghi poate detecta doar semnalele laser emise în direcția respectivă.

Pentru laserele aleatorii, ca și pentru cele convenționale, este important de a controla spectrul de emisie. Recent a fost demonstrată o metodă experimentală pentru dirijarea robustă a spectrului de emisie al unui micro-laser aleatoriu și pentru selecția modurilor individuale cu o rezoluție sub-nanometrică [172]. Această metodă constă în elaborarea unui protocol de optimizare a profilului spațial al fasciculului de pompaj. S-a demonstrat nu numai posibilitatea de a ridica emisia la o anumită lungime de undă, dar și de a “izola” un pic individual prin suprimarea contribuțiilor nedorite de la alte moduri de emisie.

1.4. Concluzii la capitolul 1

1. Analiza datelor din literatură arată că metodele de creștere a cristalelor masive de ZnO asigură obținerea cristalelor de o calitate înaltă. Dintre metodele examinate, creșterea

hidrotermică are o serie de avantaje, printre care obținerea cristalelor de dimensiuni mari (50 nm) de o calitate și puritate foarte înaltă la temperaturi joase de creștere.

2. Puțină atenție a fost acordată în literatura de specialitate creșterii filmelor nanostructurate prin depunere chimică din vapori cu precursori metalo-organici (MOCVD), dezvoltarea căreia este foarte importantă pentru studiul efectelor laser din două puncte de vedere: (i) a obținerii materialului de calitate înaltă, pe care această metodă o poate asigura și (ii) a producerii structurilor cu morfologie și parametri geometrici dirijați.
3. O altă metodă puțin studiată de creștere a nanofîrelor și nanotijelor de ZnO precum și a microstructurilor asamblate din nanotije este depunerea chimică din vapori la presiuni joase, care de asemenea asigură o calitate optică înaltă a materialului necesară pentru studiul efectelor laser.
4. Analiza datelor din literatură demonstrează predominarea luminescenței excitonice în filme și nanostructuri de ZnO crescute prin metoda MOCVD și prin metoda reducerii carbotermice cu transport de vapori, ceea ce pune un accent adăugător pe necesitatea elaborării acestor tehnologii pentru explorarea efectelor laser, deoarece este cunoscut că emisia stimulată în ZnO are loc datorită recombinării excitonice, împrăștierii exciton-purtător liber și exciton-exciton, precum și recombinării în plasma electron-gol produsă datorită disocierii excitonilor la densități înalte de pompaj.
5. În literatura de specialitate nu este elucidat mecanismul de creștere a nanostructurilor prin metoda MOCVD și prin metoda reducerii carbotermice cu transport de vapori și nu sunt explorate posibilitățile de dirijare a morfologiei prin ajustarea parametrilor tehnologici. Ca urmare, nu este efectuat un studiu sistematic al legăturii dintre condițiile tehnologice de producere a structurilor în bază de ZnO, proprietățile de emisie luminescentă a acestor structuri, tipul rezonatorului produs și structura modurilor de emisie laser la excitare optică.

În urma analizei efectuate au fost formulate obiectivele lucrării: elaborarea proceselor tehnologice de creștere a nanostructurilor și microstructurilor din oxid de zinc cu proprietăți optice relevante pentru emisia stimulată și cu morfologii potrivite pentru formarea rezonatoarelor cu proprietăți dirijate; elucidarea mecanismului efectului laser; identificarea modurilor de emisie în funcție de tehnologiile aplicate pentru producerea structurilor de ZnO.

Pentru atingerea scopului în lucrare au fost formulate următoarele probleme:

- Elaborarea proceselor tehnologice de obținere a nanostructurilor, straturilor nanostructurate și microstructurilor ZnO prin metoda MOCVD, metoda carbotermică și prin tratament termic în atmosferă cu conținut de oxigen a cristalelor de ZnSe și ZnTe pentru producerea structurilor cu morfologii, parametri geometrici și proprietăți optice dirijate.
- Studiul influenței parametrilor tehnologici ai proceselor de creștere asupra morfologiilor obținute și asupra proprietăților de emisie a luminii.
- Elaborarea procedeelelor electrochimice de depunere a straturilor și a nanofirelor de ZnO și analiza comparativă a proprietăților optice ale lor cu cele ale structurilor produse prin metoda MOCVD , LPCVD și carbotermică.
- Studiul influenței nanostructurării straturilor de ZnO asupra rezistenței la radiații (iradierea cu ioni de energie înaltă).
- Identificarea canalelor de recombinare radiativă în structurile de ZnO produse în funcție de tehnologia aplicată la producerea lor și estimarea posibilităților de aplicare a lor în calitate de medii laser active.
- Studiul efectelor laser în nanostructurile și microstructurile produse, investigarea structurii modurilor laser și identificarea tipurilor modurilor laser, analiza calității rezonatoarelor, examinarea pragului de generare în funcție de morfologia structurilor și metodele tehnologice aplicate.

2. METODELE TEHNOLOGICE DE PREPARARE A PROBELOR ȘI TEHNICA EXPERIMENTULUI

2.1. Creșterea structurilor de ZnO prin depunerea chimică din vapori

Creșterea straturilor de ZnO prin depunerea chimică din vapori cu precursori metalo-organici (MOCVD)

Una dintre tehnologiile care asigură o calitate optică înaltă a materialului produs este depunerea chimică din vapori cu folosirea precursorilor metalo-organici (MOCVD). Procesul de creștere MOCVD la presiunea atmosferică este efectuat într-un sistem orizontal dublu care constă dintr-o sobă sursă și o sobă principală, după cum este ilustrat în Figura 2.1. Acetilacetonatul monohidrat de zinc (Aldrich) încărcat într-o luntriță de cuarț servește ca material sursă introdus în soba sursă. Vaporii sunt transportați către soba principală de către un flux de Ar, care este mixat cu un alt flux de Ar și O₂ la intrarea în soba principală. Materialul sursă este menținut la temperatura de 130 °C, iar temperatura suportului din soba principală este setată la 500 °C. Procesul de creștere durează o oră. În acest proces de creștere morfologia structurilor produse este determinată de raportul componentelor din fluxurile de gaze.

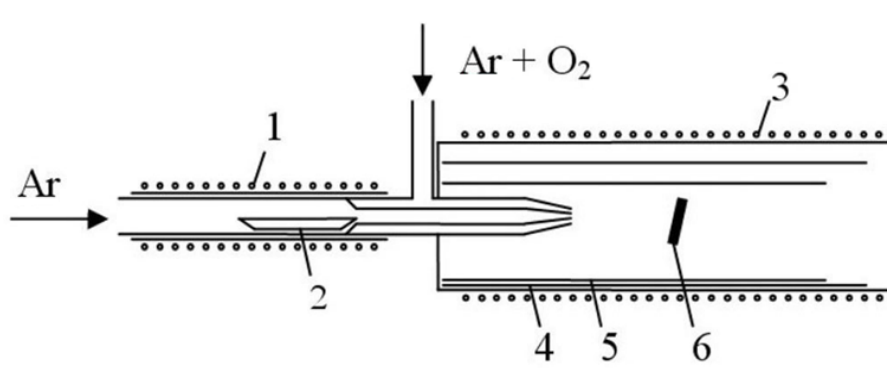


Fig.2.1. Prezentarea schematică a instalației MOCVD de creștere a structurilor de ZnO. 1 – soba sursă, 2 – luntriță de cuarț, 3 – soba principală, 4 – cilindru de protecție din cuarț, 5 – cilindru din cuarț pentru depunere, 6 – suport de Si sau cuarț. [173]

În urma efectuării primei etape a studiului am ajuns la concluzia că probele au ca caracteristici nepotrivite neuniformitatea structurilor pe suprafață și repetabilitatea slabă a rezultatelor experimentale. Pentru obținerea structurilor mai uniforme pe suprafață și îmbunătățirea repetabilității a fost nevoie de modificarea instalației pentru obținerea unui flux uniform pentru uniformitate pe toată suprafața și a unei temperaturi stabile în cuptorul sursei cu un gradient redus. Au fost elaborate: schema-bloc și cea electrică a blocului de alimentare pentru

cuptorul sursei, a fost modificată construcția cuptorului sursei, a fost elaborată construcția camerei probei.

Pentru corectarea caracteristicilor nedorite de depunere, la cuptorul sursei au fost operate următoarele modificări:

- a fost modificată construcția cuptorului sursei (Figura 2.2) pentru a diminua pe cât este posibil gradientul de temperatură din interior.
- a fost elaborată schema-bloc (Figura 2.3) și cea electrică (Figura 2.4) a circuitului de alimentare a cuptorului sursei, care va asigura următoarele caracteristici:
 - + compensare a variației temperaturii pentru a obține o independență de variațiile termice zilnice și sezoniere din încăperea
 - + o rezoluție de până la zecimi de grad
 - + stabilizarea temperaturii în domeniul $50^{\circ}\text{C} - 250^{\circ}\text{C}$ cu o eroare de $0,5^{\circ}\text{C} - 1^{\circ}\text{C}$, cu posibilitatea micșorării acesteia până la $0,1^{\circ}\text{C} - 0,2^{\circ}\text{C}$.

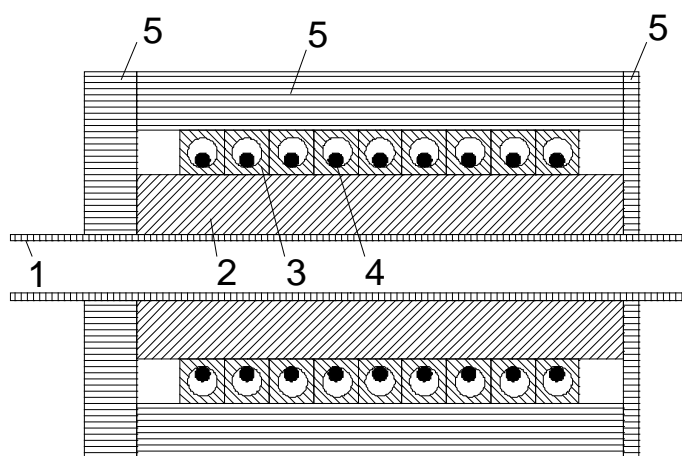


Fig.2.2. Construcția cuptorului sursei. 1 – reactorul, 2 – înveliș de metal, 3 – ceramică, 4 – NiCr, 5 – izolație.

Învelișul de metal servește la nivelarea temperaturii de-a lungul și în volumul cuptorului sursei și a fost executat după diametrul tubului de cuarț al reactorului din regiunea cuptorului sursei, pentru a limita accesul aerului și a micșora în acest fel gradientul de temperatură.

La reactorul și camera sobei au fost efectuate următoarele modificări:

- a fost schimbat reactorul cu un alt reactor lipsit de pulverizator, ceea ce va permite distribuția mai lejeră a amestecului de gaze reactante în tot volumul camerei probei
- a fost elaborată construcția camerei probei ce va consta dintr-un tub cu secțiune dreptunghiulară dotat cu margini pentru prinderea limitatorului de flux și a omogenizatorului, fapt ce va contribui la propagarea amestecului de gaze reactante doar

- pe deasupra probei, excluzând trecerea lor prin părțile probei sau prin zone în care depunerea nu se efectuează pe probă
- a fost adăugat un omogenizator ce va folosi la omogenizarea concentrației substanțelor în fluxul de gaze și la omogenizarea fluxului de gaze reactante în volumul camerei probei pentru asigurarea unei curgeri laminare a gazelor
- a fost adăugat un limitator de flux ce va limita trecerea amestecului de gaze reactante prin exteriorul camerei probei

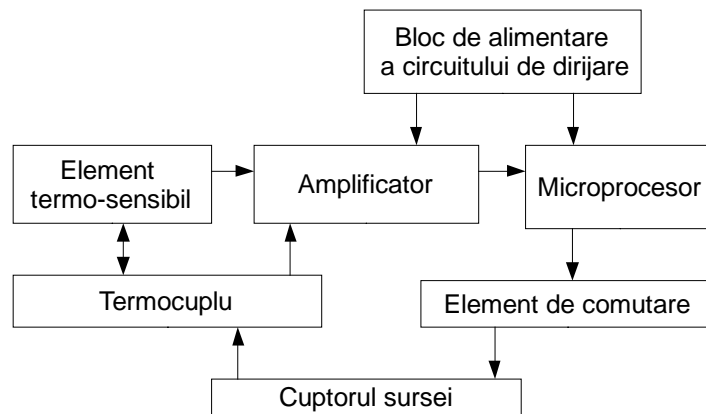


Fig.2.3. Schema-bloc a circuitului de alimentare și stabilizare a temperaturii în cuptorul sursei.

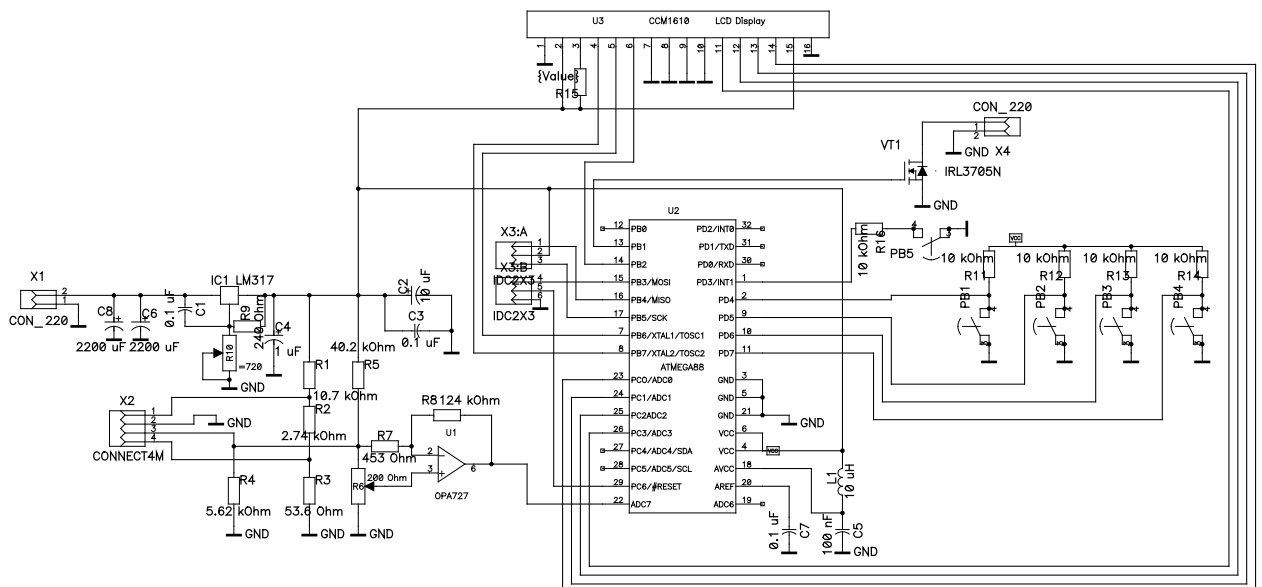


Fig.2.4. Schema electrică a blocului de alimentare a cuptorului sursei.

Formarea masivelor de nanofire de ZnO prin depunere chimică din vapori la presiuni joase

Pe un substrat de Si (100) au fost crescute nanofire de ZnO utilizând procedura depunerii chimice din vapori (DCV) la presiune joasă (Figura 2.5). Reactanții inițiali au fost zinc metallic de puritate înaltă (99,999%) și un amestec de oxigen-argon (15 % vol. de oxigen) [174]. Figura 2.5 arată schematic instalația DCV pentru creșterea nanofirelor de ZnO pe substraturi de Si. Sinteza a fost efectuată într-un reactor de cuarț de tip curgător cu două zone. În prima zonă zincul se evaporă (poziția 2 din Figura 2.5). În zona a doua, vaporii de zinc interacționează cu oxigenul. Substraturile, adică plachete de siliciu cu orientarea (100) au fost amplasate în zona a doua (poziția 4 din Figura 2.5). Experimentele au fost efectuate la temperatura evaporării zincului de 670 °C, temperatura creșterii fiind de 650 °C (zona a doua din poziția 4 a Figurii 2.5). Un amestec de oxigen-argon a fost introdus în reactor cu un flux de 1 l/h, consumul zincului fiind de 20 – 28 g/h. Deci, sinteza nanofirelor/nanotijelor a avut loc în condițiile unui exces de zinc de 30 de ori în raport molar față de oxigen, acest exces fiind în creștere la trecerea de la intrarea spre ieșirea reactorului. Presiunea a fost menținută la un nivel de 5 torri. Sinteza a fost făcută timp de 30 min pe substraturi distanțate diferit de sursa de zinc.

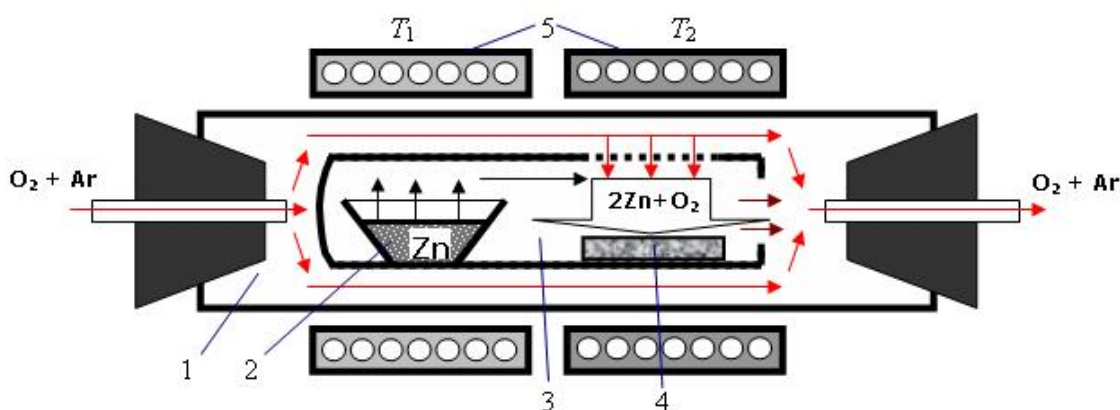


Fig.2.5. Structura schematică a instalației de depunere chimică din vapori pentru creșterea nanofirelor de ZnO pe substrat de Si: 1 – reactor de cuarț, 2 – sursa de Zn, 3 – retorta internă de cuarț, 4 – substratul, 5 – încălzitoare electrice. [175]

Tehnologii de creștere a nanostructurilor de ZnO prin reducere carbotermică și transport de vapori. Creșterea carbotermică în sobă orizontală a structurilor complexe de ZnO

Cum tehnologia de creștere MOCVD este costisitoare, au fost elaborate diferite procedee de depunere a structurilor de ZnO printr-o metodă mai simplă și mai efectivă de evaporare carbotermică. Într-o variantă a acestei tehnologii de depunere chimică din vapori, procesul de evaporare și condensare se produce într-o sobă orizontală cu un flux de argon/oxigen, după cum

este ilustrat în Figura 2.6. Un amestec de pulbere de ZnO (99,999 %) și grafit cu raportul molar de 1:1 este plasat într-un tub de cuarț interior cu un suport plasat în aval. În sobă este setat un profil de temperatură cu maximumul de 1050 °C în locul de plasare a sursei și de 1000 °C la suport. Durata procesului, ca și în cazul creșterii MOCVD, este de o oră.

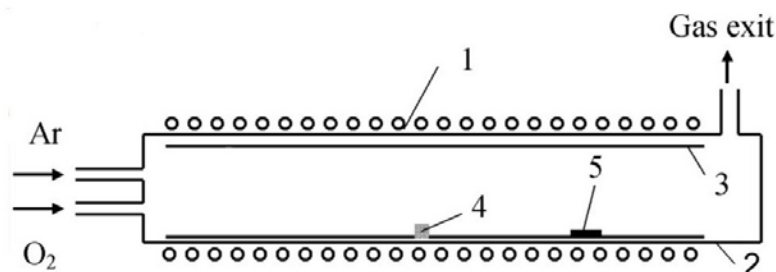


Fig.2.6. Prezentarea schematică sobei orizontale de creștere a structurilor de ZnO prin evaporarea carbotermică. 1 – sobă orizontală, 2 – reactor din cuarț, 3 – cilindru din cuarț, 4 – material sursă, 5 – suport. [176]

În plus, în timpul procesului a fost efectuată pomparea vidului pentru a reduce presiunea în camera de creștere pentru a investiga influența presiunii în camera de creștere asupra morfologiei și calității materialului produs.

Particularitățile creșterii structurilor de ZnO în sobă verticală

Într-o altă modificare a acestei tehnologii, creșterea structurilor de ZnO se produce într-o sobă verticală, ilustrată schematic în Figura 2.7. Același amestec de ZnO și grafit în calitate de material sursă este plasat la capătul sudat al unui reactor de cuarț. Sistemul este încălzit cu o viteză de 40 °C·min⁻¹ până la atingerea temperaturii de 1000 °C a materialului sursă. Materialul sursă evaporat este ulterior transportat prin faza de vapori către suportul plasat deasupra unui cilindru interior de cuarț, unde el este oxidat. Temperatura suportului este controlată de către regimurile de temperaturi din sobă și de către înălțimea cilindrului de cuarț interior. Temperatura la suport este cu 60 °C mai joasă decât temperatura sursei datorită gradientului de temperaturi din sobă. Vaporii de Zn sunt inițial generați prin reacția de reducere carbotermică a pulberii de ZnO în zona de temperatură înaltă a sobei. Ulterior, ei sunt transportați prin difuziune termică către zona de temperatură mai joasă și sunt depuși pe suprafața suportului, unde zincul este oxidat prin reacția cu CO/CO₂ și oxigenul din aerul ambiant din camera de creștere.

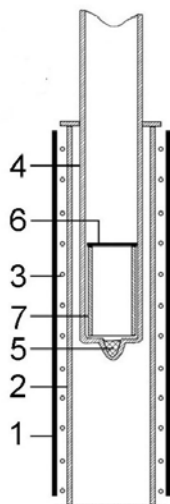


Fig.2.7. Prezentarea schematică a sobei verticale de creștere a structurilor de ZnO prin evaporarea carbotermică. 1 – sobă verticală, 2 – tub ceramic din Al_2O_3 , 3 – încălzitor, 4 – reactor din cuarț, 5 – material sursă, 6 – suport, 7 – cilindru din cuarț. [177]

În calitate de suport pot fi folosite plachete de Si sau cuarț.

Tehnologiile de creștere carbotermice sunt mai puțin costisitoare, deoarece nu sunt necesare substanțe precursore scumpe, fiind folosite doar pulbere de ZnO și grafit. Deosebit de eficiente sunt metodele cu sobă verticală care nu necesită sisteme de vidare și nici fluxuri de gaze. Morfologia structurilor produse este controlată atât de parametri tehnologici, cât și de cantitatea de material sursă introdus în sobă, care se epuizează la diferite etape de creștere a structurilor, producând nanostructuri și microstructuri de diferite forme geometrice.

2.2. Depunerea electrochimică a straturilor de ZnO și prepararea mediilor pentru lasere aleatoare în baza cristalelor de ZnSe și ZnTe.

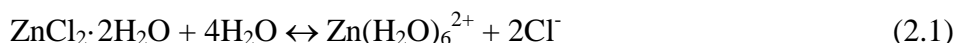
Depunerea electrochimică a straturilor de ZnO.

Straturi cvasi-continui și nanostructurile de oxid de zinc (ZnO) au fost obținute pe cale electrochimică folosind o soluție de nitrat de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) cu concentrații în intervalul 0,05-20 mM și apă oxigenată (H_2O_2) cu concentrația de 0,1 M într-o celulă cu trei electrozi: o plachetă de zinc metalic (Zn) șlefuit sau de Si (111) poleit în calitate de electrod de lucru (catodul), electrodul de referință Ag/AgCl și un electrod de platină. Soluția a fost menținută la 70 °C cu ajutorul unui agitator magnetic prevăzut cu platformă de încălzire. Procesele de depunere electrochimică au durat câte o oră fiecare. Pentru obținerea dopării cu elemente de tip n și p, în

soluție au fost adăugate săruri ale elementelor de dopare: pentru tip n - nitrat de aluminiu ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), iar pentru tip p – sulfat de bismut ($\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$).

Într-o altă metodă de depunere electrochimică s-a utilizat oxigenul dizolvat în calitate de oxigen precursor. [178, 179]. Reacția de depunere în prezența ionilor de zinc și a oxigenului dizolvat se prezintă ca $\text{Zn}^{2+} + 0,5\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ZnO}$. Reacția se produce la aplicarea unui potențial catodic de -1 V vs. SCE la substratul conductiv. În calitate de substrat conductiv s-a folosit un film de oxid de staniu depus pe un suport de sticlă. Ca electrolit de suport s-a utilizat o soluție de 0,2 mM ZnCl_2 cu clorură de potasiu. Depunerea s-a efectuat în decurs de 30 minute.

Straturi de ZnO au fost depuse și prin metoda băilor chimice. Inițial, placheta de Si, pe care are loc depunerea stratului de ZnO, este supusă spălării în acetonă, tratamentului în soluție saturată de NH_4F timp de 10 – 15 min și apoi spălării în apă deionizată. Se pregătește soluția saturată de ZnCl_2 în apă, la care se adaugă soluție concentrată de NH_4OH până la limpezirea ei. Reacțiile de formare a ionilor complecși de Zn^{2+} și interacțiunea lor cu NH_4OH pot fi exprimate astfel:



unde $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ este ionul complex de Zn^{2+}



Pe placheta de siliciu se depune $\text{Zn}(\text{OH})_2$, care ulterior ce se usucă la aer și se calcinează în etuva electrică la temperatura de 250 – 300 °C timp de 2 ore, iar pe suportul de siliciu în urma reacției $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$ se formează stratul de ZnO.

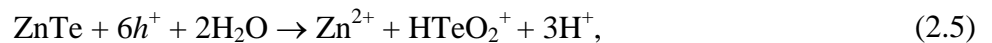
Prepararea mediilor pentru lasere aleatoare în baza cristalelor de ZnSe și ZnTe.

Pentru a pregăti materialul ZnO nanostructurat au fost folosite monocristale masive de ZnSe. Plachetele de ZnSe au fost transformate în ZnO prin tratarea termică în atmosferă de oxigen, la diferite temperaturi în intervalul de 600 – 800 °C, timp de 1 h.

ZnSe oferă posibilitatea de a pregăti template poroase cu morfologie controlată. Recent a fost demonstrată obținerea materialului ZnSe poros cu dimensiuni caracteristice ale porilor și pereților porilor în intervalul de la 40 nm la 1 μm, prin corodarea electrochimică a cristalelor masive de ZnSe [180]. Aplicarea corodării electrochimice este posibilă atunci când sunt disponibile metodele de control a conductibilității cristalelor de ZnSe. Recent s-a demonstrat că doparea cu Al a monocristalelor nedopate de n-ZnSe cu rezistivitate înaltă, prin tratament termic

în topitură de Zn + Al, permite modificarea concentrației de electroni în material de la 5×10^{16} până la $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [181]. Aceste tehnologii sunt greu realizabile cu cristale de ZnS, datorită efectelor puternice de auto-compensare a conductibilității. Prin urmare, posibilitatea de a pregăti template de ZnSe cu porozitate variabilă oferă mijloace suplimentare pentru a regla proprietățile de împrăștiere a luminii și capacitatea fonică a mediului. Totuși, în capitolul următor, vom arăta că chiar și tratamentul termic al plachetelor monocristaline masive de ZnSe cu orientarea (111) rezultă în formarea unui material nanostructurat uniform, cu dimensiunea medie a granulelor între 100 și 200 nm, care este potrivit pentru acțiunea laserului aleator.

Pentru a obține material nanostructurat de ZnO au fost folosite și monocristale masive de ZnTe dopate cu Na cu concentrația golurilor libere de $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Au fost aplicate două metode. În prima metodă, cristale masive de ZnTe au fost tratate termic într-un interval de temperaturi de la 300 °C până la 800 °C timp de 1 oră. Tratamentul la 800 °C produce un material nanocristalin cu dimensiunea medie a cristalitelor în jur de 300 nm. În metoda a doua, un template de nanofire de ZnTe cu un diametru mediu de circa 50 nm este obținut în prima etapă prin tratament electrochimic după cum a fost descris anterior [182]. Procesul sumar de decapare poate fi descris cu ajutorul reacției [183]



unde h^+ sunt goluri.

Temperatura electrolitului a fost menținută constantă cu ajutorul unui termostat. Electrolitul a fost pompat continuu prin ambele camere ale celulei duble cu o pompă peristaltică. Aria probei expusă soluției electrolitului a fost 0,25 cm². Corodarea anodică a fost efectuată într-un electrolit HNO₃:HCl:H₂O cu raportul de 5:20:100 la 25 °C cu aplicarea impulsurilor de tensiune de 0,3 s cu frecvența de 1 Hz și amplitudinea de 5 V. După corodare, probele au fost plasate într-o soluție de polisulfură pentru a înlătura produsele oxidării, după care au fost clătite în apă deionizată. Nanofirele de ZnTe se transformă în nanofire de ZnO în etapa a doua prin tratare termică. Morfologia nanofirelor nu este schimbată de tratamentul la 500 °C, pe când materialul este oxidat complet.

2.3. Metode de studiu a proprietăților filmelor nanostructurate și microstructurilor de ZnO

2.3.1. Caracterizarea cu microscopia electronică de scanare (SEM) și dispersia energetică a razelor X (EDX) a nanostructurilor de ZnO

În microscopia cu scanare electronică, o sondă de electroni cu diametrul de 2 – 50 nm este focalizată și scanată pe axele X și Y pe suprafața probei. Rezoluția și calitatea imaginii în

cea mai mare măsură depinde de coloana microscopului, în care are loc formarea, modularea și dirijarea fluxului electronic (Figura 2.8 – preluată din documentația microscopului VEGA TESCAN 5130 MM).

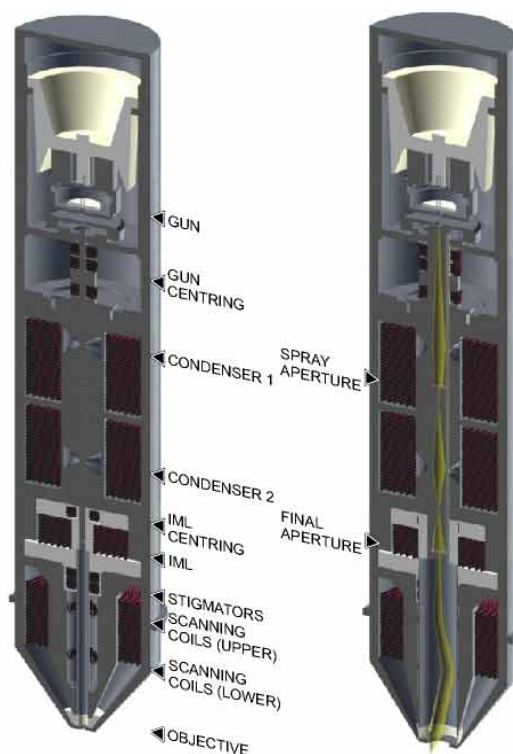


Fig.2.8. Construcția coloanei microscopului cu scanare electronică. Preluată din documentația microscopului VEGA TESCAN 5130 MM.

În urma interacțiunii sondei electronice cu suprafața probei, pot fi detectate semnale multiple, cum ar fi electronii secundari (en. Secondary Electrons – SE), electronii reflectați (en. backscattered electrons – BSE), electronii Auger, razele X, curentul indus de raza electronică (en. electron–beam–induced current – EBIC) și catodoluminescența (en. cathodoluminescence – CL).

Microscopul electronic utilizat în timpul cercetărilor este de tipul VEGA TESCAN 5130 MM, care permite variația tensiunii de la 0,5 la 30 kV, rezoluția maximală fiind de 3,5 nm iar mărirea optică de la 20 la 500000 ori, echipat cu detectori ai electronilor secundari și cei reflectați.

Din cauza energiei mici a electronilor secundari (5 eV), doar cei generați la o adâncime mică (<10 nm) vor părăsi suprafața probei, care nimerind pe detectorul de tipul Everhart–Thornley, sunt accelerați și focusați pe scintilator. Impulsurile luminoase generate după ciocnirea electronilor de scintilator sunt direcționate spre un fotomultiplicator plasat în afara camerei microscopului.

Pentru detectarea electronilor reflectați, monocristalul de tipul YAG cu suprafața conductoare este plasat pe axa optică sub obiectiv. Electronii reflectați cu energie înaltă, nefiind accelerați, ciocnesc suprafața cristalului YAG generând fotoni în spectrul vizibil, care prin fibră optică sunt transmiși aceluiași fotomultiplicator, iar semnalul se prelucrează la fel ca și cel provenit de la electronii secundari. Pentru funcționarea normală a microscopului cu scanare electronică, în camera acestuia se formează vacuum de până la 5×10^{-3} Pa timp de 3 minute cu ajutorul pompelor de vid preliminar (for vacuum) și turbomoleculare.

În dependență de necesitate se utilizează următoarele regimuri de lucru:

- amplificare mare atunci când este necesară rezoluție înaltă. În acest caz, diametrul fasciculului (spotului) este mic, defectele obiectivului minimale, adică distanța obiectiv – probă este mică, unghiul aperturii mic și trebuie utilizată scanarea lentă;
- curent mare. În acest caz, diametrul spotului și unghiul aperturii sunt mari, rezoluția și amplificarea efectivă este mică, dar se poate utiliza scanarea rapidă și imaginea se obține fără zgomot;
- contrast înalt. În acest caz, unghiul aperturii trebuie să fie minimal, distanța de lucru și diametrul spotului sunt mari iar rezoluția mică.

În Figura 2.9 (preluat din documentația microscopului dotat cu sistem EDX) colimatorul asigură limitarea aperturii prin care razele X ating detectorul. Aceasta se face cu scopul ca numai razele X excitate pe probă să fie detectate, excluzându-se cele apărute din interiorul camerei microscopului.

Sistemul EDX (en. Energy dispersive X-ray analysis) este compus din trei subsisteme:

- detectorul razelor X, prezentat în Figura 2.9 (preluat din documentația microscopului dotat cu sistem EDX), care detectează și transformă razele X în semnale electrice;
- procesorul pulsațiilor, ce măsoară semnalele electronice pentru determinarea energiei fiecărei raze X detectate;
- analizatorul, care are funcția de monitorizare și interpretare a datelor razelor X.

Capcana electronică (electron trap) este o pereche de magneți permanenți, care deviază electronii ce pot pătrunde în detector și care pot cauza artefacte în timpul măsurării. Această capcană este necesară doar detectorilor cu fereastră din polimeri, deoarece ferestrele din beriliu absorb eficient electronii cu energii sub 20 keV.

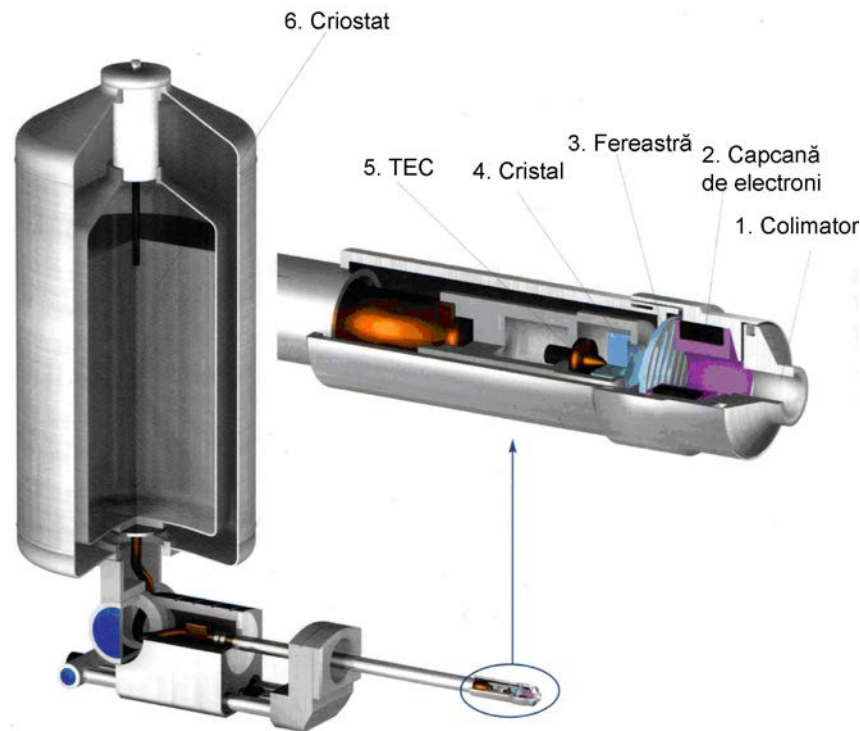


Fig.2.9 Construcția tipică a detectorului EDX. Imagine preluată din documentația microscopului dotat cu sistem EDX.

Fereastra asigură menținerea vidului din interiorul detectorului, în același timp fiind transparentă pentru razele X cu energie mică. Există două tipuri de materiale pentru ferestre: din beriliu sau din polimeri. Beriliu este un material trairic, dar absoarbe razele X cu energii joase, adică permite detectarea elementelor începând cu Na. Ferestrele din polimeri pot fi fabricate mult mai subțiri, fiind transparente energiilor sub 100 eV, dar tehnologic acestea sunt mai complicate, fiind necesară formarea preliminară a unei rețele pe care se poate depune polimerul, cu scopul de a rezista la diferența de presiune dintre detector și mediu.

Cristalul este un dispozitiv semiconductor, care prin procesele de ionizare transformă energia razelor X în sarcină electrică de mărime proporțională. Pentru aceasta, o regiune sărăcită de sarcină se formează în dispozitiv. Ca material se folosește Si dopat cu Li, sau Ge de puritate înaltă. Acesta din urmă are avantajul măsurării energiilor înalte.

Tranzistorul cu efect de câmp (FET) este poziționat direct în urma cristalului detector. Acesta e primul etaj de amplificare, care măsoară sarcina liberă din cristal în urma absorbției razelor X, și o transformă în tensiune. Semnalele electronice generate de detector sunt foarte mici și pot fi separate de zgomotul electronic doar dacă cristalul și FET sunt răciți, de obicei cu azot lichid (90 K). În interiorul detectorului, vidul este menținut la nivel jos cu scopul prevenirii condensării moleculelor pe cristal.

Transformarea energiei fiecărei raze X în semnal de tensiune proporțională este obținută în trei etape, explicate cu ajutorul Figurilor 2.10 (preluate din documentația microscopului dotat cu sistem EDX). În Figura 2.10(a), se prezintă interacțiunea razei electronice cu atomul studiat, iar în Figura 2.10(b) – generarea perechilor electron–gol și mișcarea acestora spre contactele electrice, la care se aplică o tensiune de tip „dinți de ferestru”. Transformarea energiei razelor X în semnal electric are loc cu ajutorul tranzistorului cu efect de câmp, iar sarcina din timpul operării se acumulează pe capacitatea de reacție (Figura 2.10(c)). Aceasta din urmă trebuie periodic descărcată pentru a preveni suprasaturarea preamplificatorului, proces numit restaurare, ce poate fi realizat prin impuls optic provenit de la un LED plasat în față la FET, sau prin injectarea directă a sarcinii în tranzistorul cu design special. În Figura 2.10(d) este prezentată variația tipică a tensiunii la ieșirea preamplificatorului indusă de razele X Mn K α .

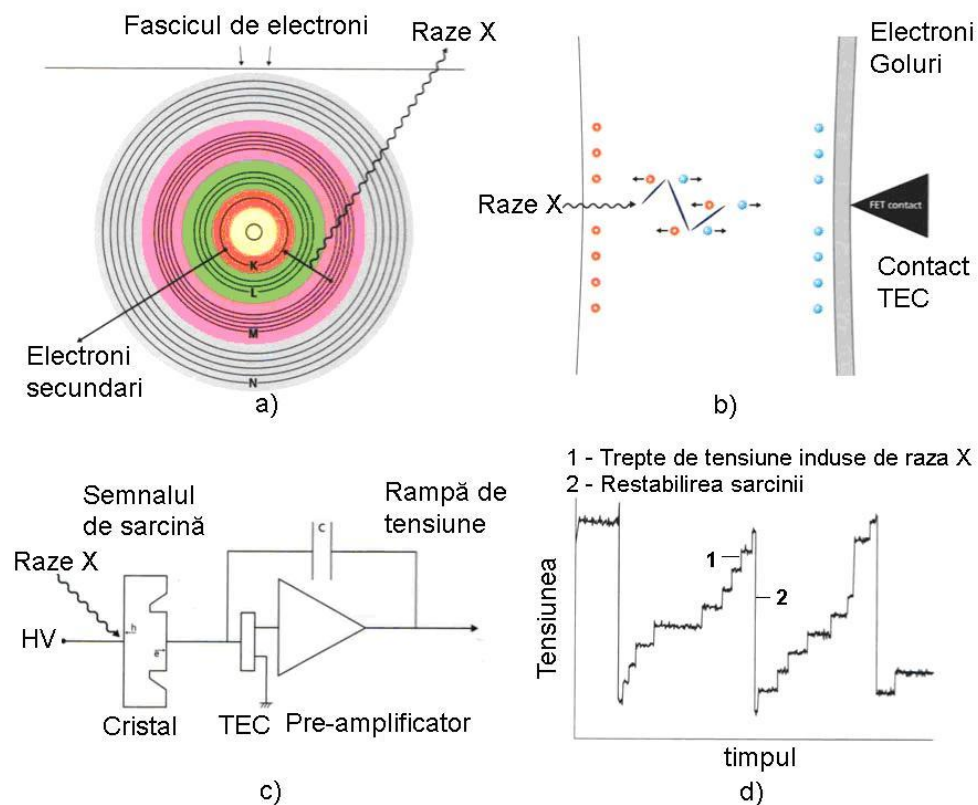


Fig.2.10. Transformarea razelor X în variația tensiunii de detectorul EDX. a) generarea razelor X, b) generarea și măsurarea perechilor electron–gol în cristal, c) schema detectorului EDX, d) variația tensiunii de ieșire indusă de razele X Mn K α . Preluat din documentația microscopului dotat cu sistem EDX

Este de notat faptul, că eficiența colectării razelor X este determinată de unghiul de colecție și nu de suprafața cristalului, iar zgomotul în mare măsură provine de la FET, care la rândul său determină rezoluția detectorului, îndeosebi la energii joase.

2.3.2. Studiul împrăștierii Raman, luminescenței și efectelor laser în filme nanostructurate și microstructuri de ZnO

Caracterizarea Raman a nanostructurilor și microstructurilor de ZnO

Spectroscopia Raman se bazează pe analiza luminii împrăștiată neelastic. Împrăștierea are loc pe fononii optici sau alte cvasi-particule așa ca magnonii optici, plasmă sau excitații electronice. Din punct de vedere macroscopic, dacă frecvența fotonului împrăștiat, ω_s , este mai mică decât cea a fotonului incident, ω_i , evenimentul este numit proces Stokes, și un fonon este generat în timpul procesului. Dacă $\omega_s > \omega_i$, are loc un proces anti-Stokes, însoțit de absorbția unui fonon. Conservarea energiei și impulsului pentru un proces de împrăștiere a luminii cu generarea sau absorbția unui fonon, după cum este arătat în Figura 2.11, pot fi scrise ca

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\Omega \quad (2.6)$$

$$\hbar k_i = \hbar k_s \pm \hbar q \quad (2.7)$$

unde Ω este frecvența unui fonon. \mathbf{k}_i , \mathbf{k}_s , și \mathbf{q} sunt respectiv vectorul de undă al fotonului incident, împrăștiat și al fononului. „+” înseamnă generarea unui fonon, „-” înseamnă absorbția unui fonon. Pentru retro-împrăștierea la 180° , valoarea maxim permisă a vectorului de undă a fononului este: $q_{\max} = k_i + k_s \approx 2k_i$. Odată ce k_i este de ordinul a 10^6 cm^{-1} în intervalul spectral vizibil și infraroșu apropiat, adică este cu două ordine de mărime mai mic decât vectorul de undă la marginea zonei Brillouin, doar împrăștierea din apropierea centrului zonei Brillouin poate fi accesată de procesul Raman de ordinul întâi.

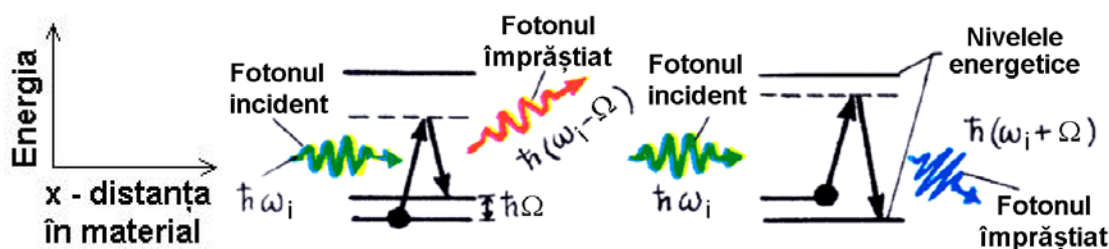


Fig.2.11. Ilustrarea proceselor Stokes (stânga) și anti-Stokes (dreapta) în împrăștierea Raman.

Din dependența de polarizare a luminii împrăștiată în procesul Raman derivă informație suplimentară legată de forma spațială a excitației. Spectrul de vibrație a atomilor într-o moleculă

și dependența de polarizare a împrăștierii sunt determinate de structura cristalină a materialului prin regulile teoriei grupurilor. Pe această cale, din dependența de polarizare a împrăștierii Raman, se culege informație structurală valoroasă și univocă.

Spectrele Raman au fost măsurate cu microscopul Raman confocal MonoVista compus dintr-un spectrograf Princeton Instruments PI/Acton cu o cameră CCD de performanță înaltă și un microscop vertical Olympus Upright BX51 (Figura 2.12 – preluat din documentația microscopului). Designul modular al instrumentului permite reconfigurarea ușoară pentru o varietate de experimente.

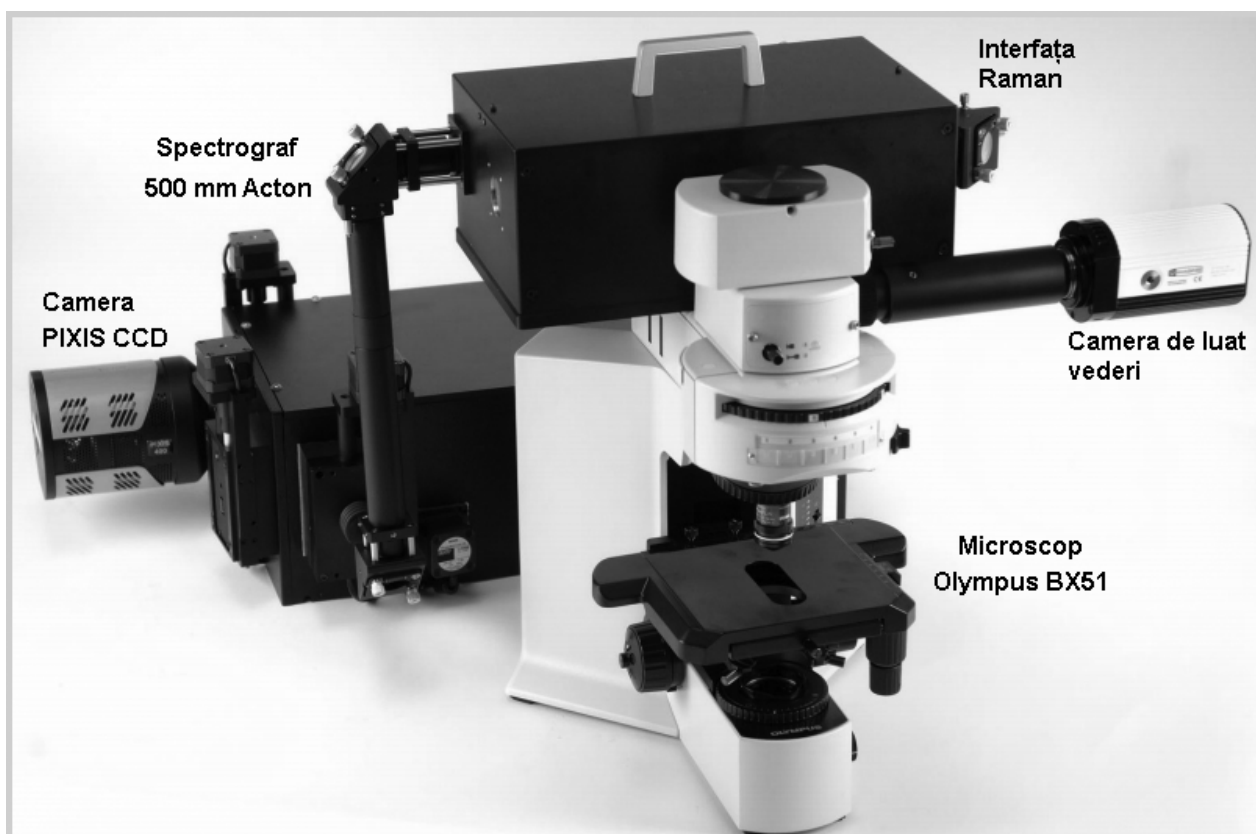


Fig.2.12. Imaginea unui spectrometru Raman confocal MonoVista. Preluat din documentația microscopului.

Măsurarea spectrelor de luminescență a filmelor nanostructurate și microstructurilor de ZnO

Fotoluminescența este una din metodele cele mai întrebuintate la studierea calității materialului, existența și determinarea defectelor precum și spectrul emisieii undelor electromagnetice.

Pentru excitarea probelor de ZnO a fost utilizat fasciculul de lumină al laserului (1) pe bază de Ar^+ , de tipul Spectra Physics model – 2550. Probele (5) sunt montate pe instalația criogenică (6) de tipul LTS-22-C-330, ce permite varierea temperaturii probei în diapazonul 10 – 300K cu precizia de până la 0,05 K. Criostatul are ferestre din cuarț, ceea ce permite măsurarea spectrelor și în domeniul ultravioletului apropiat (Figura 2.13 – imagine asamblată cu utilizarea documentației componentelor).

Fluxul laserului este dispersat de rețeaua de difracție (2) și cu ajutorul oglinzilor (3) și lentila (4) este direcționat pe suprafața probei (5). Criostatul (6) se videază până la 10^{-3} Pa cu ajutorul pompei (8), iar temperatura acestuia este controlată de blocul de răcire (9). Luminescența excitată în probă este colectată de condensorul (7) și se îndreaptă la fantele spectrometrului (10) de tipul ЦДЛ-1, cu rețele de difracție de 1200 lin/mm și diapazonul spectral 200 – 500 nm. Semnalul optic este înregistrat cu un fotomultiplicator de tipul ФЭУ-106 cu fotocatod din SbKNaCs (11), ce funcționează în regim de numărare a fotonilor, rezultatul fiind transmis sistemului de înregistrare (12) conectat cu calculatorul.

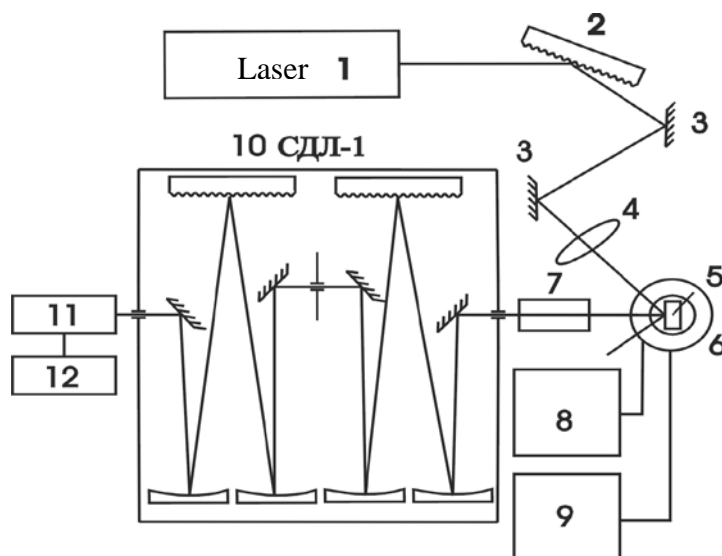


Fig.2.13. Schema–bloc de măsurare a spectrelor luminescenței. Imagine asamblată cu utilizarea documentației componentelor

Studiul efectelor laser în filme nanostructurate și microstructuri de ZnO

Caracteristicile laser ale structurilor de ZnO produse au fost măsurate la temperatura camerei și la 10 K într-un criostat cu flux de He, la pomparea cu armonica a treia a unui laser Nd:YAG (355 nm, de 10 ns, 10 Hz) cu comutare a factorului de calitate. Densitatea puterii de pompare a fost variată de la $0,1 \text{ MWcm}^{-2}$ până la 10 MWcm^{-2} , cu aria fascicolului de pompare de la $0,01$ la $0,5 \text{ mm}^2$. Spectrele au fost înregistrate de către un spectrometru cu o matrice CCD,

care acoperă intervalul de lungimi de undă de 40 nm cu dispersia în jur de 0,04 nm/pixel, sau cu o matrice CCD, care acoperă intervalul de lungimi de undă de 12 nm cu dispersia de aproximativ 0,0085 nm/pixel.

Pentru investigarea emisiei de la o singură nanotijă de ZnO, radiația de la probă a fost colectată de obiectivul unui microscop cu apertură numerică de 0,4 și transmisă la fanta de intrare a spectrometrului printr-o diafragmă ce selectează semnalul de la nanotijă. Imaginea nanotijeii în diafragmă a fost verificată cu o cameră CCD.

2.3.3. Studiul puterii fotonice de împrăștiere a luminii a mediilor poroase.

Retro-împrăștierea coerentă (CBS) a luminii este un efect de auto-interferență a fotonului, ceea ce duce la un con de intensitate mărită în direcția retro-împrăștierii. O reprezentare schematică a deja clasicului experiment CBS [184] este ilustrat în Figura 2.14. Lumina laserului este incidentă pe un mediu de împrăștiere a luminii, de exemplu pe o suspensie coloidală densă ce conține sfere de polistiren în apă în curs de mișcare Browniană. 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. Această creștere efectivă a reflexiei reduce energia optică transportată în direcția înainte și este legată de localizarea fotonului. Această amplificare a retro reflexiei a fost observată pentru prima dată de A. Ishimaru și Y. Kuga [185] dar, până la observațiile M. van Albada și A. Lagendijk [186] și G. Maret și P. Wolf [187], legătura ei cu traiectoriile de fază coerentă cu inversie de timp și localizarea fotonului nu a fost clară. Această legătură este uneori explicitată prin referirea la CBS ca la o localizare slabă a fotonului.

Pentru a înțelege originea acestui con de intensitate mărită, trebuie examinată natura împrăștierii fotonilor în suspensia coloidală. Cel mai simplu model ce descrie acest proces este că fotonii au un mers aleator asemănător cu difuzia cu mărimea unui pas mediu dat de lungimea parcursului liber mediu de transport l^* . Totuși, odată ce lumina în acest experiment se comportă ca o undă electromagnetică și nu ca o particulă clasică, trebuie luată în considerație interferența dintre căile de împrăștiere. Anume această interferență dintre căile cu inversie de timp (inversie de impuls) dă naștere conului de intensitate al CBS. Figura 2.15 arată o cale de împrăștiere prototipică și conjugata ei în inversie de timp și mai ilustrează existența unei diferențe de drum parcurs (PLD) între ele.

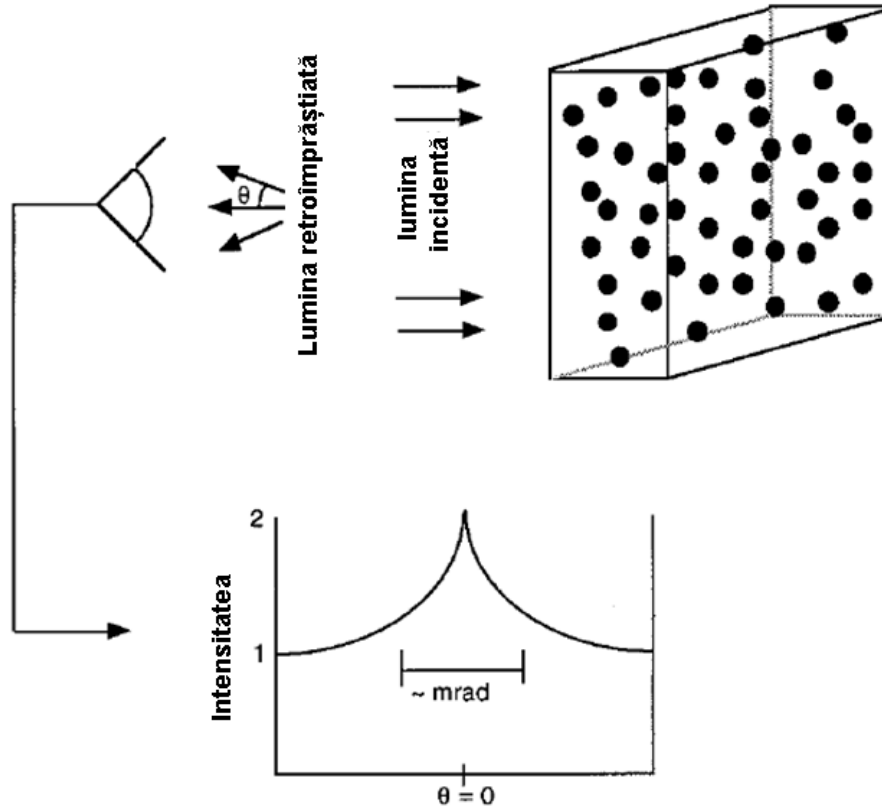


Fig.2.14. O reprezentare schematică a unui experiment de retro-împrăștiere coerentă. Intensitatea retro-împrăștierii de la o suspensie coloidală este înregistrată ca funcție de unghiul retro-împrăștierii. Este ilustrat profilul caracteristic al împrăștierii cu amplificarea de două ori a conului prezisă teoretic. [184]

Natura interferenței dintre căile de împrăștiere în inversie de timp depinde de diferența de fază dintre cele două unde împrăștiate. Această diferență de fază este dată ca

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} PLD = \frac{2\pi}{\lambda} (d_2 - d_1) \quad (2.8)$$

unde λ este lungimea de undă a radiației incidente, PLD este iarăși diferența de lungime a drumului, distanța d_1 (indicată în Figura 2.15) este proiecția vectorului care arată direcția de la \mathbf{r}_1 la \mathbf{r}_n , adică $(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_1)$, pe $-\mathbf{k}_i$, iar distanța d_2 (indicată și ea în Figura 2.15) este proiecția vectorului $(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_1)$ pe \mathbf{k}_f . Astfel, distanțele d_1 și d_2 sunt date de

$$d_1 = -\hat{k}_i \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_1) \quad (2.9)$$

$$d_2 = \hat{k}_f \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_1) \quad (2.10)$$

ceea ce are ca rezultat o diferență de fază de

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} (\hat{k}_f + \hat{k}_i) \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_1) \quad (2.11)$$

Din această expresie este evident că, pentru lumina împrăștiată direct înapoi $\mathbf{k}_f = -\mathbf{k}_i$, diferența de fază dintre o cale de împrăștiere și conjugata ei în inversie de timp este egală cu zero și, astfel, rezultă interferența complet constructivă.

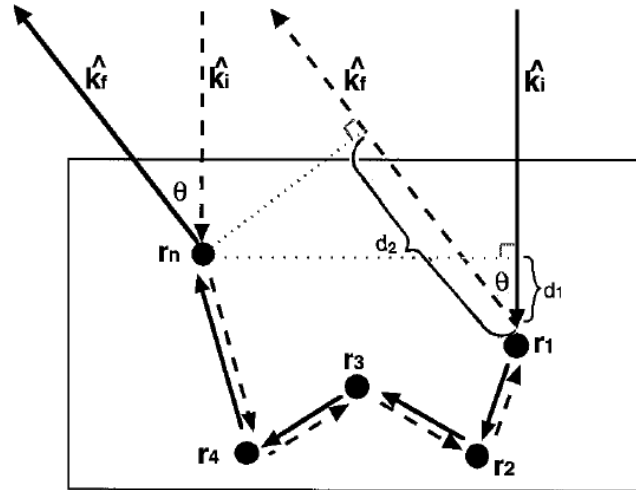


Fig.2.15. O cale de împrăștiere prototipică (linie continuă) și conjugata ei în inversie de timp (linie întreruptă) cu direcția luminii incidente \mathbf{k}_i și direcția finală \mathbf{k}_f . Sunt arătate cinci centre de împrăștiere cu pozițiile date de \mathbf{r}_1 până la \mathbf{r}_n , față de o origine arbitrară. Ultimul centru de împrăștiere este notat cu \mathbf{r}_n deoarece rezultatele analizei sunt valabile pentru orice ordin de împrăștiere ce urmează împrăștierea singulară. Vectorii de împrăștiere intermediari, \mathbf{k} , nu sunt notați pentru a menține claritatea. Diferența de lungime a drumului optic dintre aceste două căi de împrăștiere în inversie de timp depinde doar de diferența de lungime a căii fizice $d_2 - d_1$. Este arătat și unghiul de împrăștiere θ , față de direcția retro-împrăștierii $-\mathbf{k}_i$. Când lumina este retro-împrăștiată direct, atunci $\mathbf{k}_f = -\mathbf{k}_i$, θ este egal cu zero iar diferența de lungime a căii optice dispare deoarece $d_2 = d_1$, ceea ce duce la interferență constructivă. [184]

Natura calitativă a interferenței în afara direcției exacte de retro-împrăștiere, poate fi stabilită prin utilizarea modelului de difuzie al transportului de fotoni în suspensia coloidală. Evaluând produsul scalar din Formula (2.10), diferența de fază devine

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} 2 \sin(\theta/2) R \cos \alpha \quad (2.12)$$

unde θ este unghiul de împrăștiere măsurat de la direcția retro-împrăștierii, R este $|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_1|$, α este unghiul dintre $(\mathbf{k}_f + \mathbf{k}_i)$ și $(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_1)$, iar noi am utilizat relația $|\mathbf{k}_f + \mathbf{k}_i| = 2 \sin(\theta/2)$. Limitând analiza noastră la situația realizată experimental la unghiuri mici θ (miloradiani) obținem

$$\Delta\phi \approx \frac{2\pi}{\lambda} \theta R \quad (2.13)$$

unde am utilizat și faptul că pentru o suspensie coloidală densă vectorul $(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_1)$ va fi aproape paralel cu suprafața probei și cu vectorul $(\mathbf{k}_f + \mathbf{k}_i)$, ceea ce înseamnă că $\cos\alpha \approx 1$. Distanța pătratică medie dintre primul și ultimul punct de împrăștiere în aproximația difuziei fotonilor este dată ca

$$\langle R^2 \rangle = 6Dt = 6\left(\frac{cl^*}{3}\right)t \quad (2.14)$$

unde D este coeficientul de difuziune a fotonilor în suspensia coloidală, t este durata parcurgerii traiectoriei aleatoare, iar c este viteza de propagare a luminii [188]. Folosind valoarea rădăcinii medii pătratice pentru R obținem expresia finală pentru diferența de fază

$$\Delta\phi \approx \frac{2\pi}{\lambda} \theta \sqrt{6\left(\frac{cl^*}{3}\right)t} = \frac{2\pi}{\lambda} \theta \sqrt{2l^*s} \quad (2.15)$$

unde $s = ct$ este lungimea totală a căii de împrăștiere.

Pentru ca cele două unde parțiale, care traversează căi în inversie de timp, să se adune constructiv, diferența lor de fază trebuie să fie mică. Această condiție de coerență poate fi scrisă ca $\Delta\phi / 2\pi \ll 1$. Astfel, va exista un unghi critic θ_c sub care această condiție va fi satisfăcută și coerența de fază va fi menținută. Acest unghi critic este

$$\theta_c \approx \frac{\lambda}{\sqrt{2l^*s}} \quad (2.16)$$

Acest rezultat are implicații importante pentru forma conului retro-împrăștierii coerente și explică factorul de amplificare a conului, raportul egal cu doi dintre înălțimea maximă a conului și nivelul fondului. După cum a fost menționat mai sus, Formula (2.10) implică faptul că cele două unde parțiale trebuie adunate coerent (întâi se adună apoi se ridică la pătrat) pentru a obține contribuția lor la intensitate în direcția exactă de retro-împrăștiere, pe când suma incoerentă (întâi se ridică la pătrat apoi se adună) poate fi utilizată pentru unghiuri mai mari decât θ_c , ducând la factorul de amplificare de doi.

O implicare pentru forma conului este că traiectoriile pentru care lungimea drumului total s este mare vor contribui coerent doar într-un unghi relativ mic din jurul direcției de retro-împrăștiere. Adică, unghiul critic descrește la creșterea lungimii totale a traiectoriei fotonului. Aceasta înseamnă că orice fenomen fizic care afectează căile lungi de împrăștiere sau distribuția lungimilor căilor, se va manifesta aproape de direcția retro-împrăștierii. Unele din aceste fenomene includ absorbția [189], dimensiunea finită a probei [190] și reflectivitatea suprafeței probei [191].

Alt rezultat important care se obține ușor din Formula (2.15) este dependența lățimii conului coerent de lungimea parcursului liber mediu de transport. Lățimea maximă a conului unghiular este unghiul critic de coerență obținut pentru cea mai mică lungime totală a traiectoriei. Cea mai mică lungime medie a căii este $s = l^*$, având ca rezultat o lățime a conului de

$$\theta_{\max} \approx \frac{\lambda}{\sqrt{2}l^*} \quad (2.17)$$

care este invers proporțională cu l^* .

O expresie analitică pentru forma liniei intensității retro-împrăștierii coerente poate fi obținută în aproximația difuziei [189] și este dată de

$$I(q) = \frac{1}{2} \frac{3}{8\pi} \left[1 + 2 \frac{z_0}{l^*} + \frac{1}{(1 + ql^*)^2} \left(1 + \frac{1 - e^{-2qz_0}}{ql^*} \right) \right] \quad (2.18)$$

unde $q = 2\pi\theta/\lambda$, iar $z_0 \approx (2/3)l^*$. Printre ipotezele conținute în aproximația difuziei este cea a undelor scalare care nu au stare de polarizare prin definiție. Într-un experiment de retro-împrăștiere coerentă se poate analiza și detecta polarizarea incidentă sau complementul ei. Alegerea stării de polarizare detectate influențează profund forma liniei intensității observate. Formula (2.17) este valabilă dacă polarizarea detectată este identică polarizării incidente, așa-numitul canal de conservare a elicității.

2.4. Concluzii la capitolul 2

1. A fost elaborată construcția instalației cu două cuptoare pentru creșterea straturilor nanostructurate de ZnO prin metoda MOCVD, care permite o variație largă a parametrilor tehnologici, menținerea fluxurilor uniforme de gaze, a temperaturii și a gradientilor de temperatură în cuptoare, pentru dirijarea cu morfologia și cu proprietățile optice ale structurilor, obținerea structurilor mai uniforme pe suprafață și îmbunătățirea repetabilității parametrilor.
2. Utilizarea unui reactor de cuarț cu două zone pentru creșterea masivelor de nanotije de ZnO prin metoda depunere chimică din vapori la presiuni joase, permite schimbarea raportului molar a zincului față de oxigen în diferite zone ale reactorului. Ca rezultat, această construcție asigură posibilitatea de a dirija parametrii geometrici ai nanotijelor de ZnO obținute prin plasarea suportului de creștere în diferite zone ale reactorului.

3. A fost demonstrată dirijarea într-un diapazon larg a morfologiei nanostructurilor și asamblarea nanostructurilor în diferite microstructuri prin schimbarea geometriei plasării sursei și suportului de creștere în raport cu fluxul de gaze, variația temperaturii sursei și a suportului, schimbarea presiunii în camera de creștere și controlul cantității de material utilizat în sursă la creșterea structurilor de ZnO prin metoda reducere carbotermică și transport de vapori în două tipuri de cuptoare (vertical și orizontal).
4. Au fost utilizate două tehnologii de creștere a straturilor nanostructurate de ZnO prin depunere electrochimică, ceea ce permite variația atât a morfologiei straturilor produse, cât și a parametrilor optici.
5. A fost propusă o metodă nouă de producere a mediilor pentru lasere aleatorii prin tratament termic al cristalelor de ZnO sau ZnSe, precum și a matricelor poroase de ZnSe sau a nanofirelor de ZnTe obținute prealabil prin decapare electrochimică a cristalelor de ZnSe și ZnTe.
6. S-a propus utilizarea metodei retro-împrăștierii coerente (CBS) a luminii pentru evaluarea puterii fotonice de împrăștiere a luminii în medii poroase și determinarea parcursului liber mediu de transport al fotonilor, ca parametri principali la elaborarea mediilor laser aleatoriu.
7. S-a propus utilizarea instalației, care permite variația densității puterii de pompare într-un diapazon de la $0,1 \text{ MWcm}^{-2}$ până la 10 MWcm^{-2} și a temperaturii de la 10 K până la 300 K, precum și variația ariei spotului de excitare laser la excitare cu impulsuri optice de 10 ns, pentru studiul și elucidarea mecanismului emisiei laser în masive nanostructurate de ZnO și în nanostructuri singulare, ca nanotije, nanotetrapode, sau nanodiscuri.

3. INFLUENȚA PARAMETRIILOR TEHNOLOGICI ASUPRA MORFOLOGIEI ȘI PROPRIETĂȚILOR OPTICE ALE STRATURILOR ȘI NANOSTRUCTURILOR DE ZnO

3.1. Depunerea chimică din vapori cu precursori metalo-organici (MOCVD) a filmelor nanostructurate de ZnO

Influența debitului argonului purtător de sursă (precursor) de zinc asupra morfologiei și luminescenței filmelor de ZnO.

Morfologia straturilor de ZnO crescute prin metoda MOCVD poate fi dirijată prin schimbarea debiturilor de gaze în soba de creștere. La valori ridicate a debitului de Ar de la sursa de zinc (de exemplu 140 sccm), se obțin straturi dense de ZnO (Fig. 3.1). La valori joase a debitului de Ar de la sursa de zinc (de exemplu 40 sccm), pot fi obținute nanotije sau nanopuncte în funcție de raportul Ar/O₂ în fluxul al doilea de gaze după cum se va demonstra în paragraful următor.

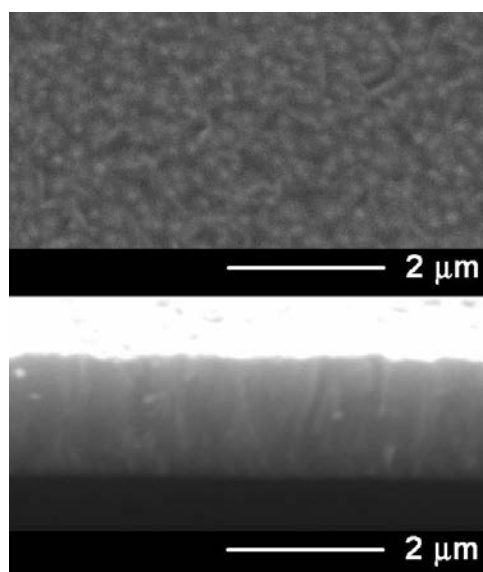


Fig.3.1. Imaginile SEM ale unui strat de ZnO depus prin metoda MOCVD cu debit mare (140 sccm) de Ar purtător de sursă (precursor) de Zn. a) vedere de sus și b) vedere în secțiune.

Spectrul de fotoluminescență (FL) la temperatură joasă al straturilor dense de ZnO în intervalul spectral de la marginea benzii interzise este dominat de superpoziția benzilor ce corespund excitonilor legați de donorii neutri (D⁰X) (Fig. 3.2). La creșterea temperaturii până la 300 K, intensitatea FL scade cu trei ordine de mărime.

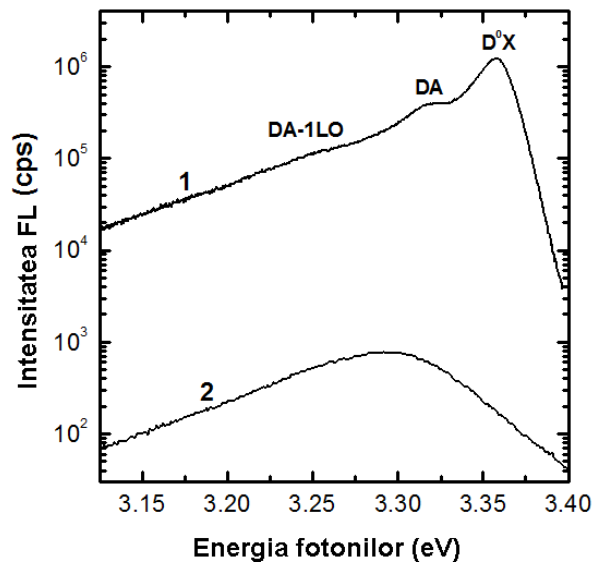


Fig.3.2. Spectrul de fotoluminescență al unui strat dens de ZnO măsurat la 10 K (1) și 300 K (2). Excitarea luminescenței a fost efectuată cu linia de 351 nm a laserului cu Ar. [192]

Influența raportului debiturilor în al doilea flux de gaze (Ar + O₂) de la intrarea în cuptorul principal asupra luminescenței nanotijelor și nanopunctelor de ZnO.

La valori joase ale debitului de Ar de la sursa de zinc (de exemplu 40 sccm) și la un conținut aproximativ egal de Ar și O₂ în fluxul al doilea de gaze (de exemplu 130 sccm și 140 sccm) se obțin nanotije, iar la o concentrație joasă a argonului față de oxigen în acest flux (de exemplu 50 sccm de Ar și 140 sccm de O₂) se obțin nanopuncte de ZnO.

Nanotijele sunt ascuțite la vârf (Fig. 3.3 (stânga)) și au un diametru mediu de 200 – 400 nm. Înălțimea nanotijelor este de până la 1 μm. nanopunctele au un diametru mediu de 100 nm și sunt ilustrate în Figura 3.3 (dreapta).

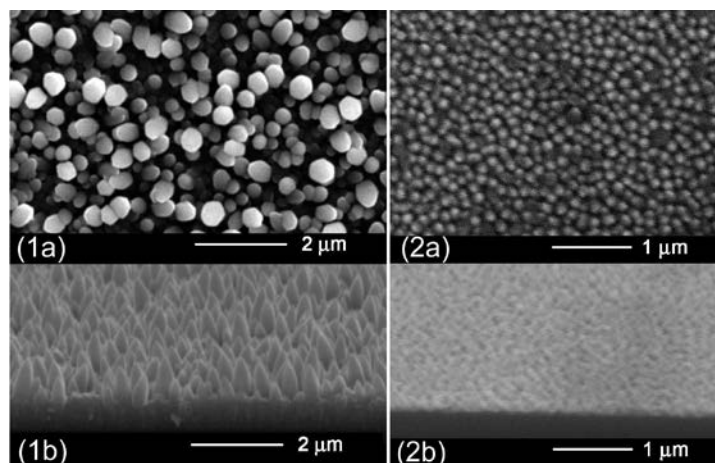


Fig.3.3. Imaginile SEM ale straturilor de ZnO depuse prin metoda MOCVD la valori joase (40 sccm) a debitului de Ar de la sursa de Zn și un conținut aproximativ egal de Ar și O₂ în fluxul al doilea de gaze (1); sau o concentrație joasă Ar față de O₂, în fluxul al doilea de gaze (2). [192]

În Figura 3.4 este arătată influența conținutului de Ar în fluxul al doilea de gaze (Ar + O₂) la intrarea în soba principală asupra spectrelor de luminescență, debitul de oxigen în acest flux fiind de 140 sccm, iar debitul de Ar de la sursă fiind de 40 sccm.

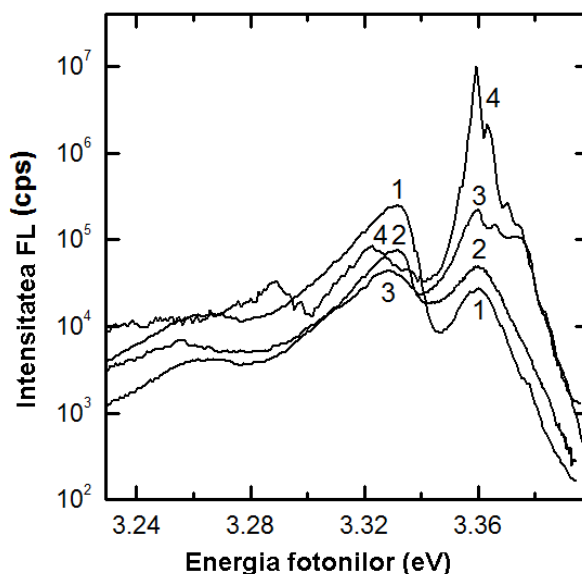


Fig.3.4. Spectrele FL ale probelor crescute cu debitul de Ar în fluxul al doilea de gaze de 50 sccm (1), 70 sccm (2), 100 sccm (3) și 130 sccm (4) măsurate la 10 K sub excitație cu linia de 351 nm a laserului cu Ar.

După cum s-a menționat mai sus, la un debit de Ar de 50 sccm în fluxul al doilea de gaze se formează nanopuncte cu morfologia ilustrată în Figura 3.3 (dreapta). Spectrele FL ale nanopunctelor sunt dominate de o bandă cu maximum la 3,33 eV, probabil legată de recombinarea DA. La creșterea debitului de Ar, intensitatea acestei benzi FL scade

Intensitatea benzii DA descrește brusc la creșterea temperaturii, cum e arătat în Figura 3.5, deoarece impuritatea cu energia de legătură mai mică implicată în tranziții DA (cel mai probabil impuritatea donoare) se ionizează la creșterea temperaturii. În ceea ce privește acceptorul implicat în recombinarea DA, el este cel mai probabil asociat cu vacanța de zinc. Anterior s-a arătat că V_{Zn} este un defect relevant în ZnO [193].

Experimentele cu anihilarea pozitronilor au identificat vacanța de Zn ca defectul dominant în ZnO [194 – 198]. Se consideră că nivelul energetic al vacanței de Zn este situat cu aproximativ 3,06 eV mai jos de marginea benzii de conducție [199, 200]. Din poziția energiei benzii PL (3,33 eV), se poate presupune că această bandă este cel mai probabil legată de un complex $[V_{Zn}-X]$ [198] decât de un defect izolat V_{Zn} . Densitatea unui defect cu energia de ionizare estimată la 90-120 meV a fost corelată cu concentrația vacanțelor de Zn în pelicule de ZnO pe baza analizei spectroscopice PL și de anihilare a pozitronilor [197]. Această energie de

ionizare se corelează bine cu poziția benzii PL de la 3,33 eV din probele noastre. Spectroscopia cu anihilarea pozitronilor în pelicule heteroepitaxiale de ZnO crescute prin MOCVD a demonstrat o concentrație înaltă a defectelor V_{Zn} în apropierea interfeței și descreșterea concentrației lor la creșterea distanței de la interfață [196]. Această observație explică intensitatea înaltă a benzii PL de la 3,33 eV în nanopuncte mici de ZnO situate în apropierea interfeței cu substratul și intensitatea joasă a acestei benzi în nanotijele de ZnO.

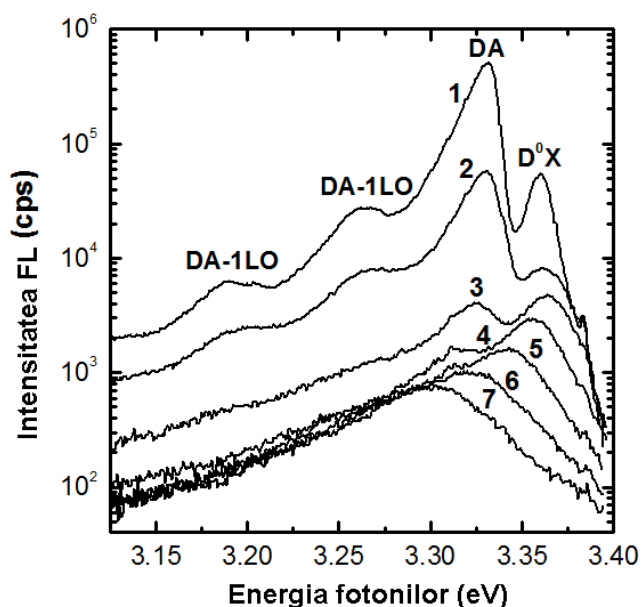


Fig.3.5. Spectrele FL ale nanopunctelor de ZnO măsurate sub excitare cu linia de 351 nm a laserului cu Ar la temperatura de 10 K (1), 50 K (2), 100 K (3), 150 K (4), 200 K (5), 250 K (6) și 300 K (7). [192]

La creșterea debitului de Ar mai mult de 70 sccm, naniopunctele se transformă în nanotije cu morfologia ilustrată în Fig.3.3 (stânga). După cum a fost menționat mai sus, aceasta duce la descreșterea benzii PL cu maximul la 3,33 eV și creșterea intensității luminescenței excitonice.

Spectrele PL la temperatură joasă ale nanotijelor cu morfologia ilustrată în Figura 3.3 (stânga) crescute prin metoda MOCVD sunt dominate de emisia corespunzătoare excitonilor legați de donorii neutri (D^0X) însoțită de replici fononice LO, în timp ce emisia donor–acceptor (DA) este mai slabă cu cel puțin două ordine de mărime (Figura 3.6). Trei linii legate cu D^0X pot fi distinse în spectru la 3,371, 3,363 și 3,360 eV, care corespund liniilor I_1 , I_4 și I_8 publicate anterior (vezi de ex. [119, 201]). Intensitatea luminescenței D^0X descrește brusc la creșterea temperaturii (vezi Figura 3.6) datorită energiei de legătură joase a excitonilor legați de donorii neutri (în jur de 15 meV [119]). De aceea, emisia legată de excitonii liberi (FX) domină spectrul PL la temperaturi înalte.

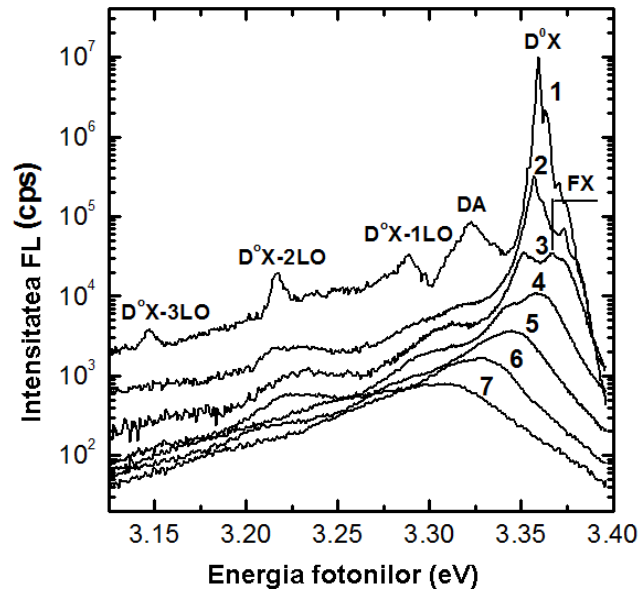


Fig.3.6. Spectrele FL ale nanotijelor de ZnO măsurate sub excitare cu linia de 351 nm a laserului cu Ar la temperatura de 10 K (1), 50 K (2), 100 K (3), 150 K (4), 200 K (5), 250 K (6) și 300 K (7). [192]

Influența presiunii în camera de creștere asupra dimensiunilor microdiscurilor hexagonale de ZnO.

În timpul procesului a fost utilizată de asemenea o pompă de vid pentru a reduce presiunea în camera de creștere.

Microdiscuri hexagonale de ZnO cu diametrul de circa 1,8 μm și grosimea de 100 nm (vezi Figura 3.7(b)) se obțin cu debitele de Ar și oxigen ambele egale cu 140 sccm în fluxul de gaze Ar + O₂, în timp ce debitul de Ar purtător de la sursă este menținut la 50 sccm, iar presiunea în cuptorul de creștere este setată la 0,6 bar cu ajutorul pompării.

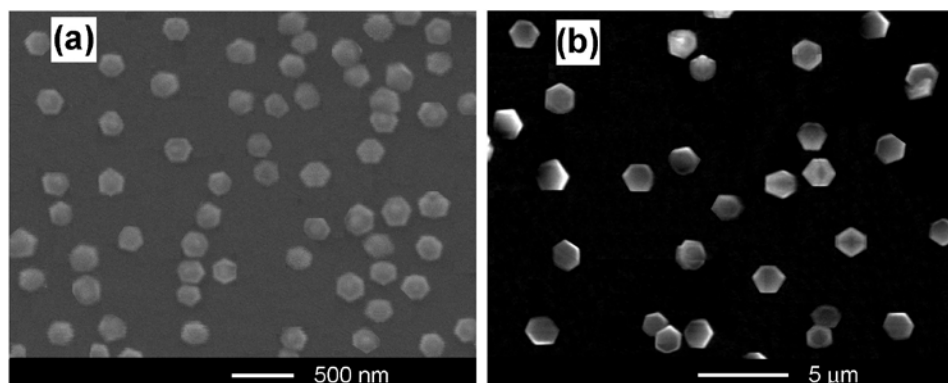


Fig.3.7. Imagini SEM ale nano- (a) și microdiscurilor (b) de ZnO crescute prin MOCVD [177].

Reducerea presiunii în cuptorul de creștere la 0,3 bar, menținând aceleași debite de gaze, are ca rezultat creșterea nanodiscurilor de ZnO cu diametrul de 250 nm, după cum este arătat în Figura 3.7(a).

3.2. Depunerea chimică carbotermică din faza de vapori (CVD carbotermică) a structurilor complexe de ZnO

3.2.1. Cuptorul orizontal pentru creșterea structurii complexe de ZnO sub formă de microfir.

O structură complexă de ZnO a fost crescută prin metoda carbotermică în sobă orizontală după cum este descris în capitolul 2. În sobă a fost setat un profil de temperatură cu maximum de 1050 °C în locul plasării sursei și un gradient de temperatură de 20 °C/cm cu descreșterea temperaturii în direcția opusă fluxului de gaze (Figura 3.8). Suportul din Si a fost plasat la distanța de 1 cm amonte de la sursă, adică în direcția opusă fluxului de gaze. Creșterea a fost efectuată în decurs de o oră. Acest aranjament tehnologic are ca rezultat producerea unui fir de ZnO cu diametrul în jur de 0,7 mm, care constă dintr-un miez dens și un înveliș fărâmițos format din tetrapode de ZnO (Figura 3.9).

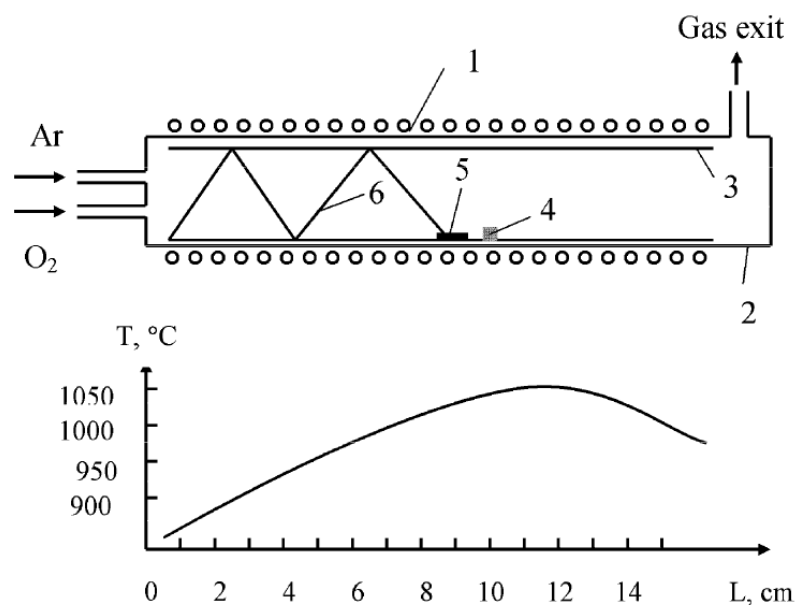


Fig.3.8. Schema cuptorului: 1 — cuptorul, 2 — reactorul de cuarț, 3 — cilindru de cuarț, 4 — materialul sursă, 5 — substratul de Si, 6 — firul de ZnO [203]. Graficul inclus arată profilul temperaturii în cuptor în funcție de distanța de-a lungul cuptorului.

Conform modelului de creștere general acceptat, suprasaturarea fazei gazoase este factorul dominant pentru derivarea și evoluția nanostructurii de ZnO în procesul vapori–solid

[203]. Variațiile debitului de gaz duc la fluctuații ale nivelului de suprasaturare a fazei gazoase, ceea ce are ca rezultat variația distribuției densității și dimensiunii tetrapodelor în învelișul firului de ZnO. De aceea, cu instalația utilizată, pot fi obținute microfibre ce constau doar din miezul dens fără tetrapode de ZnO, miez acoperit cu tetrapode de ZnO cu o densitate moderată sau tetrapode cu o densitate înaltă pe miez după cum este ilustrat în Figura 3.10.

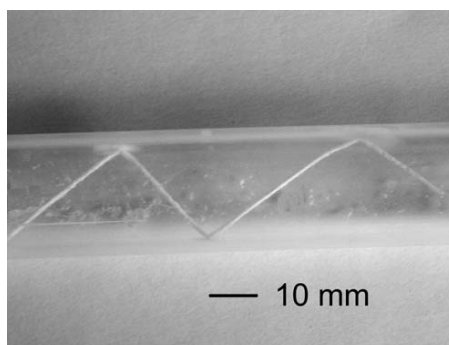


Fig.3.9. Fotografia unui fir de ZnO crescut în interiorul tubului de cuarț prin metoda transportului prin faza de vapori [203].

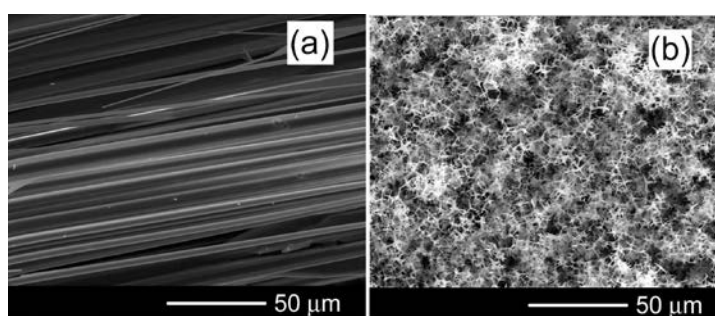


Fig.3.10. Imagini SEM ale unui miez fără tetrapode de ZnO (a) și unui miez acoperit de o structură densă de tetrapode (b) în firul de ZnO [203].

Analiza EDX ale structurilor produse demonstrează o compoziție stoichiometrică de ZnO în limitele sensibilității sistemului EDX (Figura 3.11).

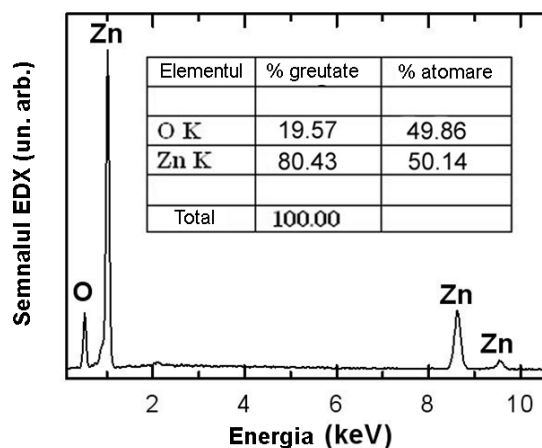


Fig.3.11. Analiza EDX a firului de ZnO [203].

Odată ce nu a fost folosit nici un catalizator în procesul de creștere utilizat, mecanismul formării structurii de ZnO este un proces vapori–solid. Mai întâi se generează vaporii de Zn printr-o reducere termică indusă de carbon a ZnO în zona de temperatură înaltă a cuptorului. Acești vapori sunt apoi transportați în amonte prin difuziune termică datorită gradientului de temperatură al cuptorului și Zn este ulterior oxidat prin reacția cu CO/CO₂ și oxigenul din fluxul de gaz, iar materialul obținut se depune în forma unui fir de ZnO care începe să crească de pe suprafața substratului de Si și se propagă în direcția opusă fluxului de gaz prin „reflexii” de la pereții tubului de cuarț ale reactorului, după cum este ilustrat în Figurile 3.8 și 3.9.

Fotoluminescența cu excitare continuă a fost excitată la un capăt al unui segment al firului de ZnO cu lungimea de 3 cm și măsurată la al doilea capăt, ceea ce demonstrează că firul obținut funcționează bine în calitate de ghid de undă. Fotoluminescența materialului obținut constă dintr-o serie de linii de emisie în regiunea spectrală de la marginea benzii interzise și două benzi PL centrate la 2,5 eV și 2,0 eV în intervalul spectral vizibil (Figura 3.12). De notat că intensitatea emisieii de la marginea benzii interzise la temperatură joasă (10 K) este mai mare cu mai mult de două ordine de mărime în comparație cu luminescența vizibilă.

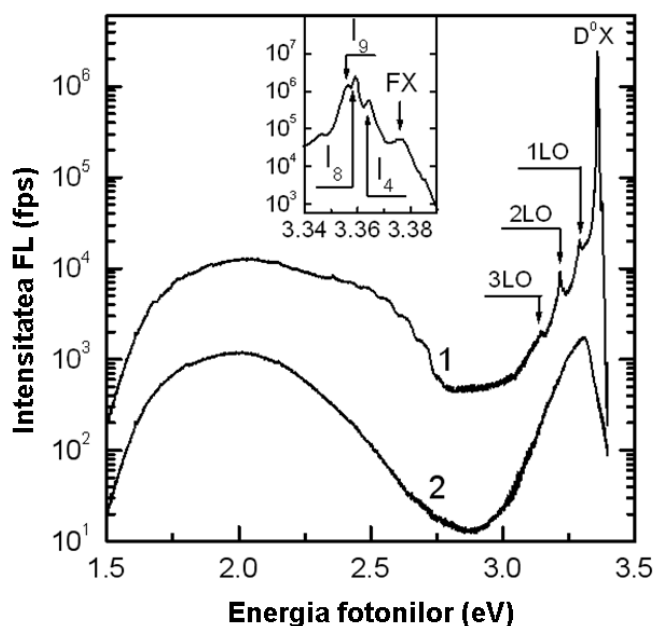


Fig.3.12. Spectrul PL al unui fir de ZnO crescut prin metoda carbotermică măsurat la 10 K (1) și 300 K (2). Insetul este prezentarea detaliată a luminescenței excitonice la 10 K [203].

Luminescența de la marginea benzii interzise este dominată de emisia legată de recombinarea excitonilor legați de donori (D⁰X) [119, 201] cu o serie de replici fononice LO (Figura 3.12). Liniile D⁰X (vezi insetul din Figura 3.12) sunt identificate ca liniile I₄, I₈ și I₉ publicate anterior [119]. Prezența unei benzi PL legată de recombinarea excitonilor liberi indică

o calitate optică înaltă a materialului. Cu creșterea temperaturii, luminescența excitonilor legați de donori scade brusc din cauza energiei de legătură mici a excitonilor. Ca rezultat, la temperaturi înalte, PL de la marginea benzii interzise este determinată de recombinarea excitonilor liberi ceea ce produce o bandă de PL cu maximum la 3,3 eV.

O investigație mai detaliată a dependenței de temperatură a luminescenței de la marginea benzii interzise este prezentată în Figura 3.13.

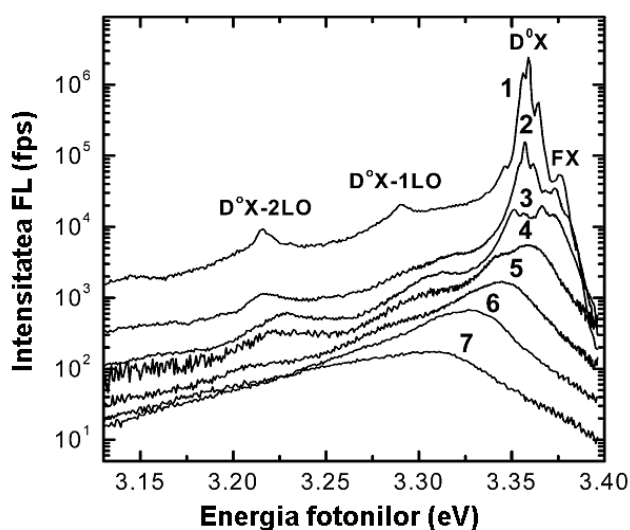


Fig. 3.13. Spectrele PL ale firului de ZnO măsurate la temperaturile de 10 K (curba 1), 50 K (curba 2), 100 K (curba 3), 150 K (curba 4), 200 K (curba 5), 250 K (curba 6) și 300 K (curba 7) [203]

Spectrul împrăștierii Raman în lumină nepolarizată măsurat în geometria de retroîmprăștiere de la secțiunea transversală a unui miez al firului de ZnO în direcția paralelă axei optice (adică în direcția z) este prezentat în Figura 3.14(a). Acest spectru demonstrează calitatea bună a structurii cristaline wurtzit în materialul obținut. ZnO wurtzit aparține grupului spațial C_{6v} (P6₃mc). Conform teoriei grupurilor, fononii optici corespunzători centrului zonei Brillouin sunt A₁+2B₁+E₁+2E₂ [204]. Modurile A₁+E₁+2E₂ sunt Raman active, în timp ce 2B₁ sunt “ silențioase”. Modul E₂ de frecvență joasă este asociat predominant cu vibrația nepolară a subrețelei mai grele de Zn, pe când modul E₂ de frecvență înaltă implică predominant atomii mai ușori de oxigen. Modurile A₁ și E₁ sunt despicate în componente LO și TO. Cu excepția modurilor LO și modului E₂ de frecvență joasă, care e în afara intervalului deplasărilor Raman prezentate, toate modurile fononice active Raman se identifică clar în spectrul măsurat. Modurile LO nu sunt vizibile în spectru, probabil datorită prezenței unei concentrații înalte a purtătorilor liberi în probă. Maximumul de la 331 cm⁻¹ este atribuit proceselor Raman de ordinul doi ce implică fononii acustici [205]. Intensitatea modului E₂ de frecvență înaltă este mult mai mare în

comparație cu intensitatea modurilor $A_1(\text{TO})$ și $E_1(\text{TO})$, deoarece modul E_2 de frecvență înaltă este permis în această geometrie, în timp ce modurile $A_1(\text{TO})$ și $E_1(\text{TO})$ sunt interzise. Prezența modurilor slabe $A_1(\text{TO})$ și $E_1(\text{TO})$ în spectrul din Figura 3.14(a) se datorează devierii de la geometria de retroîmprăștiere.

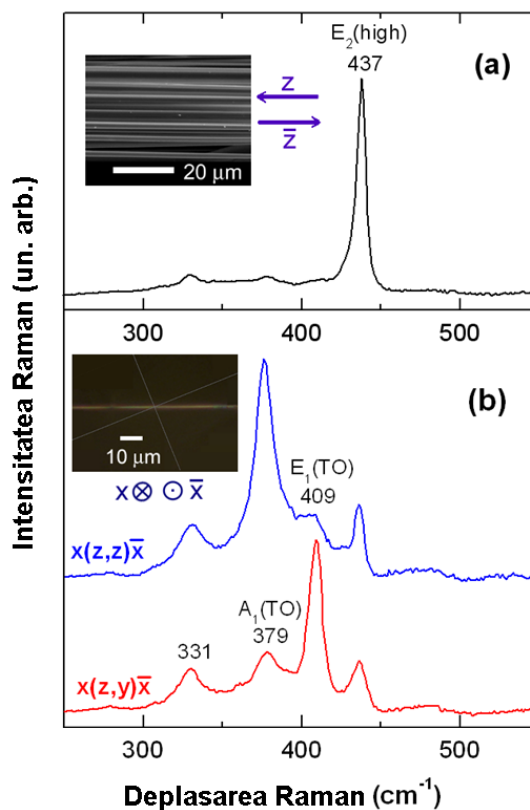


Fig.3.14. Spectrul micro-Raman la temperatura camerei a firului integral de ZnO (a) și a unui singur microfibr de ZnO separat din acest fir (b) măsurat în geometria de retroîmprăștiere. O imagine SEM a firului de ZnO este inserată în (a), iar o imagine CCD de la microscopul Raman confocal a unui singur microfibr de ZnO este inserată în (b). Spectrul nepolarizat din (a) este măsurat în direcția z , în timp ce spectrul polarizat din (b) este măsurat în direcția x [203].

Maximul ce corespunde modului E_2 (de frecvență înaltă) are o lățime a liniei de circa 6 cm^{-1} , care este comparabilă valorilor publicate pentru cristalele masive de ZnO de calitate înaltă [206]. Poziția maximului E_2 (de frecvență înaltă) corespunde fononului unui cristal masiv de ZnO [206] indicând o stare lipsită de tensiuni a nanofirului. De aceea, predominarea modului E_2 demonstrează o creștere puternic orientată a nanofirelor de ZnO de-a lungul axei optice. Această concluzie este confirmată și de analiza spectrului împrăștierii Raman în lumină polarizată măsurat în geometria de retroîmprăștiere în direcția x (adică perpendicular axei nanofirului) după cum este arătat în Figura 3.14(b). Se poate vedea că în polarizarea (z,z) pentru care $A_1(\text{TO})$ este permis, iar $E_1(\text{TO})$ este interzis, intensitatea fononului $A_1(\text{TO})$ este de 5 ori mai mare în

comparație cu cea a fononului $E_1(\text{TO})$. Un raport invers se observă pentru polarizarea (z,y), pentru care $E_1(\text{TO})$ este permis iar $A_1(\text{TO})$ este interzis. Prezența modului E_2 (de frecvență înaltă) în spectrul Figurii 3.14(b) se datorează și ea deviației de la geometrie de retroîmprăștiere.

Spectre Raman similare celor măsurate în geometria de retroîmprăștiere de la secțiunea transversală a unui miez a firului de ZnO în direcția paralelă axei optice (adică în direcția z) au fost măsurate de la fațeta hexagonală a unui picior de tetrapod în geometria de retroîmprăștiere, adică în direcția paralelă axei optice (direcția z) după cum e arătat în Figura 3.15.

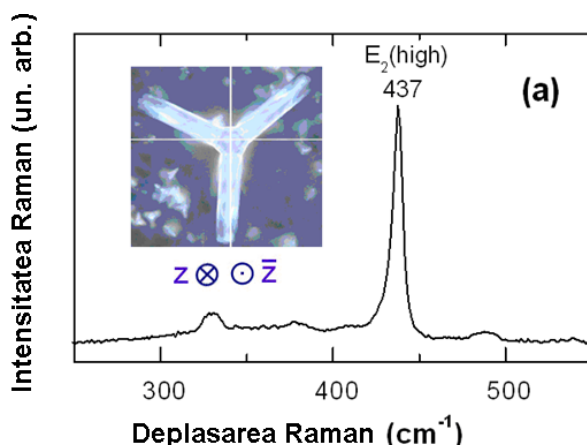


Fig.3.15. Spectrul micro-Raman la temperatura camerei al unui microtetrapod de ZnO măsurat în geometria de retroîmprăștiere. O imagine CCD de la un microscop Raman confocal a microtetrapodului de ZnO este inserată. Spectrul nepolarizat este măsurat în direcția z [203].

3.2.2. Cuptorul vertical pentru creșterea structurii complexe de ZnO sub formă de microtorță.

În familia structurilor ierarhice de ZnO a fost crescută o nouă micro/nanostructură de ZnO în formă de microtorțe printr-o metodă de depunere chimică din faza de vapori cu reducere carbotermică cu utilizarea unui cuptor vertical după cum este descris în Capitolul 2. Ea este compusă din două părți de bază: o bază cristalină tridimensională (3D) și nanotije unidimensionale (1D) nucleate pe aceasta bază.

Deoarece nu se folosește nici un catalizator în procesul de creștere aplicat aici, mecanismul formării micro/nanostructurilor de ZnO este, cel mai probabil, unul vaporii–solid [207, 208]. În primul rând se produc vaporii de Zn printr-o reducere carbotermică a ZnO în zona de temperatură înaltă a cuptorului. Apoi aceștia sunt transportați prin difuziune termică în zona de temperatură mai joasă a cuptorului și depozitați pe suprafața substratului de Si, unde Zn se oxidează prin reacția cu CO/CO₂ și oxigenul din aer ce umple camera de creștere. Procesul de creștere poate fi divizat în patru etape. În prima are loc reducerea ZnO în materialul sursă.

Ulterior, începe creșterea unui strat de nucleație de ZnO pe substratul de Si. În etapa a doua încep să crească nanostructurile de ZnO. Aceste două etape ale procesului de creștere au loc în timpul încălzirii treptate a cuptorului. De notat că nanostructurile de ZnO cresc ușor pe substraturi de grafit, în timp ce pentru inițierea creșterii nanostructurii pe substraturi de Si, este necesară de obicei o depunere preliminară a unui strat subțire de ZnO [209] sau MgZnO [210]. În cazul nostru, un strat subțire de nucleere de ZnO crește în timpul primei etape a procesului de creștere [211]. Morfologia acestui strat este determinată de viteza de încălzire a sistemului. S-a constatat că acest strat are un caracter insular la viteze mari de încălzire de 20–30 °Cmin⁻¹, în timp ce el reprezintă un strat continuu la viteze mici de încălzire 5–10 °Cmin⁻¹. Morfologia rezultantă a micro/nanostructurilor formate în final, care încep să crească în etapa a doua a ciclului de încălzire, este determinată de parametrii de temperatură ai proceselor următoare de creștere. Pe parcursul următoarei, adică celei de-a treia, etape a procesului de creștere, temperatura sursei este păstrată constantă pentru o jumătate de oră după atingerea valorii definite de 1000 °C, în timp ce temperatura substratului de Si este cu 100 °C mai joasă decât cea a sursei. A patra și ultima etapă a procesului de creștere are loc după deconectarea cuptorului adică în timpul descreșterii temperaturii.

După cum este arătat în Figura 3.16(a), un mănunchi de microstructuri de ZnO în formă de micro-torțe au crescut în direcții diferite de la fiecare din insulele subțiri formate în timpul primei etape a procesului de creștere când viteza inițială de încălzire a sistemului a fost de 30 °Cmin⁻¹. O imagine SEM detaliată a unei micro-torțe este arătată în Figura 3.16(b). Un ansamblu mai dens și uniform de micro-torțe se formează la folosirea unor viteze mai mici de încălzire a sistemului în prima etapă a procesului de creștere, după cum este ilustrat în imaginea din Figura 3.16(c).

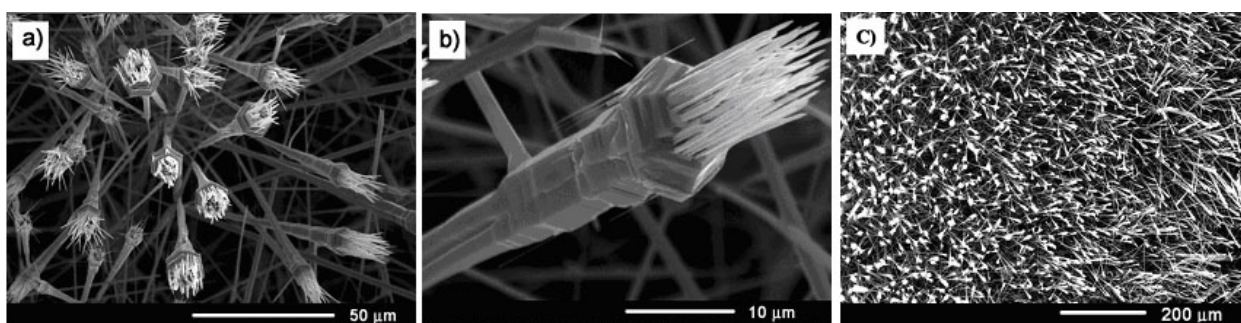


Fig.3.16. (a) Imagine SEM a unui mănunchi de torțe de ZnO ce cresc de la un strat subțire și insular de ZnO format la viteza de încălzire de 30 °Cmin⁻¹, cu temperatura creșterii finale de 1000 °C; (b) imagine mărită a unei micro-torțe de ZnO; (c) morfologia unei micro/nanostructuri de ZnO obținută cu o viteză de încălzire de 10 °Cmin⁻¹, ceilalți parametri de creștere fiind identici celor din (a) [211].

Noi credem că această morfologie este determinată de un strat inițial de ZnO mai uniform format pe parcursul primei etape a procesului de creștere. Conform rezultatelor analizei EDX (Figura 3.17), compoziția tuturor structurilor de ZnO produse este stoichiometrică.

Au fost propuse diferite mecanisme de formare a structurilor ierarhice de ZnO ce constau din elemente de diferite dimensiuni în diapazonul de la tije micrometrice până la ace nanometrice. Conform unui model, suprasaturarea în faza gazoasă și energia de suprafață a planelor de creștere sunt factori dominanți pentru derivarea și evoluția nanostructurii [207, 212, 213]. Alt mecanism propus este bazat pe procesele de difuziune [208]. Ambele modele sunt reciproc complimentare. Concentrația ZnO în mediul de creștere joacă un rol crucial în transformarea formelor structurilor ierarhice în ambele cazuri.

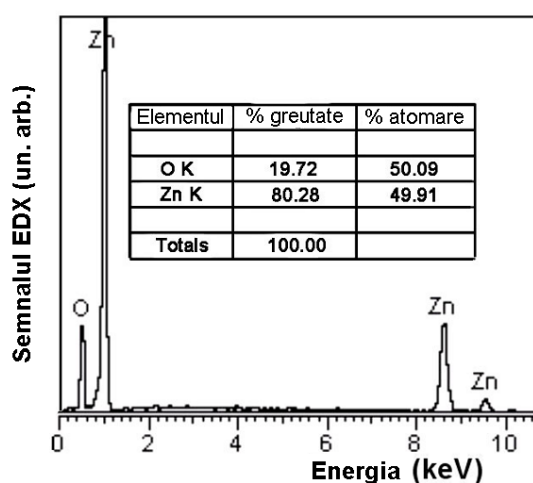


Fig.3.17. Datele EDX ale unei micro/nanostructuri de ZnO [211].

Morfologia micro-torței obținută aici este similară celei “nano-calmar” [207]. Totuși, creșterea nano-calmarului este divizată în două etape, pe când creșterea micro-torței constă din patru etape. Pentru formarea mico-torței, primul pas este depunerea stratului de nucleație de ZnO. Pe parcursul etapei a doua, baza micro-torței se formează în timpul fazei de creștere a temperaturii. Aceasta contrastează cu creșterea microtijeii de la baza nano-calmarului, unde microtija de la bază se formează la temperatură constantă. Creșterea bazei micro-torței în condiții de temperatură crescândă are ca rezultat o creștere continuă a diametrului bazei micro-torței de-a lungul direcției de creștere. A treia etapă de creștere a micro-torței este formarea platformei hexagonale superioare. Aceasta are loc în timpul etapei a treia a procesului de creștere, atunci când temperatura este menținută constantă la 1000 °C timp de jumătate de oră. A patra etapă a creșterii micro-torței este formarea „flăcării”. Aceasta este similară creșterii nano-calmarului, când nanofirele cresc de la baza microtijeii și este similară creșterii nanocastelului [212], când de la platforma hexagonală a nanocastelului cresc nanostructuri 1D. Noi presupunem că „flacăra”

micro-torței noastre se formează după deconectarea încălzirii, similar formării nanostructurilor 1D ale nanocastelilor formate când cuptorul a fost deconectat. După deconectarea cuptorului, concentrația vaporilor scade rapid și creșterea platformei hexagonale devine nefavorabilă. Totuși, concentrația vaporilor este încă peste nivelul de suprasaturare și pe platforma hexagonală se formează nuclee noi. Cu toate acestea, nivelul jos de suprasaturare face creșterea nanoacelor 1D ce formează „flacăra” mai favorabilă decât creșterea 3D a platformei masive. Procese similare au loc în timpul creșterii nano-calmarilor [207]. Totuși, nivelul de suprasaturare a vaporilor de ZnO, în acest caz, se schimbă prin descreșterea debitului de gaz purtător.

Pentru a monitoriza procesul de creștere a micro-torței și a demonstra etapele de creștere discutate mai sus, au fost efectuate creșteri cu regimuri de temperatură identice, dar cu diferite cantități de material sursă. Această procedură are ca rezultat terminarea procesului de creștere la diferite etape de creștere odată ce tot materialul sursă s-a depus pe substratul de Si. Morfologia microstructurii obținute cu o cantitate de material sursă care s-a epuizat pe parcursul etapei a treia a procesului de creștere, înainte de deconectarea cuptorului, este arătată în Figura 3.18(a). Evident, „flacăra” este absentă în această structură. O reducere în continuare a cantității de material sursă duce la terminarea procesului de creștere înainte de stabilizarea temperaturii la 1000 °C, adică după etapa a doua a procesului de creștere. „Flacăra” și platforma hexagonală superioară ale micro-torței sunt absente în microstructura produsă în aceste condiții tehnologice, reprezentând o singură tijă, după cum este ilustrat în Figura 3.18(b). De notat că diametrul microstructurii produse în aceste condiții se mărește continuu de-a lungul direcției de creștere.

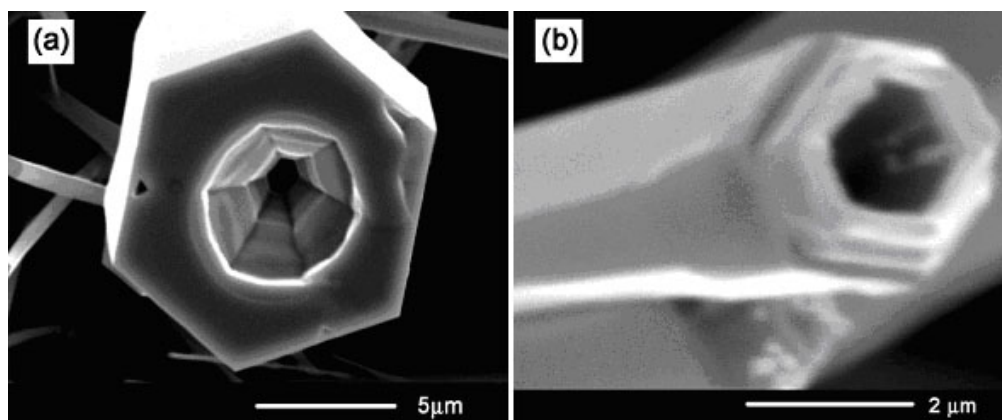


Fig.3.18. Imagine SEM a unei microstructuri de ZnO ce își încheie creșterea după etapa a treia de creștere (a), și după etapa a doua de creștere (b) [211].

Forma structurilor de ZnO obținute este dirijată și prin temperatura din etapa a treia a procesului de creștere. Dacă această temperatură este mărită până la 1100 °C, se pot produce structuri ierarhice exotice de ZnO, în formă de spice, după cum este arătat în Figura 3.19. Se

sugerează că aceste structuri sunt sintetizate printr-un proces spontan și autoorganizat ce include ramificare 1D și umplere 2D în medii înalt suprasaturate similar referințelor [214, 215, 207]. În plus, polarizarea suprafeței ar putea contribui de asemenea la formarea acestor structuri [216].

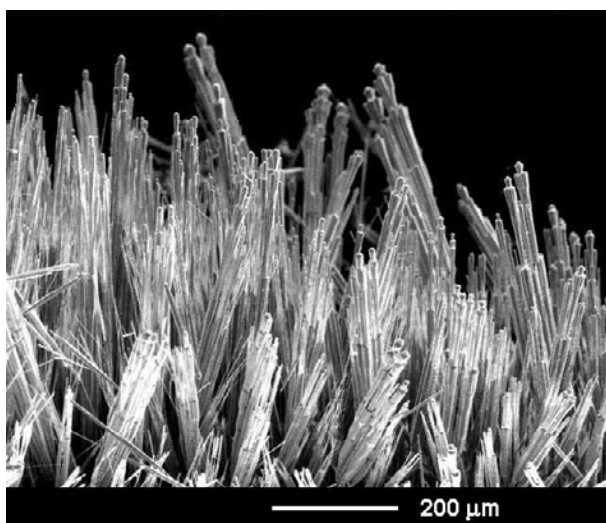


Fig.3.19. Morfologia ZnO în formă de spine obținută într-un mediu puternic suprasaturat la temperatura de creștere de 1100 °C, celelalte condiții de creștere fiind similare celor pentru structura din Figura 3.16(c) [211].

Proprietățile optice ale structurilor ierarhice de ZnO preparate au fost investigate cu ajutorul caracterizărilor cu fotoluminescență și împrăștiere Raman inclusiv microfotoluminescență și micro-Raman. Spectrele de împrăștiere Raman (RS) ale tuturor structurilor de ZnO produse sau dovedit a fi identice. Un spectru tipic RS măsurat de la o micro-torță este ilustrat în Figura 3.20. Acest spectru demonstrează calitatea bună a structurii cristaline wurtzit în materialul produs, cu toate că pot fi văzute unele particularități ale densității de stări ale fononilor ce indică prezența probabilă a unor defecte punctiforme. ZnO wurtzit aparține grupului spațial C_{6v} ($P6_3mc$). Modurile Raman active conform teoriei grupurilor au fost discutate mai sus. Toate modurile fononice Raman active se identifică clar în spectrul măsurat (Figura 3.20), cu excepția modului E_2 (low) care este în afara intervalului spectral prezentat și a modurilor LO. După cum s-a menționat mai sus modurile LO nu sunt vizibile în spectru, probabil, datorită prezenței unei concentrații înalte a purtătorilor liberi în probă. Maximul de la 331 cm^{-1} este atribuit proceselor Raman de ordinul doi ce implică fononi acustici [205]. Semnalul slab și larg dintre 500 și 700 cm^{-1} este atribuit densității de stări (DOS) bifononice [217, 218]. Sunt câteva indicii ale calității cristaline bune ale micro/nanestructurilor: (i) linia modului E_2 (high) este relativ puternică în comparație cu semnalul atribuit DOS bifononice, (ii) această linie are o lățime rezonabilă de circa 6 cm^{-1} care este comparabilă cu valorile specificate în literatură pentru

cristalele masive de ZnO [206], (iii) poziția acestei linii corespunde cu cea caracteristică cristalelor masive de ZnO [219], ceea ce indică o stare a micro/nanostructurilor practic lipsită de tensiuni.

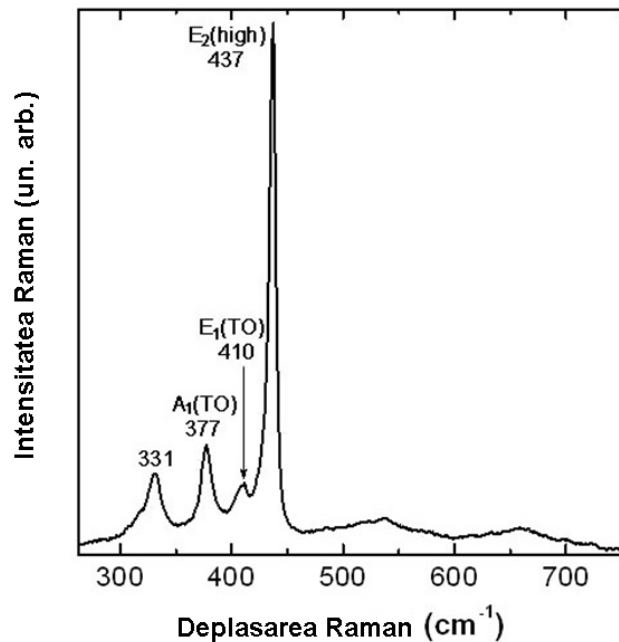


Fig.3.20. Spectrul micro-Raman tipic măsurat de la o micro-torță de ZnO [211].

Figura 3.21(a) compară spectrul FL de la marginea benzii interzise măsurat la temperatură joasă pentru pelicula inițială de ZnO (curba 2), formată pe parcursul fazei de încălzire a cuptorului, cu spectrul PL măsurat de la întreaga structură a micro-torței (curba 1) ce constă din pelicula inițială acoperită cu un strat uniform de micro-torțe arătat în Figura 3.16(c). Spectrul PL al întregii micro/nanostructuri este dominat de recombinarea excitonilor legați de donorii neutri (D^0X), inclusiv trei replici fononice, similar celor măsurate anterior [201, 124]. Analiza detaliată a emisiei D^0X evidențiază trei benzi PL, la 3,363, 3,359 și 3,355 eV, în pelicula inițială de ZnO și structura micro-torță (vezi Figura 3.22). Aceste linii corespund liniilor excitonilor legați I4, I8 și I9 asociați cu impuritățile de H, Ga și In, respectiv [119]. Analiza sugerează că Ga și In sunt impuritățile reziduale principale introduse în micro/nanostructuri din materialul sursă.

Banda FL largă dintre benzile D^0X și primele lor replici fononice notată ca banda YX este de obicei atribuită excitonilor legați de defectele structurale (defectele liniei Y), întâlnite de obicei în semiconductorii II-VI [119]). În contrast cu proba cu micro-torțe, fotoluminescența peliculei inițiale de ZnO este mai slabă cu aproximativ un ordin de mărime în condiții de excitare similare. De aceea, liniile multifononice de împrăștiere Raman de rezonanță [201] devin de asemenea vizibile în spectrul PL. Diferența de intensitate a fotoluminescenței de la structura

integrală și pelicula inițială este atribuită canalelor de recombinare ne-radiativă datorate defectelor structurale multiple în pelicula de ZnO formată inițial, cauzate de incoincidența constantei de rețea și a coeficientului de dilatare termică dintre ZnO și substratul de Si.

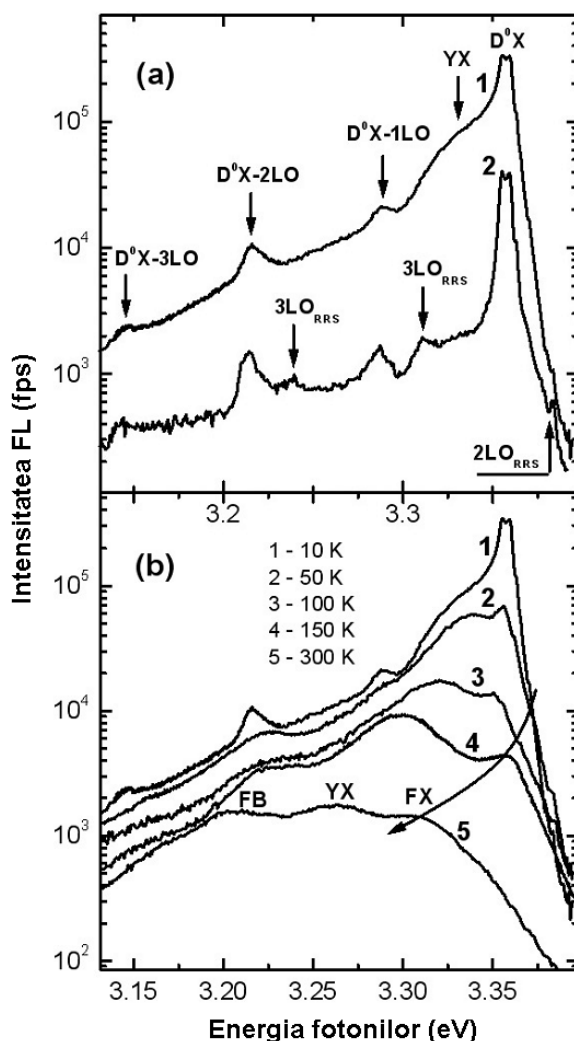


Fig.3.21. (a) Spectrul FL măsurat în intervalul spectral de la marginea benzii interzise la $T = 10$ K de la o micro/nanostructură de ZnO (curba 1) și de la o peliculă inițială de ZnO (curba 2). (b) Evoluția spectrului FL al micro/nanostructurii la creșterea temperaturii. Săgeata ilustrează deplasarea benzii FX [211].

La creșterea temperaturii, fotoluminescența asociată cu excitonii D^0X și replicile ei fononice se stinge (Figura 3.21(b)). Viteza descreșterii FL asociată cu excitonii legați de defectele structurale (linia YX) este mai mică decât cea pentru tranzițiile D^0X . Aceasta se datorează energiei mai mari de legătură a excitonilor YX. De aceea, această bandă este observabilă chiar până la temperatura camerei.

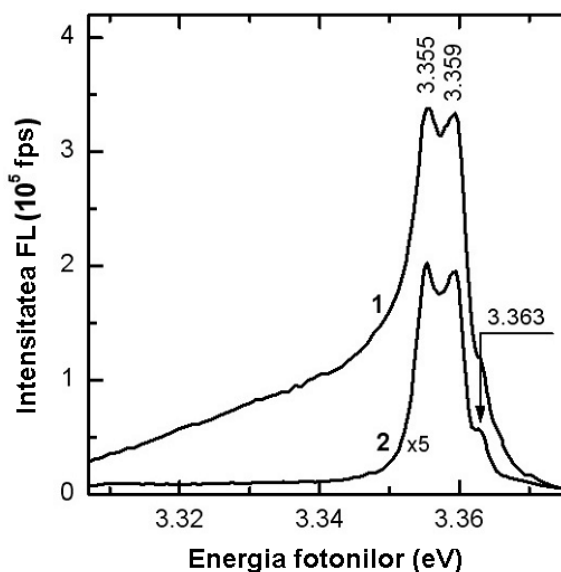


Fig.3.22. Spectrul PL măsurat în regiunea emisiei D^0X la 10 K de la o micro/nanostructură de ZnO (curba 1) și de la o peliculă inițială de ZnO (curba 2) [211].

La temperaturi înalte, apar două benzi FL noi, sugerate a fi asociate cu recombinarea excitonilor liberi (FX), probabil excitonul A, și recombinării purtătorilor liberi cu purtătorii localizați pe defecte (FB). Apariția luminescenței excitonilor liberi la energia fotonilor mai mare decât energia tranziției D^0X este o caracteristică obișnuită în probele de ZnO de calitate înaltă [201, 125]. Putem aprecia dependența de temperatură a energiei benzii FX la temperaturi mai înalte de 100 K. Observăm că poziția acestui maxim se deplasează dinspre 3,357 eV la 150 K spre 3,30 eV la temperatura camerei, în conformitate cu dependența de temperatură a energiei excitonului A. Cu toate că banda FL poziționată la 3,20 eV la temperatura camerei este atribuită aici unei benzi FB, anterior se sugera că o bandă FL similară este legată de recombinarea perechilor donor–acceptor (DAP) [220]. Totuși, o analiză detaliată a dependenței de temperatură a fotoluminescenței ZnO în acest interval spectral a sugerat că la temperaturi înalte această emisie este cauzată, cel mai probabil, de recombinarea electronilor liberi cu golurile localizate pe un acceptor [125], ca urmare a ionizării induse de temperatură a impurităților donoare implicate în tranzițiile DAP la temperaturi joase. Diferența de energie a fotonilor dintre benzile FB și FX este de circa 100 meV. Prin adăugarea energiei de legătură a excitonilor liberi (60 meV) la această valoare se poate estima energia de activare a defectelor responsabile de banda PL FB ca fiind de ordinul 160 meV.

Figura 3.23 compară fotoluminescența vizibilă a peliculei inițiale de ZnO (curba 2) cu cea măsurată pe micro/nanostructura integrală (curba 1). Se poate observa că intensitatea luminescenței vizibile în pelicula inițială este de circa zece ori mai mare decât în

micro/nanostructura integrală, în timp ce intensitatea emisiei de la marginea benzii interzise este mai mare în micro/nanostructura integrală (vezi Figura 3.21(a)). Odată ce emisia vizibilă în ZnO este atribuită defectelor structurale [221, 12, 222], se poate concluziona că calitatea micro/nanostructurii este mai bună decât cea a peliculei de ZnO crescută inițial, ceea ce era de așteptat.

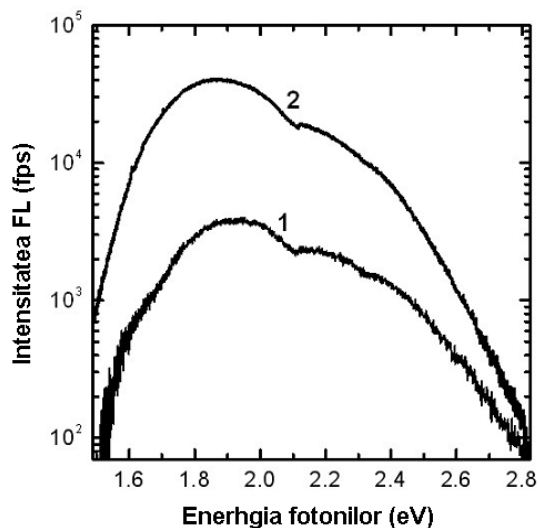


Fig.3.23. Spectrul FL din domeniul spectral vizibil măsurat la $T = 10$ K de la o micro/nanostructură de ZnO (curba 1) și de la o peliculă inițială de ZnO (curba 2) [211].

Figura 3.24 prezintă spectrele de micro-FL măsurate în intervalul spectral de la marginea benzii interzise la temperatura camerei de la diferite părți ale unei micro-torței din Figura 3.16(b). Spectrul PL al tujei micro-torței (curba 1) constă dintr-o bandă legată de tranzițiile excitonilor liberi (FX) la 3,30 eV și o altă bandă asociată cu tranzițiile FB la 3,20 eV, după cum a fost discutat mai sus. Spre deosebire de aceasta, FL „flăcării” micro-torței (curba 2) este dominată de emisia legată de recombinarea YX la 3,26 eV. Aceasta sugerează că calitatea bazei micro-torței este mai bună decât cea a „flăcării” deoarece se cunoaște că linia YX este cauzată de recombinarea localizată la defecte extinse așa ca buclele de dislocație [119].

Odată ce emisia excitonică este prezentă până la temperatura camerei în spectrele de PL de la marginea benzii interzise ale structurilor de ZnO preparate, ar fi de așteptat apariția emisiei laser la densități înalte ale puterii de excitare oferite de o sursă de excitare cu impulsuri, după cum se observă de obicei în nanotije [179] și nanofire [147] de ZnO de calitate similară. Mai mult decât atât, Li ș. a. [166] au demonstrat recent amplificarea optică asociată cu recombinarea radiativă cu implicarea nivelelor adânci ale defectelor în pelicule policristaline de ZnO. Nanolaserele pe bază de nanotije sunt promițătoare pentru diferite aplicații inclusiv stocarea informației și microanaliza [223]. Odată ce micro-torțele obținute constau din câteva părți ce

manifestă arhitecturi diferite, aceasta ar putea asigura condiții pentru emisii laser cu structură modală diferită. În afară de aceasta, o distribuție aleatoare a nanostructurilor în „flacăra” micro-torței ar putea furniza condiții pentru împrăștierea coerentă multiplă și efectul laser aleatoriu.

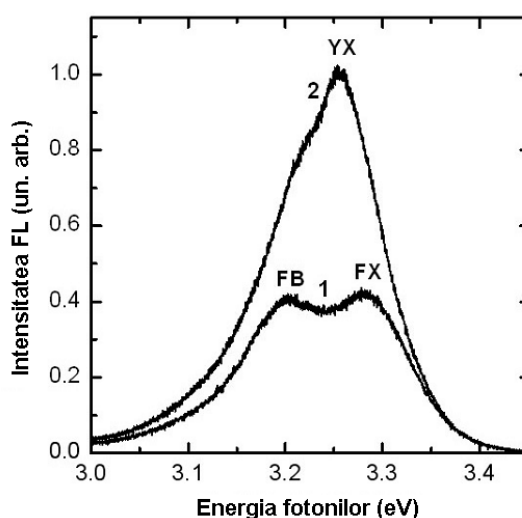


Fig.3.24. Spectrul micro-FL măsurat la temperatura camerei de la baza micro-torței (curba 1) și de la regiunea „flăcării” (curba 2) a unei micro-torțe de ZnO [211].

Prezența emisiei verzi în spectrele PL ale micro-nanostructurilor produse indică prezența vacanțelor de oxigen monoionizate [224]. S-a arătat că materialul ZnO cu o densitate înaltă de vacanțe de oxigen are o conductibilitate electrică înaltă [225]. Prin ajustarea parametrilor tehnologici se poate dirija conductibilitatea materialului prin creșterea concentrației vacanțelor de oxigen sau prin doparea cu atomi donori. Această sarcină fiind soluționată, nanostructurile obținute pe microbară și-ar putea găsi aplicare în calitate de nanoconductoare multicanal în nanodispozitive după cum a fost sugerat recent pentru nanostructuri similare de tip nanofir crescute pe nanotije [226].

3.3. Depunere chimică din vapori la presiuni joase (CVD la presiuni joase) a masivelor de nanotije de ZnO

Masive din nanofire de ZnO de o înaltă calitate optică au fost crescute prin metoda depunerii chimice din vapori la presiuni joase.

Pentru a vedea întreaga lungime a nanofirelor, au fost făcute imagini în secțiune transversală ale nanomaterialului obținut. Imaginile în secțiune transversală arată că nanofirele cresc de la un strat de nucleere de ZnO de pe substrat (Figura 3.25a). Nanofirele au crescut cu densitate înaltă pe întreaga peliculă de ZnO predepusă pe Si. Figura 3.25a prezintă imaginea SEM în secțiune transversală a probei crescute pe substratul de Si poziționat la intrarea zonei de

creștere (unde raportul O/Zn este mai mare). Se poate vedea că pe întreaga peliculă de ZnO predepusă pe Si au crescut nanofire cu diametrul de 200 nm cu o densitate înaltă. Figura 3.25b prezintă imaginea SEM în secțiune transversală a probei crescute pe substrat de Si poziționat la ieșirea zonei de creștere (unde raportul O/Zn este mai mic). Figurile 3.25 (c-d) prezintă imagini SEM vedere de sus a probelor crescute pe substrat de Si poziționat la ieșirea zonei de creștere. Figura 3.25c demonstrează că pe întreaga suprafață a substratului de Si cresc nanofire. Conform imaginii mărite arătate în Figura 3.25d, fiecare nanofir de ZnO are diametrul de 50 – 100 nm. Lungimea medie a nanofirelor este de circa 5-10 μm . Aceste dimensiuni prezintă mai mult interes pentru fabricarea nanosenzorilor.

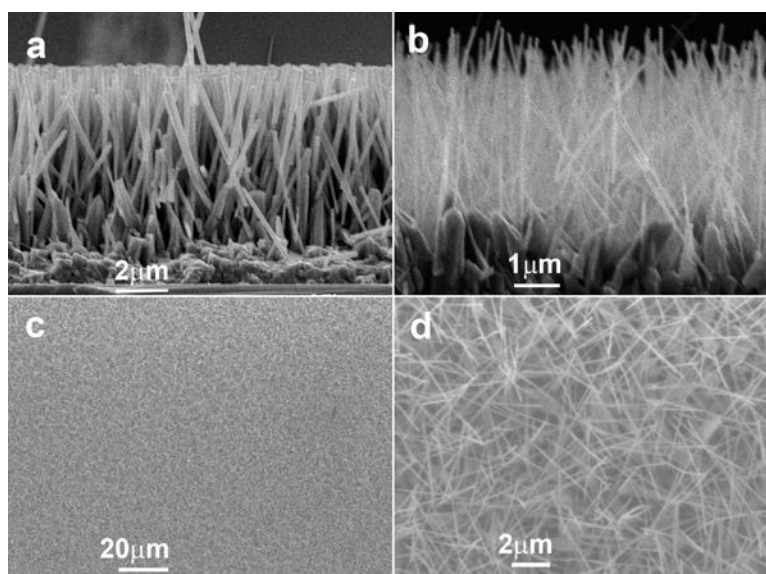


Fig.3.25. Imagini SEM a secțiunii transversale a masivelor de nanofire de ZnO în conformitate cu poziția în zona de depunere: (a) la intrarea zonei de creștere (raportul O/Zn este mai mare), (b) la ieșirea zonei de creștere (raportul O/Zn este mai mic). Următoarele sunt imagini SEM de sus: (c) ale nanofirelor de ZnO crescute pe ZnO/Si plasat la ieșirea zonei de creștere; (d) imagine mărită a nanofirelor de ZnO.

După cum sugerează datele microscopiei electronice (Figurile 3.25(a) și 3.25(b)), materialul ZnO crescut este un ansamblu de nanofire/nanotije verticale de lungimi diferite (lungimea variază între 1 și 20 μm , în funcție de poziția substratului de siliciu în reactor), cu diametrul mediu al nanofirelor individuale de circa 0,05 – 0,25 μm . În creșterea nanofirelor/nanotijelor de ZnO au fost observate următoarele particularități: 1) creșterea nanofirelor/nanotijelor verticale a început la un anumit raport critic R_c dintre vaporii de oxigen/zinc; pentru $R < R_c$, s-a observat creșterea nanofirelor/nanotijelor orientate aleatoriu, 2) la o diferență de temperatură mai mare dintre zona de evaporare și cea de depunere, circa 80 $^{\circ}\text{C}$, se observă o tranziție morfologică de la forma de nanotijă la cea de nanopanglică (nu este arătată).

Figura 3.25 demonstrează prima particularitate: Figura 3.25(a) prezintă nanocristale de ZnO crescute la intrarea zonei de creștere, iar Figura 3.25(b) arată nanocristale de ZnO crescute la ieșirea zonei de creștere. S-a determinat că forma și dimensiunea nanofirelor/nanotijelor de ZnO depind de poziția substratului în zona de creștere. Aceasta se explică prin consumul rapid al oxigenului în zona de reacție.

Figura 3.26 arată spectrele de fotoluminescență a nanofirelor de ZnO cu diametrul de 100 nm și 200 nm prin curbele 1 și 2, respectiv. Oxidul de zinc tipic prezintă o emisie ultravioletă (UV) (situată la circa 380 nm la temperatura camerei) datorită emisiei de la marginea benzii interzise [12, 221]. Spectrul emisiei de la marginea benzii interzise la temperaturi joase este dominat de luminescența excitonică, în timp ce emisia legată de recombinarea perechilor donor-acceptor (DA) este cu aproximativ două ordine de mărime mai puțin intensă (Figura 3.26). Originea benzii de luminescență DA a fost investigată anterior în detaliu [125].

Emisia vizibilă este o combinație de benzi PL roșie și verde. De obicei, luminescența roșie și verde este atribuită diferitor defecte structurale ca vacanțe de oxigen (V_O), vacanțe de zinc (V_{Zn}) sau unui defect complex ce implică zinc interstițial (Zn_i) și oxigen interstițial (O_i) [12, 221, 222]. Intensitatea mică a emisiei vizibile în comparație cu cea de la marginea benzii interzise este un indiciu al unei concentrații mici de defecte.

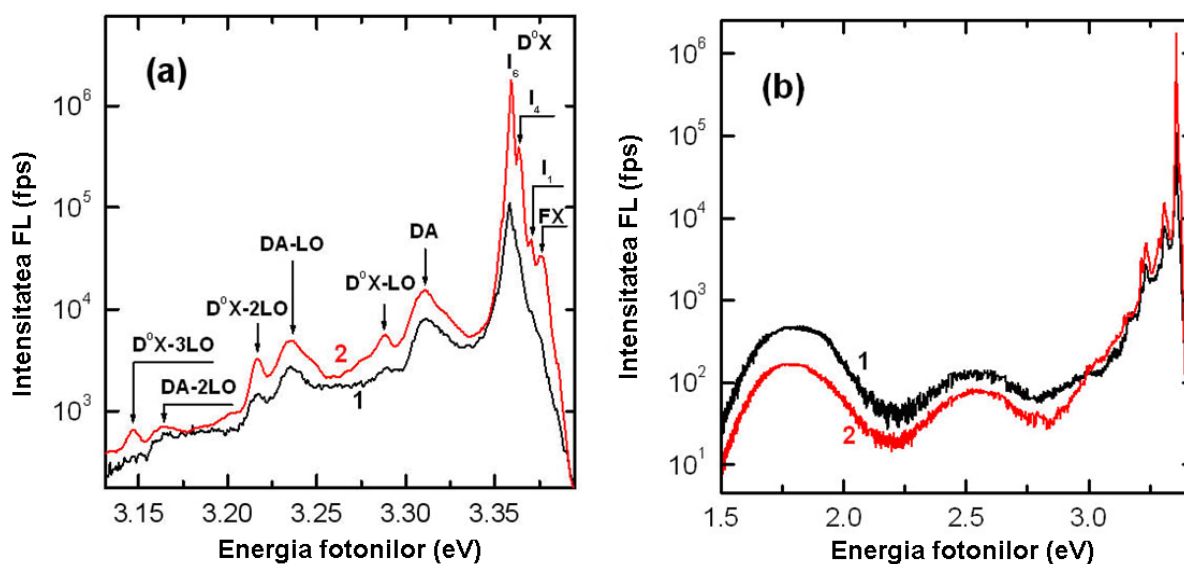


Fig.3.26. (a) Spectrele de emisie măsurat la temperatura de 10 K în regiunea UV ale nanofirelor de ZnO crescute prin CVD. (b) Spectrele FL în regiunea UV-Vis. Curba 1 corespunde firelor cu diametrul de 100 nm, iar curba 2 este pentru firele cu diametrul de 200 nm.

În intensitatea PL (Figura 3.26) se observă variații, cu toate că ambele probe au fost sintetizate în același proces. Diferențele din spectre pot fi explicate prin condițiile de creștere

diferite. Nanofirele de ZnO crescute mai aproape de intrarea cuptorului în formă de tub au o concentrație de defecte mai mică din cauza raportului O/Zn și temperaturii de creștere mai mari, adică posedă o cristalinitate mai mare. Din analiza Figurii 3.26(b) se poate deduce că intensitatea luminescenței verzi (roșii) este de 2 (3) ori mai mare în nanofirele cu diametrul de 100 nm în comparație cu NW (nanofirele) cu diametrul de 200 nm, în timp ce intensitatea luminescenței de la marginea benzii interzise este mai joasă cu un ordin de mărime. Aceasta înseamnă că concentrația defectelor structurale descrește la creșterea diametrului nanofirului.

În afară de analiza emisiei vizibile, creșterea calității nanofirelor la creșterea diametrului este sugerată și de observațiile următoare: (i) creșterea intensității integrale FL la creșterea diametrului; (ii) intensitatea luminescenței excitonilor legați de donorii neutri față de luminescența DA crește și ea; (iii) diferite linii asociate cu donori diferiți se disting mai bine, spectrul fiind dominat de liniile I_1 , I_4 și I_6 [119] ale excitonilor D^0X legați de donorii neutri; (iv) emisia legată de recombinarea excitonilor liberi FX devine clară în spectrul FL.

Celelalte benzi FL observate în spectre sunt asociate cu replicile fononice ale liniilor FL de recombinare a excitonilor D^0X și a perechilor donor–acceptor. Originea sugerată a benzilor PL este coroborată de analiza dependenței de temperatură a spectrelor PL (Figura 3.27).

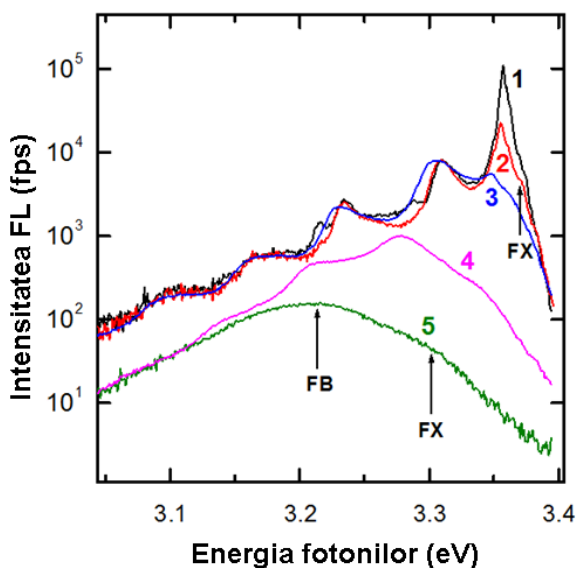


Fig.3.27. Spectrele FL ale nanofirelor de ZnO cu diametrul de 100 nm măsurate la diferite temperaturi: 1 – 20 K; 2 – 50 K; 3 – 100 K; 4 – 200 K; 5 – 300 K.

Odată cu creșterea temperaturii, fotoluminescența legată de excitonii D^0X și replicile ei fononice se sting repede. Viteza de descreștere a FL asociată cu recombinarea excitonilor liberi este mai mică decât cea pentru tranzițiile D^0X . Aceasta se datorează energiei de legătură mai mari a excitonilor liberi. De aceea, banda FX este observabilă chiar și până la temperatura

camerei ca un umăr în partea energiilor înalte a spectrului FL. Poziția benzii FX se deplasează de la 3,376 eV la 20 K până la 3,30 eV la temperatura camerei în conformitate cu dependența de temperatură a energiei excitonului A. În timp ce banda FL aflată la 3,21 eV la temperatura camerei este atribuită aici unei tranziții FB a electronilor din banda de conducție către un nivel localizat în banda interzisă. Anterior s-a sugerat că o bandă FL similară ar putea fi legată de tranzițiile perechilor donor–acceptor (DAP) [220]. Totuși, această emisie este mai probabil legată de recombinarea electronilor liberi cu goluri legate de un acceptor, datorită ionizării induse de temperatură a impurităților donoare implicate în tranzițiile DAP la temperaturi joase. Diferența de energie a fotonilor pentru benzile FB și FX este aproximativ 90 meV. Adăugând energia de legătură a excitonilor liberi (60 meV) la această valoare, se poate estima energia de activare a defectelor responsabile de banda FL FB ca fiind de ordinul a 150 meV.

Studiul împrăștierii Raman demonstrează și proprietățile de cristalinitate înaltă ale nanofirelor obținute. Spectrul Raman măsurat în lumină nepolarizată în geometria de cvasi-retroîmprăștiere în regiunea fononilor optici transversali (TO) în afara planului suprafeței probei, adică în direcția z, este ilustrat în Figura 3.28(a). În afară de modurile $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$ și $E_2(\text{high})$, în spectru se observă un maxim la 331 cm^{-1} care este atribuit proceselor Raman de ordinul doi ce implică fononii acustici [205]. Maximul ce corespunde modului $E_2(\text{high})$ are o lățime a liniei de circa 6 cm^{-1} care este comparabilă cu valorile corespunzătoare cristalelor masive de ZnO de calitate înaltă [205]. Poziția maximului $E_2(\text{high})$ corespunde fononului unui cristal masiv de ZnO [206] indicând o stare lipsită de tensiuni a nanofirului. Spectrele Raman măsurate în lumină polarizată în planul probei, adică de la muchia probei (în direcția x), sunt arătate în Figura 3.28(b).

Se poate vedea că în polarizarea (z,y) pentru care $E_1(\text{TO})$ este permisă iar $A_1(\text{TO})$ este interzisă, intensitatea fononului $E_1(\text{TO})$ este mai mare de trei ori în comparație cu fononul $A_1(\text{TO})$. Raportul este invers pentru polarizarea (z,z), pentru care $A_1(\text{TO})$ este permisă iar $E_1(\text{TO})$ este interzisă. Deci, studiul RS demonstrează calitatea cristalină înaltă a nanofirelor și orientarea lor predominant perpendiculară suprafeței substratului.

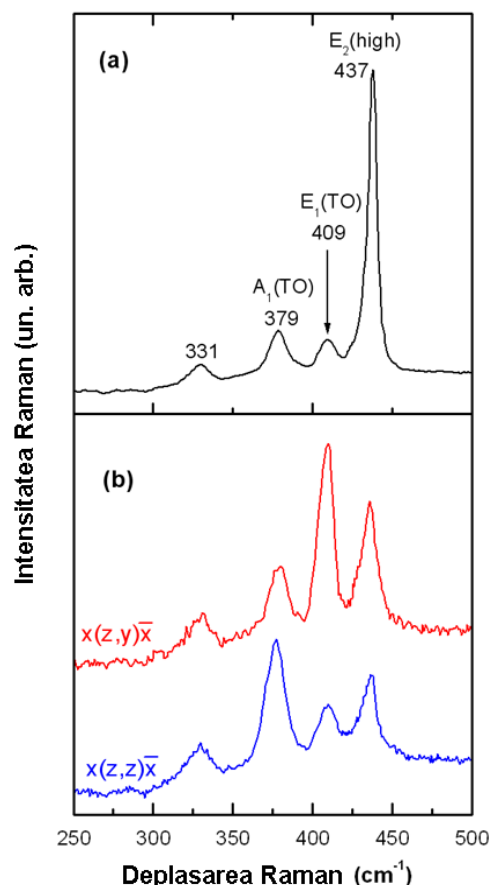


Fig.3.28. Spectrul micro-Raman al nanofirelor de ZnO la temperatura camerei: (a) spectrul Raman în lumină nepolarizată măsurat în geometria de cvasi-retroîmprăștiere în regiunea fononilor TO, (b) spectrele Raman în lumină polarizată măsurate cu geometria în plan, adică de la muchia probei (în direcția x).

3.4. Depunerea electrochimică a straturilor nanostructurate de ZnO

Morfologia straturilor de ZnO obținute prin depunere electrochimică pe suporturi de Zn cu precursori de $Zn(NO_3)_2$ și H_2O_2 după cum este descris în Capitolul 2 este arătată în Figura 3.29. În rezultatul concreșterii nanostructurilor de ZnO ilustrate în Figura 3.29(a) se formează straturi cvasi-continue (Fig. 3.29(b)). Formarea straturilor cvasi-continue de ZnO are loc în condițiile unor nivele necesare de suprasaturare cu precursori și unor viteze necesare de reîmprospătare a lor, care conduc la apariția unor concentrații mari de nanostructuri și concreșterea lor.

Straturile sunt continue pe unele porțiuni și discontinue pe altele (formând nanostructuri) din cauza neomogenității suprafețelor substraturilor de Zn utilizate (care sunt doar șlefuite, nu și

poleite). La utilizarea unor suprafețe mai netede – poleite sau cu o calitate echivalentă, morfologia straturilor de ZnO ar trebui să devină omogenă și continuă.

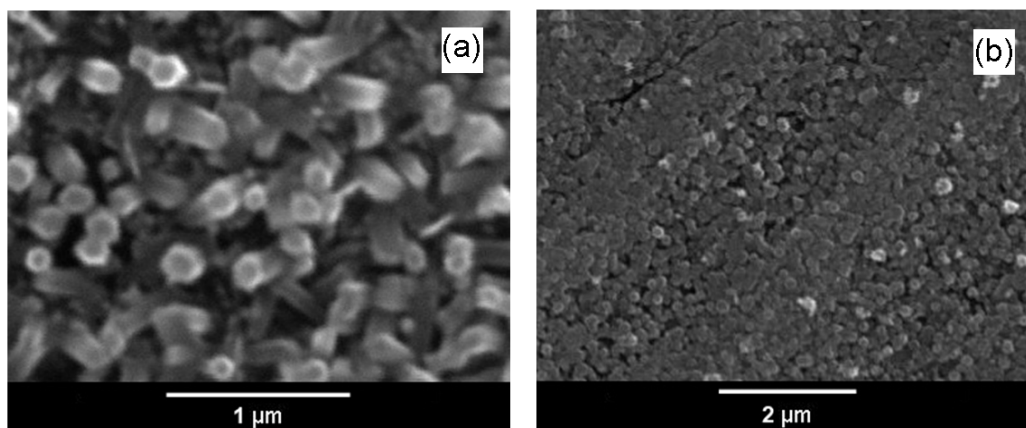


Fig.3.29. Imagine SEM a straturilor de ZnO obținute prin depunere electrochimică cu precursorii de $Zn(NO_3)_2$ și H_2O_2 la aplicarea unei tensiuni de 1,7 V.

Gradul de încorporare în rețeaua ZnO a impurității de Al prin dopare din nitrat de aluminiu a fost monitorizată prin studiul spectrelor de luminescență. Figura 3.30 prezintă spectrele de luminescență ale straturilor de ZnO nedopate (curba 1) și dopate cu Al din soluții cu diferită concentrație a nitraturii de aluminiu (în creștere de la 2 la 3).

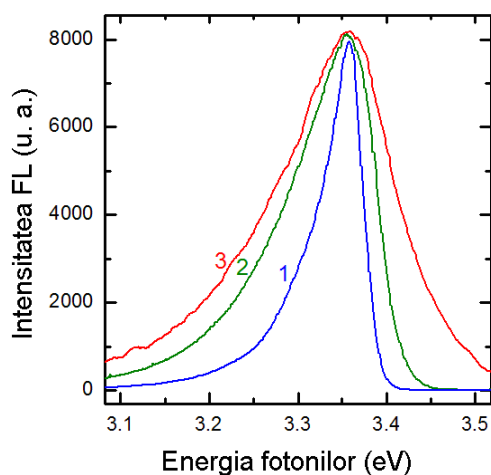


Fig.3.30. Spectrele de luminescență ale straturilor de ZnO nedopate (1) și dopate cu concentrații în creștere de Al (2,3) măsurate la temperatura de 10 K.

Spectrul de luminescență al straturilor nedopate de ZnO reprezintă o bandă asimetrică cu maximul la 3,360 eV. Cu creșterea concentrației de aluminiu în soluție banda de luminescență se lărgeste considerabil. Această formă a benzii de luminescență se explică prin modelul Morgan [227], aplicat la semiconductorii puternic dopați. Conform modelului Morgan, lărgimea benzii de luminescență depinde de concentrația purtătorilor de sarcină și se explică prin lărgirea

„cozilor” densității stărilor energetice la marginea benzii de conducție și a benzii de valență provocată de fluctuațiile de potențial, care au loc la o concentrație înaltă a defectelor și a impurităților.

Dacă în cristal sunt prezente câteva tipuri de impurități sau defecte cu sarcina Z și concentrația medie N_Z cu o distribuție aleatorie în cristal, atunci distribuția probabilității poate fi aproximată cu funcția Gauss cu valoare medie a dispersiei

$$\sigma^2 = \left\langle (E - \bar{E})^2 \right\rangle_{av} = 1,07 \cdot \frac{2\pi e^4}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \cdot \lambda \cdot \sum_Z N_Z \cdot Z^2 \cdot \exp\left(-\frac{2R_Z}{\lambda}\right) \quad (3.1)$$

în care parametrul R_Z este determinat din expresia

$$\frac{e^2 \cdot Z}{(4\pi\epsilon\epsilon_0) \cdot R_Z} \cdot \exp\left(-\frac{R_Z}{\lambda}\right) = 2,3\sigma \quad (3.2)$$

Lungimea de ecranare λ pentru semiconductorii de tip n , în aproximarea Thomas–Fermi, se prezintă ca

$$\lambda_{TF} = \left[\frac{3e^2}{\epsilon\epsilon_0 h^2} \cdot m_n^* \cdot \left(\frac{1}{3\pi^2}\right)^{2/3} \cdot n^{1/3} \right]^{-1/2} = 2,57 \times 10^{-4} \cdot n^{-1/6} \text{ (în cm)} \quad (3.3)$$

Ținând cont de aceasta, pentru un semiconductor cu concentrația donoilor N_D și a acceptoilor N_A și cu un grad de compensare $c = (N_D + N_A)/(N_D - N_A)$, dispersia distribuției fluctuațiilor de potențial poate fi exprimată ca

$$\sigma_i^2 = 1,138 \times 10^{-13} \text{ meV}^2 \text{ cm}^{5/2} \cdot c \cdot n^{5/6} \cdot \exp\left(-8,14 \times 10^4 \cdot \sqrt{\frac{2}{c+1}} \cdot n^{-1/4}\right) \quad (3.4)$$

Această lărgime a distribuției fluctuațiilor de potențial, de rând cu lărgimea determinată de fluctuațiile termice și statice, care constituie circa 20 meV, determină lărgimea benzii de fotoluminescență

$$FWHM = \left[(20 \text{ meV})^2 + (2^{3/2} \ln 2 \cdot \sigma_i)^2 \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

Dependența lărgimii benzii FL de concentrația purtătorilor liberi conform acestui model este arătată prin curba solidă în Figura 3.31.

Lărgimea benzii de luminescență crește de la 54 meV în materialul nedopat până la 155 meV în straturile puternic dopate cu Al. În corespundere cu curba din Figura 3.31 putem determina că concentrația electronilor crește de la $3,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ în materialul nedopat până la $2,7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ în materialul puternic dopat cu Al.

La creșterea pe substraturi de Si (111) s-a observat o modificare a morfologiei straturilor obținute cu scăderea calității straturilor. Această modificare se datorează schimbării cineticii de

creștere a structurilor indusă de rezistivitatea electrică mult mai înaltă a substratului de Si comparativ cu cea a substratului de Zn.

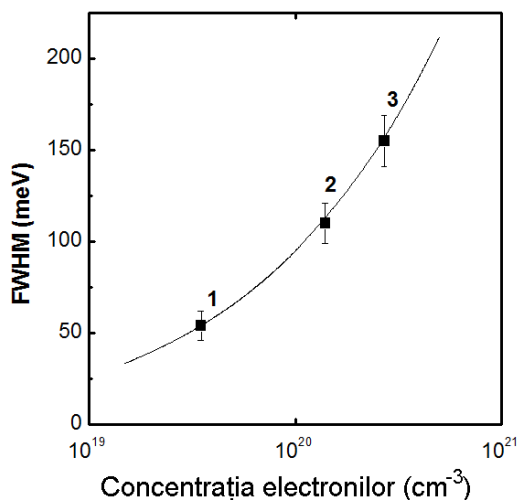


Fig.3.31. Dependența lărgimii benzii de luminescență de concentrația electronilor în ZnO conform modelului Morgan.

Spectrele de luminescență ale probelor dopate cu Bi din sulfat de bismut măsurate la diferite temperaturi în diapazonul de la 10 K până la 300 K sunt prezentate în Figura 3.32. La temperatura 10 K spectrul este totalmente dominat de o bandă de luminescență cu maximul la 3,349 eV. Cu creșterea temperaturii această bandă se stinge foarte repede, așa că la temperatura camerei luminescența reprezintă o bandă cu maximul la 3,30 eV, care corespunde recombinării excitonilor liberi.

Figura 3.33 compară spectrele de luminescență ale straturilor de ZnO nedopate (curba 1) cu cele dopate cu bismut (curba 2). Spectrul de luminescență al probelor nedopate este dominat de o bandă FL situată la 3,360 eV, asociată cu recombinarea excitonilor legați de donori neutri [119], ceea ce demonstrează că materialul nedopat este de tip *n*. Spre deosebire de acesta, după cum s-a menționat mai sus, spectrul de luminescență al materialului dopat cu Bi măsurat la temperatura 10 K este dominat de o bandă FL cu maximul la 3,349 eV.

Conform studiilor anterioare [12], benzile PL din această regiune a spectrului sunt asociate cu recombinarea excitonilor legați pe acceptori neutri. Această observație sugerează schimbarea tipului de conductibilitate din *n*-tip în *p*-tip în rezultatul dopării cu bismut. Această observație este confirmată și de măsurătorile tipului de conductibilitate efectuate prin metoda termo-sondei.

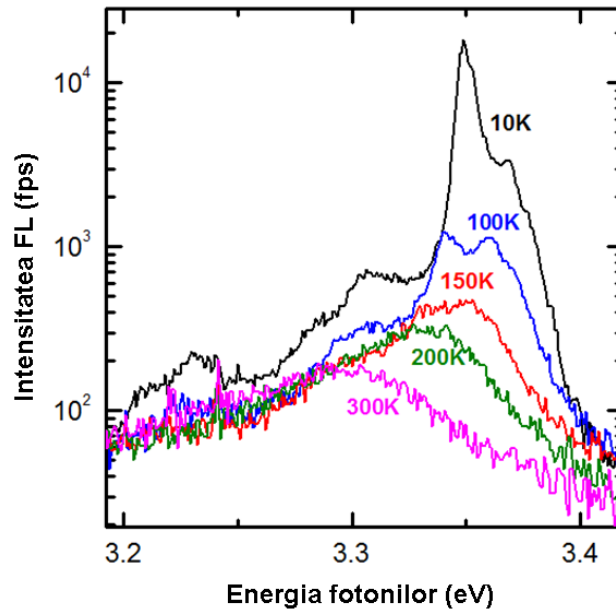


Fig.3.32. Spectrele de luminescență ale probelor de ZnO dopate cu Bi măsurate la diferite temperaturi.

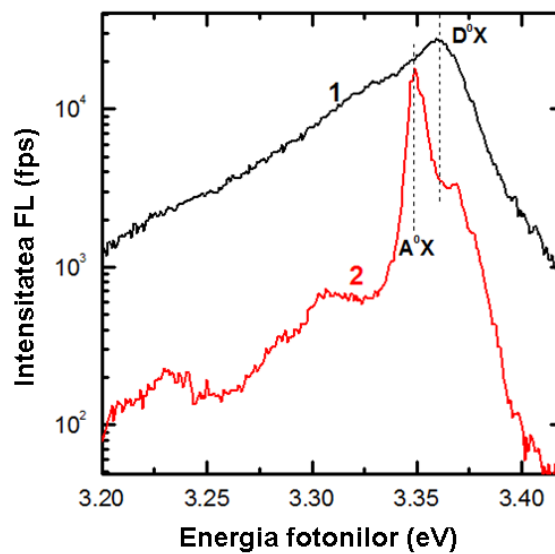


Fig.3.33. Spectrele de luminescență măsurate la temperatura 10 K ale unei probe de ZnO nedopate (1) și a probei dopate cu Bi (2).

Calitatea optică a materialului depus prin metoda electrochimică, precum și morfologia, depinde de condițiile electrochimice de depunere, după cum reiese din analiza spectrelor de luminescență. În Figura 3.34 sunt prezentate imaginile SEM ale straturilor de ZnO depuse cu precursori de $Zn(NO_3)_2$ și H_2O_2 prin aplicarea unui potențial de 1,7 V, 1,8 V și 1,9 V .

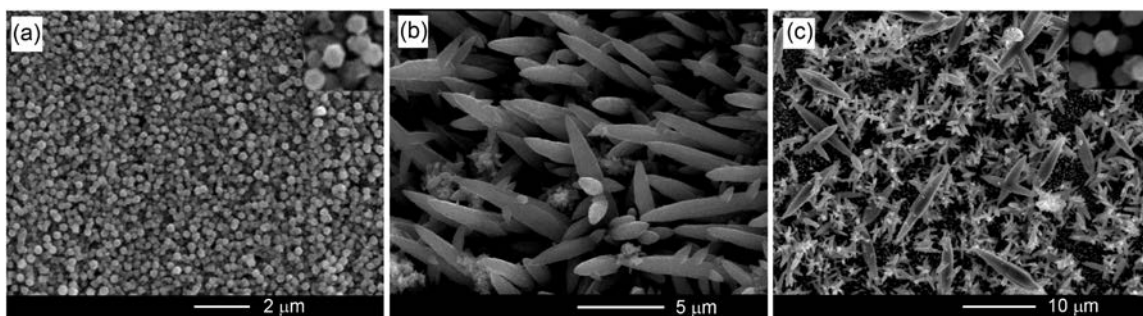


Fig.3.34. Imaginile SEM ale straturilor de ZnO depuse prin aplicarea unui potențial de 1,7 V (a), 1,8 V (b) și 1,9 V (c). Insertul din (a) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$; Insertul din (c) $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

În Figura 3.35 sunt prezentate spectrele de luminescență ale straturilor de ZnO depuse prin aplicarea unui potențial de 1,7 V și 1,8 V.

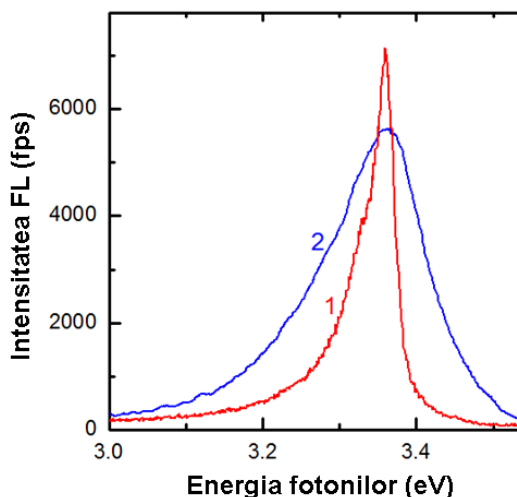


Fig.3.35. Spectrele de luminescență ale straturilor de ZnO depuse prin aplicarea unui potențial de 1,7 V (curba 1) și 1,8 V (curba 2).

După cum se vede, în ambele cazuri spectrul de luminescență reprezintă o bandă de emisie asimetrică cu maximul la 3,36 eV. Însă, banda de luminescență este mai îngustă în cazul materialului depus la 1,7 V decât în cazul depunerii cu aplicarea unui potențial de 1,8 V. Totodată, intensitatea luminescenței este mai mare în materialul depus la 1,7 V. Conform datelor bibliografice, o bandă de luminescență de această formă, cu maximul situat aproximativ la energia fotonilor de 3,36 eV, este caracteristică pentru oxidul de zinc cu o concentrație mare a purtătorilor de sarcină, adică pentru materialul puternic dopat, sau pentru materialul cu o concentrație mare a defectelor intrinsece. Analiza spectrelor de luminescență sugerează că calitatea materialului depus la 1,7 eV este mai bună decât calitatea materialului depus prin aplicarea potențialului de 1,8 eV. Această observație este coerentă cu analiza morfologiei

probelor. După cum se vede din imaginile SEM, proba depusă la 1,7 V este formată din nanocristalite sub formă de prisme cu secțiunea hexagonală și cu axa îndreptată preponderent perpendicular pe suprafața suportului. Această formă a cristalitelor demonstrează structura lor monocristalină de tip wurtzit. Straturile depuse cu aplicarea potențialului de 1,8 V nu dau dovadă de o structură regulată, morfologia lor fiind o indicație a unei structuri preponderent amorfă, sau cu o concentrație mare a defectelor.

Structurile depuse cu aplicarea unui potențial de 1,9 V au o morfologie mai complexă fiind formate din câteva straturi. Stratul de la interfața cu suportul este format din nanocristalite similare celor obținute la aplicarea potențialului de 1,7 V. Apoi urmează un strat de nanostructuri cu dimensiuni între 1 și 2 μm . Al treilea strat constă din microstructuri cu morfologia similară celor obținute la aplicarea potențialului de 1,8 V dar cu dimensiuni mai mari (până la 10 μm). Spectrul de luminescență al probelor obținute la 1,9 V (Figura 3.36) reprezintă o superpoziție a emisiei de la toate trei straturi. Vârful îngust al spectrului cu maximul la 3,36 eV vine de la stratul de jos cu o structură cristalină mai bună, iar banda largă de la baza spectrului provine de la următoarele straturi cu o structură cvasi-amorfă.

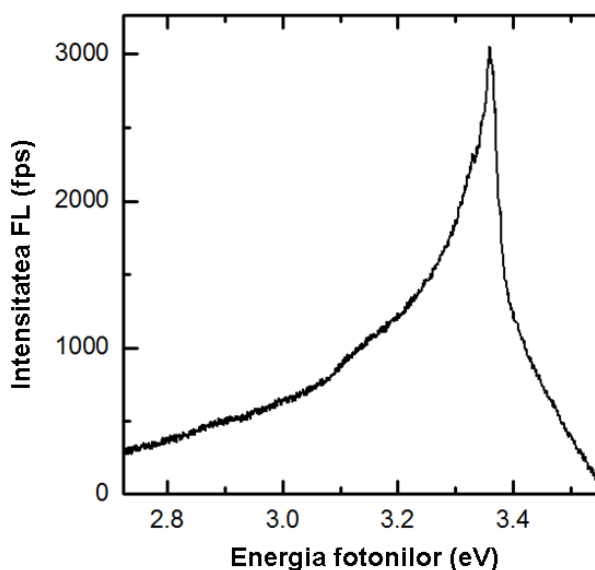


Fig.3.36. Spectrul de luminescență al probelor obținute la 1,9 V.

Calitatea straturilor depuse prin metoda electrochimică poate fi considerabil îmbunătățită prin tratament termic independent de potențialul aplicat la depunere, după cum este ilustrat în Figura 3.37 pentru o probă obținută prin depunerea electrochimică cu aplicarea potențialului de 1,8 V.

Spectrul de luminescență al probelor supuse tratamentului termic constă dintr-o bandă de luminescență asociată cu recombinarea excitonilor legați pe donorii neutri (D^0X) și o bandă de emisie cauzată de recombinarea perechilor donor–acceptor (DA) cu trei replici fononice.

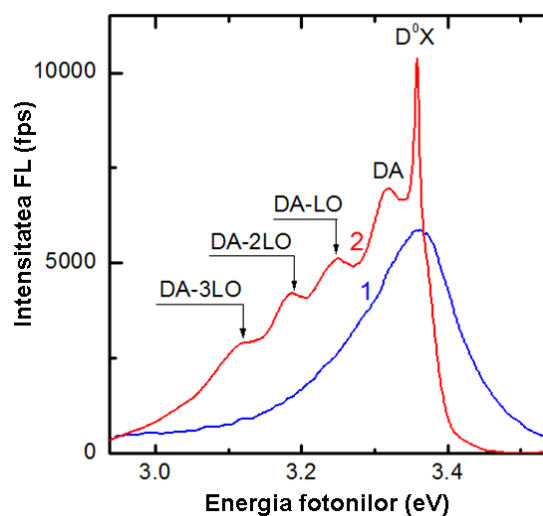


Figura 3.37. Spectrul de luminescență al unei probe obținute prin depunere electrochimică cu aplicarea potențialului de 1,8 V fără tratament termic (curba 1) și după tratament termic (curba 2). Spectrele au fost măsurate la temperatura 10 K.

Masive de nanotije de ZnO au fost obținute și prin depunere electrochimică prin metoda a doua în prezența ionilor de zinc și a oxigenului dizolvat (Figura 3.38(a)), precum și prin depunere din băi chimice (CBD) (Figura 3.38(b)), nanotijele având diametrul de 140 nm și 200 nm, respectiv.

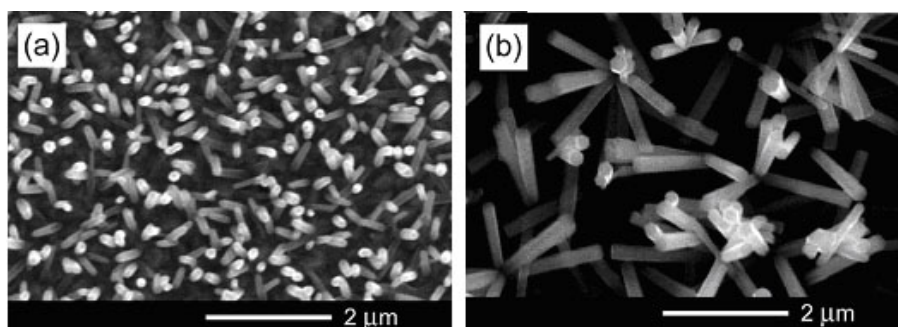


Fig.3.38. Imagini SEM de sus luate de la nanotijele de ZnO crescute prin metoda de electrodepunere (a) și CBD (b).

În ceea ce privește probele obținute prin metoda de electrodepunere și prin metoda CBD ar trebui menționat că calitatea lor optică este mai joasă în comparație cu probele obținute prin metoda MOCVD. Probele obținute prin metoda de electrodepunere și prin metoda CBD manifestă proprietăți luminescente similare. Intensitatea luminescenței la temperatură joasă în

aceste probe (Figura 3.39(b)) este cu trei ordine de mărime mai joasă în comparație cu probele obținute prin metoda MOCVD (Figura 3.39(a)) și intensitatea PL scade doar de 5 ori la creșterea temperaturii până la 300 K în comparație cu descreșterea cu trei ordine de mărime a intensității PL la aceeași creștere de temperatură în probele obținute prin metoda MOCVD. Această observație indică natura diferită a tranzițiilor electronice responsabile de luminescența de la marginea benzii interzise în probele obținute prin metoda MOCVD și cele obținute prin electrodepunere sau CBD. O trăsătură caracteristică a benzii PL de la marginea benzii interzise în probele preparate prin electrodepunere și CBD este lărgirea înspre partea Stokes a emisiei. După cum s-a menționat mai sus, lărgirea benzii FL implicate poate fi explicată prin concentrația înaltă a defectelor intrinsece, care provoacă fluctuații de potențial și lărgirea „cozilor” densității stărilor energetice la marginea benzii de conducție.

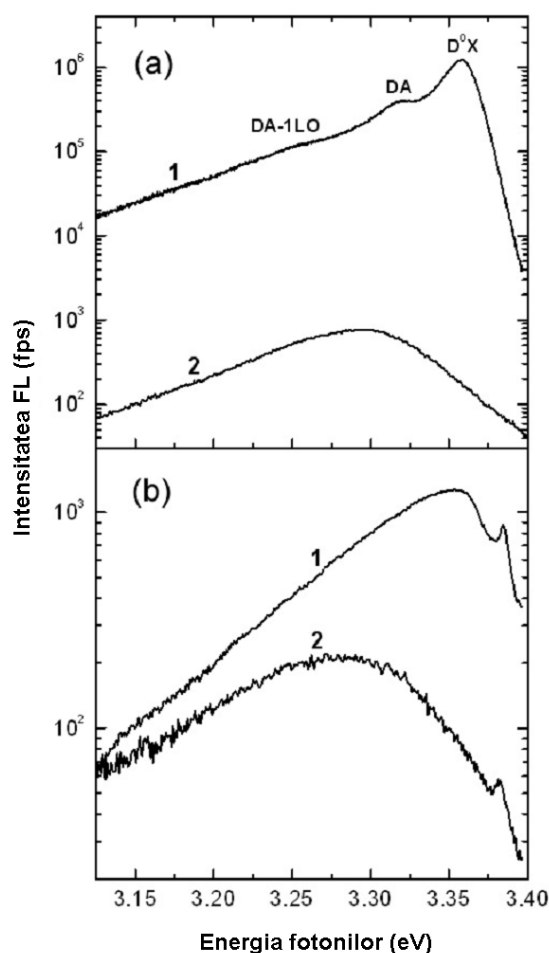


Fig. 3.39. Spectrele FL ale unui strat masiv de ZnO crescut prin metoda MOCVD (a) și ale nanotijelor de ZnO crescute prin electrodepunere (b) măsurate la temperaturile de 10 K (curba 1) și 300 K (curba 2).

3.5. Medii pentru lasere aleatoare din ZnO obținute în baza cristalelelor de ZnSe și ZnTe

După cum a fost menționat în Capitolul precedent, chiar și calcinarea plachetelor monocristaline masive de ZnSe cu orientarea (111) rezultă în formarea unui material nanostructurat uniform, cu dimensiunea medie a granulelor între 100 și 200 nm, după cum se arată în Figura 3.40(a), care este potrivit pentru acțiunea laserului aleatoriu, în timp ce prepararea preliminară a templatelor de ZnSe cu porozitate variabilă prin corodare electrochimică (Figura 3.40(b)) va oferi mijloace suplimentare pentru dirijarea proprietăților de împrăștiere a luminii și capacității fononice a mediului [230].

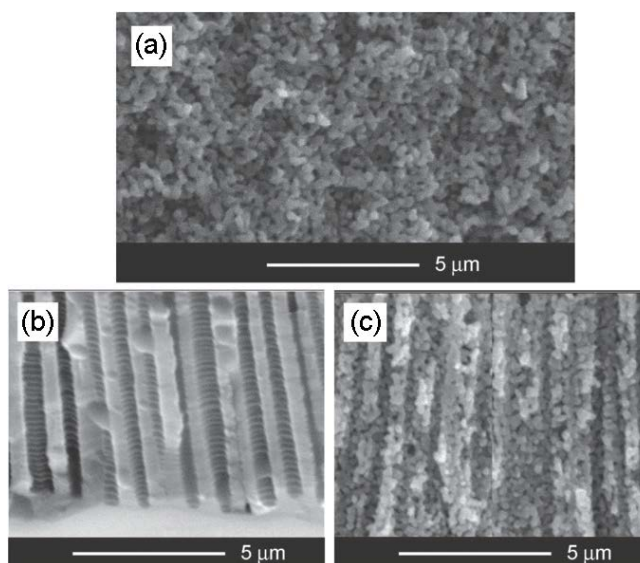


Fig. 3.40. Imagine SEM luată de la o probă nanostructurată de ZnO obținută prin calcinarea materialului ZnSe masiv (a), un templat de ZnSe obținut prin corodare electrochimică (b) și un templat nanostructurat de ZnO obținut prin calcinarea unui templat de ZnSe (c).

Caracterizarea XRD cu un difractometru cu raze X cu o radiație Cu K α demonstrează oxidarea treptată a plachetei de ZnSe și transformarea structurii blendă de zinc inițiale a ZnSe în structura wurtzit de ZnO. Figura 3.41 prezintă spectrele XRD ale materialului calcinat la 600 °C și 800 °C, în comparație cu spectrul XRD al monocristalului inițial de ZnSe. Atunci când cristalul de ZnSe este calcinat la 500 °C, ZnSe începe transformarea în ZnO, indicată de tabloul mixt de difracție al fazelor ZnSe și ZnO în spectrul XRD. Maximele de difracție ale ZnO (1 0 0), (0 0 2) și (1 0 1) se văd clar în spectrul XRD pentru proba calcinată la 600 °C. Spectrul XRD pentru probele calcinate la temperatura $T_C > 700$ °C este format doar din maximele de difracție ale ZnO, indicând că ZnSe se transformă pe deplin în ZnO poros cu o structură wurtzit hexagonală. Această transformare este confirmată și de analiza FL.

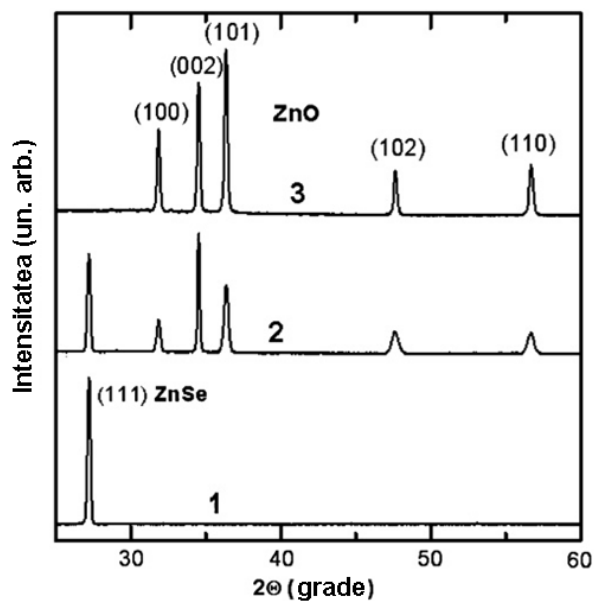


Fig.3.41. Difractograma XRD ale unei plachete de ZnSe (1) și a materialului obținut prin calcinarea acestei plachete la 600 °C (2) și 800 °C (3).

Figura 3.42 prezintă spectrele FL la temperatură joasă (10 K) ale unei plachete de ZnSe calcinate la temperaturi diferite de la 600 °C până la 800 °C. Spectrul PL al monocristalului inițial de ZnSe constă din două benzi situate la 2,79 eV și 2,73 eV, asociate cu recombinarea excitonilor și a perechilor donor–acceptor. Calcinarea la 600°C duce la apariția unor benzi PL legate de cristalitele de ZnO. Doar benzile FL ale componentei ZnO rămân în spectrul FL al probelor calcinate la 800 °C.

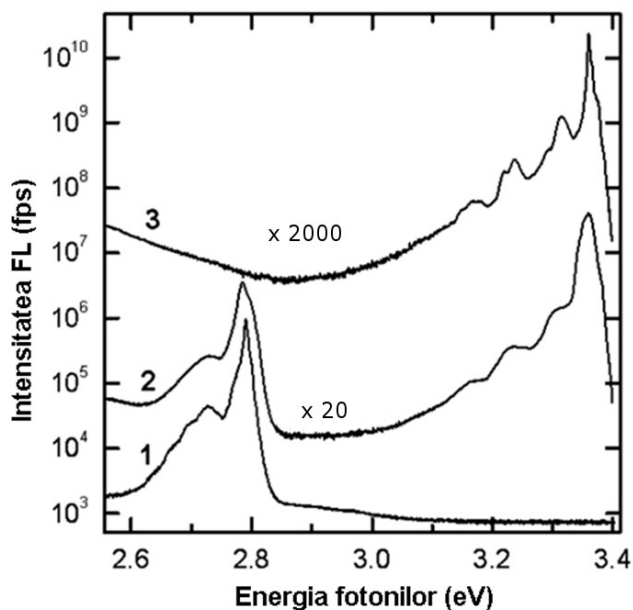


Fig.3.42. Spectrele FL la excitare continuă ale unei plachete de ZnSe (1) și a materialului obținut prin calcinarea acestei plachete la 600 °C (2) și 800 °C (3).

Calitatea optică înaltă a materialului ZnO produs este demonstrată prin compararea spectrului său FL cu spectrul unui monocristal de ZnO de calitate înaltă (Figura 3.43). În ambele probe spectrul FL este dominat de emisia legată de recombinarea excitonilor legați de donori D^0X și a celor liberi FX.

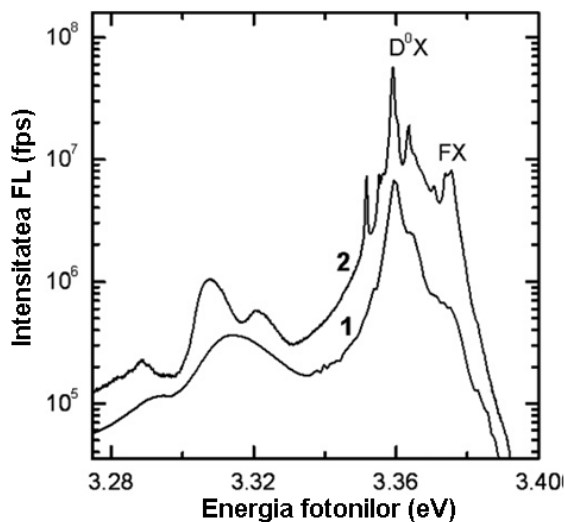


Fig.3.43. Spectrul FL al unui strat nanostructurat de ZnO obținut prin calcinarea materialului ZnSe masiv (1) în comparație cu spectrul FL al unui monocristal de ZnO de calitate înaltă (2).

Spectrele au fost măsurate la 10 K la excitare continuă.

După cum s-a menționat în Capitolul precedent, două tipuri de materiale nanostructurate au fost preparate în baza cristalelor de ZnTe. Un material nanocristalin de ZnO format din granule cu dimensiuni medii de 300 nm (Figura 3.44(a)) este produs în urma tratamentului termic al cristalelor de ZnTe, iar un alt material format din nanofire de ZnO (Figura 4.44(b)) este obținut în urma tratamentului termic al nanofirelor de ZnTe produse preliminar prin decapare electrochimică a cristalelor de ZnTe [231].

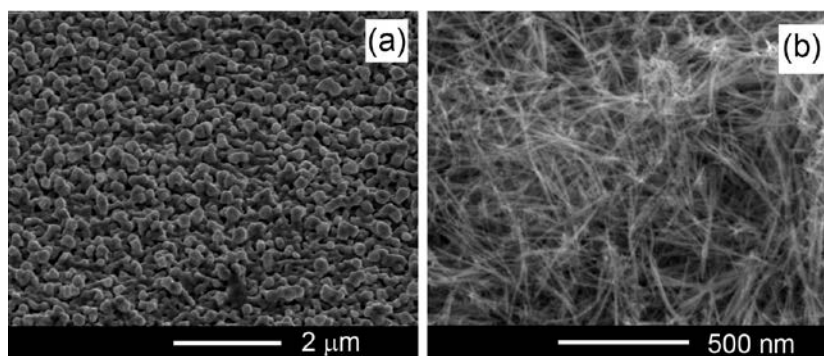


Fig. 3.44. Morfologia mediului nanocristalin de ZnO obținut prin tratare termică dintr-un cristal masiv (a) și din nanofire (b) de ZnTe.

Figura 3.45(a) demonstrează că materialul ZnTe se transformă în ZnO de calitate înaltă prin calcinarea la 800 °C. Proba de ZnTe nemodificată prezintă un maxim de emisie de la marginea benzii interzise situat la 2,377 eV, care este asociat cu recombinarea excitonilor legați, urmat de două benzi asociate cu nivele energetice mai adânci ale unor defecte situate la 2,340 eV și 2,314 eV, care sunt atribuite recombinării perechilor donor–acceptor (DA1) și replicilor LO fononice ale lor. În afara emisiilor de la marginea benzii interzise, la energii mai joase ale fotonilor se observă o bandă FL largă și structurată legată de nivelele adânci. Această bandă corespunde tranzițiilor electronice, care implică o altă pereche donor–acceptor DA2 [182], cu linia tranzițiilor fără participarea fononilor situată la 2,245 eV și o serie de replici fononice. S-a presupus că excitonii observați în aceste probe sunt legați de acceptorul de Na, deoarece acesta este o impuritate acceptoare majoră în probe [182]. S-a presupus de asemenea că impuritatea de Na este implicată în calitate de acceptor în cele două tranziții DAP observate, împreună cu doi donori cu diferite energii de activare [182]. Donorul cu un nivel energetic mai puțin adânc este implicat în tranziția DA1, pe când cel cu un nivel mai adânc este responsabil pentru tranziția DA2. Calitatea optică înaltă a materialului ZnO obținut după tratament termic este demonstrată de către spectrul FL, care este dominat de o bandă de emisie legată de recombinarea excitonilor legați de donori D^0X și o bandă asociată cu recombinarea perechilor donor–acceptor (DA).

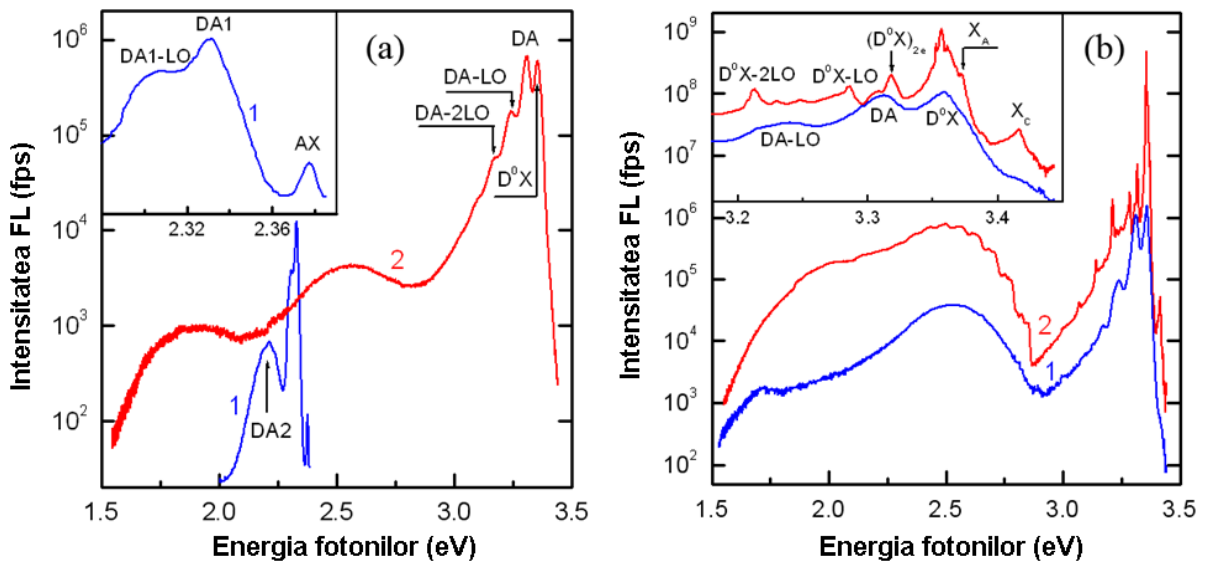


Fig.3.45. (a) Spectrul FL al materialului ZnTe masiv inițial (1) și al materialului ZnO nanostructurat (2) obținut din materialul inițial ZnTe prin tratament termic la 800 °C, insertul constituie prezentarea detaliată a emisie de la marginea benzii interzise a materialului ZnTe masiv. (b) O comparație a spectrului FL a nanofirelor de ZnO obținute din nanofire de ZnTe (1) cu spectrul FL al unui monocristal de ZnO de calitate înaltă (2), spectrele detaliată din regiunea de la marginea benzii interzise sunt inserate.

Caracterizarea FL și XRD cu un difractometru cu raze X cu radiație $\text{CuK}\alpha$ demonstrează că la creșterea temperaturii de calcinare are loc oxidarea treptată a cristalului de ZnTe și transformarea structurii blendei de zinc a materialului ZnTe în structura wurtzit a materialului ZnO (Figura 3.46). Calcinarea la 400 °C duce la apariția benzilor FL asociate cu cristalitele de ZnO. În spectrul FL a probelor calcinate la 700 °C rămân doar benzile FL ale componentei ZnO. Aceste observații sunt coroborate de analiza spectrelor XRD (Figura 3.46(b)). Cristalul de ZnTe calcinat la 500 °C arată un tablou de difracție mixt cu semnal provenit de la componentele de ZnTe și ZnO în spectrul XRD. Maximele de difracție ce corespund planelor (100), (002) și (101) ale ZnO se văd clar în spectrul XRD pentru proba calcinată la 600 °C. Tabloul XRD pentru probele calcinate la $T_c > 700$ °C constă doar din maximele de difracție ale ZnO, indicând că ZnTe se transformă complet în ZnO poros cu o structură hexagonală wurtzit.

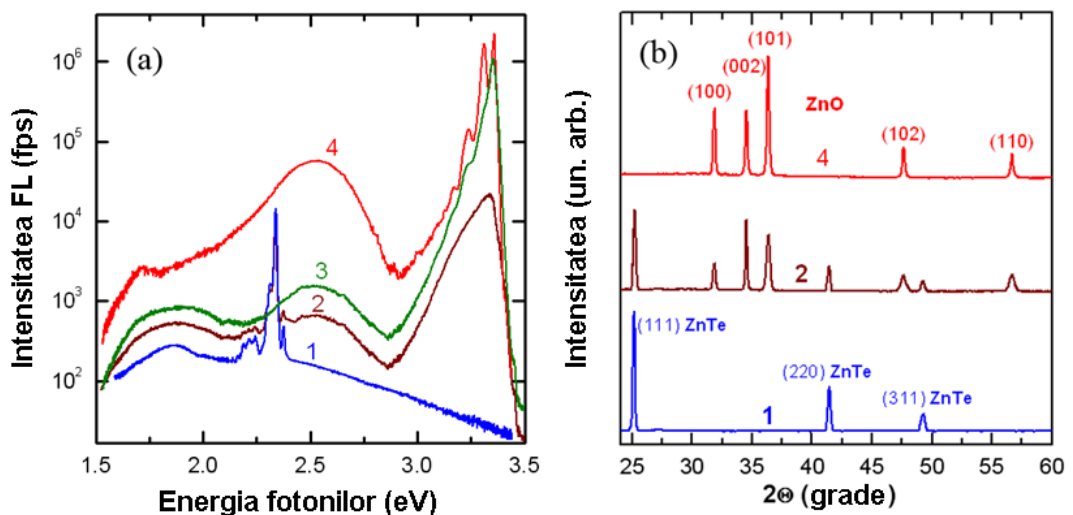


Fig.3.46. Spectrele FL la excitare continuă (a) și difractogramele XRD (b) ale materialului ZnTe masiv (1) și ale materialului obținut prin calcinarea cristalelor de ZnTe masiv la 500 °C (2) 700 °C (3) și 800 °C (4).

Transformări similare au loc și în nanofirele de ZnTe, dar temperatura transformării din ZnTe în ZnO este mai joasă în comparație cu materialul masiv. Nanofirele de ZnTe sunt transformate integral în ZnO după calcinarea la 500 °C. Calitatea optică înaltă a materialului ZnO obținut din nanofire de ZnTe este demonstrată de comparația spectrului FL cu spectrul unui monocristal de ZnO de calitate înaltă (Figura 3.45(b)). În ambele probe, spectrul FL este dominat de emisia legată de recombinarea excitonilor legați de donori D^0X . Singura diferență este că spectrul materialului obținut din nanofire de ZnTe conține o bandă FL legată de recombinarea perechilor donor–acceptor DA cu replici fononice, în timp ce în spectrul monocristalului de ZnO

se disting bine replicile fononice ale tranziției D^0X împreună cu replicile bielectronice ale tranziției D^0X , adică $(D^0X)_{2e}$, și benzile FL legate de recombinarea excitonilor liberi X_A și X_C .

3.6. Influența nanostructurării asupra rezistenței față de acțiunea radiației în straturi de ZnO

Figura 3.47 compară spectrele FL ale straturilor masive, nanotijelor și nanopunctelor de ZnO crescute prin metoda MOCVD și iradiate cu diferite doze de ioni de Xe^{23+} .

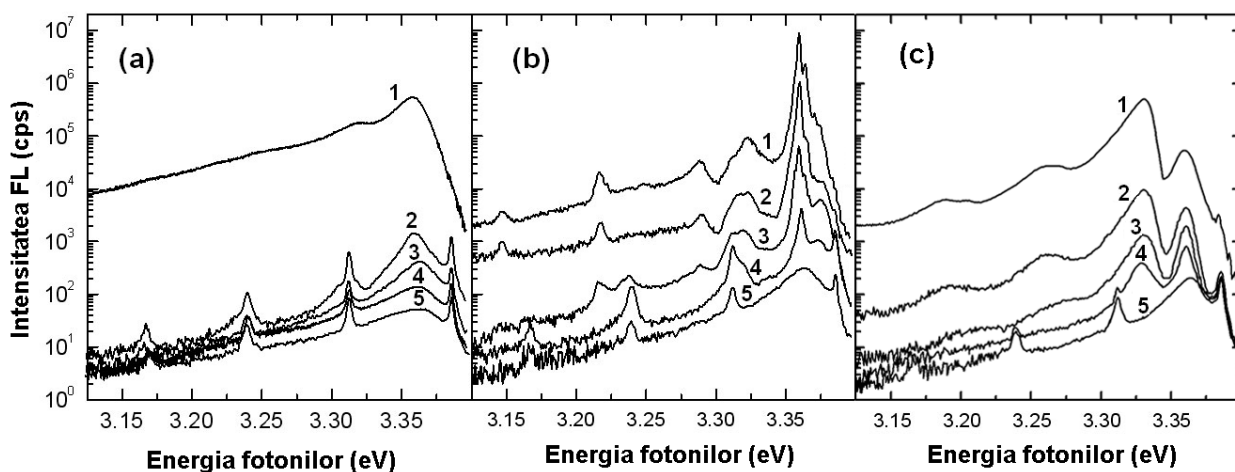


Fig.3.47. Spectrele PL la $T = 10$ K ale straturilor masive (a), nanotijelor (b) și nanopunctelor (c) de ZnO crescute prin MOCVD și iradiate cu ioni de Xe^{23+} cu o doză D , cm^{-2} : 1 — 3×10^{11} ; 2 — $1,3 \times 10^{12}$; 3 — 6×10^{12} ; 4 — 3×10^{13} ; și 5 — $1,5 \times 10^{14}$.

Intensitatea integrală FL a straturilor masive de ZnO descrește brusc de 500 ori la creșterea dozei de iradiere de la 3×10^{11} până la $1,3 \times 10^{12} cm^{-2}$ (Figura 3.47(a)). Această descreștere bruscă a intensității luminescenței excitonice este urmată de o descreștere treptată a intensității FL la creșterea ulterioară a dozei de iradiere, ceea ce sugerează schimbarea naturii tranzițiilor electronice responsabile de luminescență. Această ipoteză este susținută și de analiza formei spectrale a benzii FL la doze de iradiere peste $6 \times 10^{12} cm^{-2}$. O particularitate caracteristică a acestei benzi FL de la marginea benzii interzise este lărgirea spre partea Stokes a emisiei similar celei observate în probele crescute prin electrodepunere și CBD. De notat că peste banda FL sunt suprapuse liniile de împrăștiere Raman multifonică de rezonanță (LO_{RRS}). Lățimea benzii FL implicate crește la creșterea dozei de iradiere, după cum este ilustrat în Figura 3.48. Acest comportament este explicat prin creșterea concentrației defectelor în probă la creșterea dozei de iradiere.

După cum s-a menționat mai sus, conform modelului Morgan [227], creșterea concentrației defectelor are ca rezultat creșterea fluctuațiilor de potențial, ceea ce duce la creșterea lățimii benzii FL.

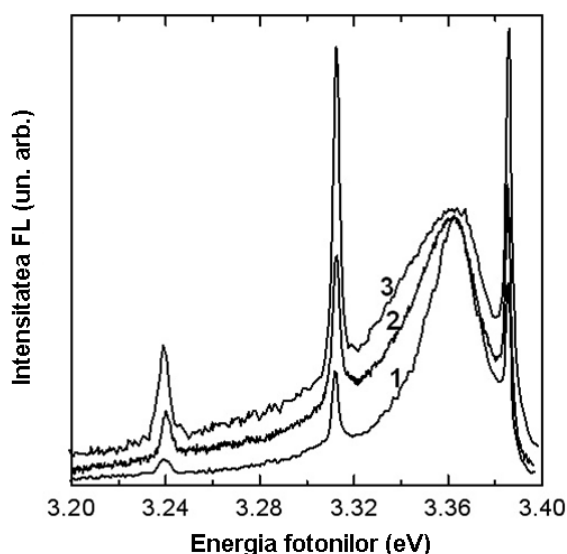


Fig. 3.48. Spectrele de emisie ale straturilor masive de ZnO crescute prin metoda MOCVD și iradiate cu ioni de Xe^{23+} la doza de $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (1); $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (2); și $1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (3). Spectrele au fost măsurate la temperatura $T = 10 \text{ K}$ și normalizate la intensitatea benzii FL cu o scară liniară a intensității.

Spre deosebire de straturile masive, intensitatea FL în nanotije și nanopunctele de ZnO prezintă o descreștere mai treptată la creșterea dozei de iradiere mai sus de $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (Figurile 3.47(b) și (c)).

Dependența intensității integrale FL ca funcție de doza de distrugeri definită ca $\Phi \cdot S_n$, unde Φ este fluxul de ioni iar S_n este pierderea de energie pe unitate de lungime pentru straturi, nanotije și nanopuncte de ZnO crescute prin metoda MOCVD, este prezentată în Figura 3.49. Valorile pentru S_n au fost calculate folosind codul SRIM2006. Pentru comparație este arătată și dependența intensității integrale FL integrale de doza de distrugeri pentru nanotije de ZnO crescute prin electrodepunere [233]). De notat că această dependență pentru nanotije de ZnO crescute prin metoda CBD (care nu este arătată aici) este similară celei pentru probele crescute prin electrodepunere.

Din Figura 3.49 se poate vedea că descreșterea intensității luminescenței indusă de doza de distrugeri de $1,5 \times 10^{23} \text{ eV cm}^{-3}$ în nanotije de ZnO crescute prin metoda MOCVD este aproape identică celei induse de o doza de distrugeri de $4 \times 10^{21} \text{ eV cm}^{-3}$ în straturi masive. Lățimea benzii FL, care indică de asemenea distrugerile în nanotijele de ZnO crescute prin

metoda MOCVD și iradiate cu doze de radiație de $1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, este aproape egală cu lățimea benzii FL în straturile masive de ZnO iradiate cu doze de radiație de $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Probabil că rezistența mărită față de radiație a nanotijelor de ZnO în comparație cu straturile masive se datorează creșterii suprafeței specifice a probei cu nanotije, care permite migrația spre suprafață a defectelor formate în timpul procesului de bombardare cu ioni și tratarea dinamică mai eficientă a acestor defecte. Și proba cu morfologia de nanopuncte prezintă o rezistență mărită față de radiație în comparație cu straturile masive.

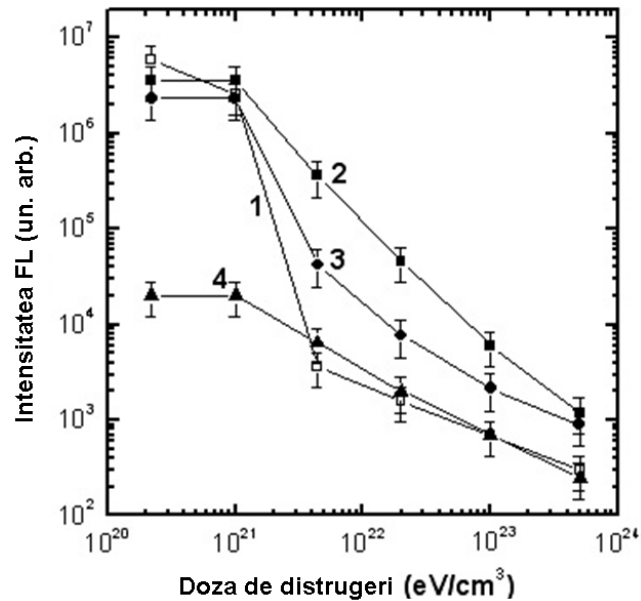


Fig.3.49. Dependența intensității integrale FL de doza de distrugeri în straturi masive crescute prin metoda MOCVD (1, pătrate goale); nanotije crescute prin MOCVD (2, pătrate pline); nanopuncte crescute prin metoda MOCVD (3, cercuri pline) și nanotije crescute prin electrodepunere (4, triunghiuri pline), toate din ZnO. Barele de eroare au fost determinate prin măsurători pe cinci probe.

Pentru a compara rezistența la radiație a straturilor și nanostructurilor de ZnO și GaN se poate analiza comportamentul liniilor RRS la creșterea dozei de iradiere cu ioni. De notat că RRS în solide poate fi observată dacă energia fotonilor incidenți sau împrăștiați corespunde unor stări electronice reale în material. În acest caz rezonanța se numește de intrare sau de ieșire, respectiv. S-a demonstrat că în straturi de ZnO cu o concentrație înaltă de impurități sau defecte native are loc împrăștierii RRS multifonon de ieșire, care este mediată de impuritate (sau defecte native) [201, 228]. Acest lucru a fost confirmat prin analiza interdependenței dintre detuning-ul liniilor RRS multifonon de la poziția benzii FL asociată defectelor și intensitatea acestor linii în spectrul RRS.

Anterior a fost demonstrat că tranziția de la mecanismul de rezonanță de ieșire la mecanismul de rezonanță de intrare a RRS în straturi de GaN poate fi utilizată pentru caracterizarea gradului de distrugeri introduse de iradierea cu ioni [232]. La doze de distrugeri mici, mecanismul de rezonanță de ieșire domină procesul RRS, adică energia fotonilor împrăștiați este în rezonanță cu stări electronice în material, pe când la doze de distrugeri mari mecanismul RRS este de rezonanță de intrare, adică energia fotonilor incidenți este în rezonanță cu stările electronice în material.

Comportamentul liniilor RRS la variația temperaturii în nanotije de ZnO crescute prin metoda MOCVD și iradiate cu doze de radiație de $1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ este similar celui observat în straturi masive de ZnO iradiate cu doze de radiație de $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, ceea ce constituie o confirmare suplimentară a faptului că aceste probe sunt caracterizate prin aproximativ același grad de distrugeri.

Figura 3.50 ilustrează spectrele de emisie ale straturilor masive de ZnO iradiate cu doze de radiație de $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ măsurate la diferite temperaturi de la 10 până la 300 K fiind excitate cu liniile laser de 351,1 nm (Figura 3.50(a)) și 363,8 nm (Figura 3.50(b)). În Figura 3.50(a) este inserată dependența de temperatură a raportului intensităților liniilor fononice 4LO/3LO (cercuri, axa din dreapta) împreună cu dependența de temperatură a detuning-ului liniei 4LO_{RRS} de la poziția benzii FL (pătrate, axa din stânga). Insertul din Figura 3.50(b) prezintă dependența de temperatură a raportului intensităților liniilor fononilor 2LO/1LO (cercuri, axa din dreapta) împreună cu dependența de temperatură a detuning-ului liniei 2LO_{RRS} de la poziția benzii FL (pătrate, axa din stânga). Liniile din insert-uri servesc doar pentru a ghida ochii.

Din Figura 3.50(a) se poate vedea că la creșterea temperaturii, banda FL se deplasează spre energii mai mici și se lărgeste. În același timp, creșterea temperaturii duce la redistribuirea intensităților liniilor RRS în favoarea celor situate mai aproape de poziția benzii de luminescență la o anumită temperatură. La temperaturi joase, maximum benzii FL este mai aproape de energia fotonilor împrăștiați pe fononii LO de ordinul trei, atunci când excitarea are loc cu linia laser de 351,1 nm, și, respectiv, de energia fotonilor împrăștiați pe fononii LO de ordinul întâi, atunci când excitarea are loc cu linia laser de 363,8 nm. În conformitate cu afirmația anterioară, linia RRS 3LO este mai intensă la excitarea cu linia laser de 351,1 nm, în timp ce linia RRS 1LO domină progresia liniilor RRS la excitarea cu linia laser de 363,8 nm. La creșterea temperaturii, banda PL se deplasează spre poziția liniei 4LO la excitarea cu linia laser de 351,1 nm și spre poziția liniei 2LO la excitarea cu linia laser de 363,8 nm. Spectrele prezentate în Figura 3.50 ca și analiza din insert-uri demonstrează clar redistribuirea în favoarea acestor linii RRS la creșterea temperaturii.

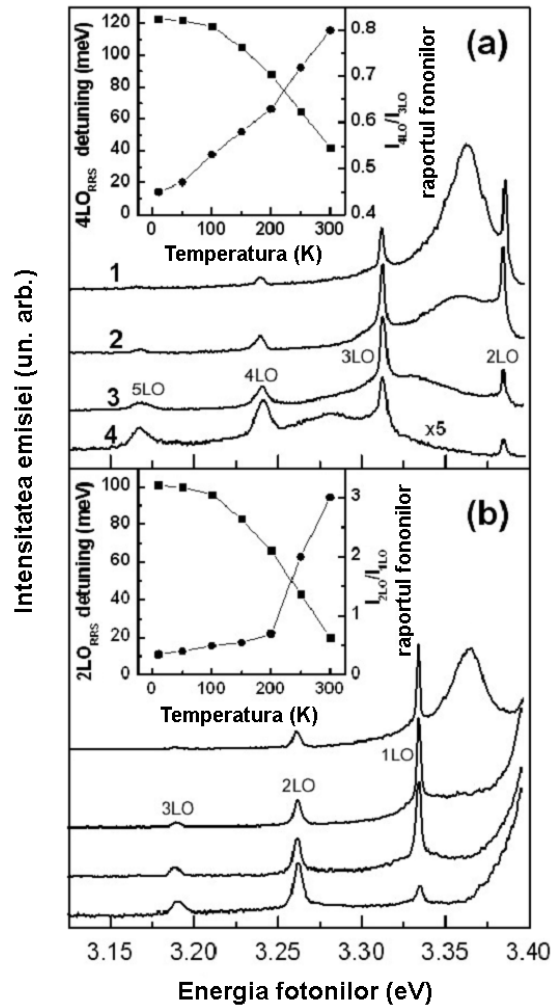


Fig.3.50. Spectrele de emisie de la straturile masive de ZnO crescute prin metoda MOCVD, iradiate cu ioni de Xe^{23+} cu o doză de $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, excitate cu liniile laser de 351,1 nm (a) și 363,8 nm (b) și măsurate la 10 K (curba 1), 100 K (curba 2), 200 K (curba 3) și 300 K (curba 4).
 Insert-urile din această figură sunt explicate în text (vezi mai sus).

Această analiză demonstrează mecanismul de rezonanță de ieșire al RRS în straturile masive de ZnO iradiate cu doze de radiație de $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. De notat că mecanismul RRS în straturile masive de GaN iradiate cu ioni de Xe^{23+} de 130 MeV cu doze de radiație de $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ a fost determinat ca fiind o rezonanță de intrare [232], sugerând prezența unor distrugerii mult mai puternice cauzate de radiație în straturile de GaN în comparație cu straturile de ZnO. Același lucru este valabil și pentru comparația distrugerilor introduse de iradierea cu ioni Xe^{23+} de 130 MeV în nanotije de ZnO crescute prin metoda MOCVD și în straturi de GaN nanostructurate electrochimic. După cum s-a menționat mai sus, comportamentul liniilor RRS în nanotije de ZnO crescute prin metoda MOCVD și iradiate cu ioni de Xe^{23+} cu energia de 130 MeV la doze de radiație de $1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ este similară celei ilustrate în Figura 3.50 pentru

straturile masive de ZnO iradiate cu doze de radiație de $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, adică mecanismul RRS în aceste probe este de rezonanță ieșire. Spre deosebire de aceste observații, în straturile de GaN nanostructurate electrochimic și iradiate cu ioni de Xe^{23+} cu energia de 130 MeV la doze de radiație de $1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ nu se observă nici o linie de emisie RRS, indicând faptul că rețeaua cristalină a probelor de GaN este afectată de distrugerii extrem de puternice.

În contrast cu schimbările semnificative induse de iradierea cu ioni în proprietățile optice ale probelor, în spectrele EDX și de difracție a razelor X (XRD) nu au fost observate modificări semnificative. Figurile 3.51 și 3.52 compară spectrele EDX și XRD, respectiv, pentru probele inițiale și cele iradiate cu ioni de Xe^{23+} la doze de radiație de $1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Analiza acestor spectre sugerează că nici compoziția probelor, nici structura cristalină, nu sunt afectate de iradierea cu ioni la această doză, cel puțin în limitele sensibilității acestor metode. Date similare au fost înregistrate pentru nanotije de ZnO. Din spectrele XRD se poate concluziona că picurile de difracție coincid cu cele corespunzătoare fazei hexagonale ale oxidului de zinc (structura wurtzit, grupul spațial $P6_3mc$ (186)), iar datele sunt în concordanță cu cartela pentru ZnO nr. 036-1451 JCPDS. Tabloul XRD demonstrează o creștere preferențială de-a lungul axei c în direcția [002] perpendiculară suprafeței substratului. Această orientare nu este influențată de iradierea cu ioni, ceea ce coroborează insensibilitatea morfologiei probei la iradierea cu ioni dedusă din analiza imaginilor SEM. Se poate concluziona că la dozele de radiație aplicate în acest studiu nu are loc nici descompunerea probei nici amorfizarea ei.

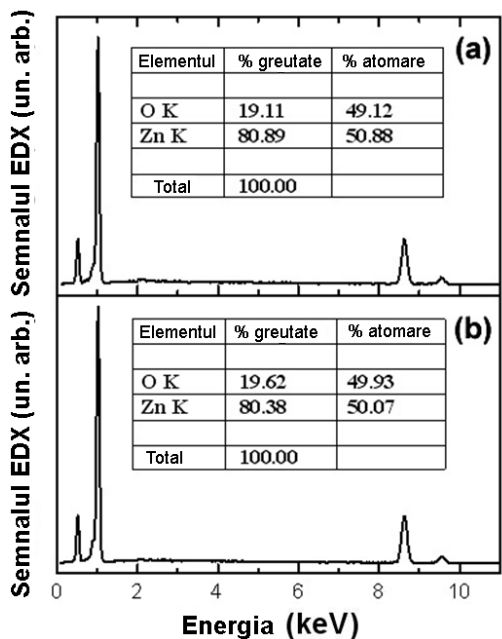


Fig. 3.51. Datele EDX ale straturilor masive inițiale de ZnO (a) și ale probelor iradiate cu ioni Xe^{23+} la doza de $1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (b).

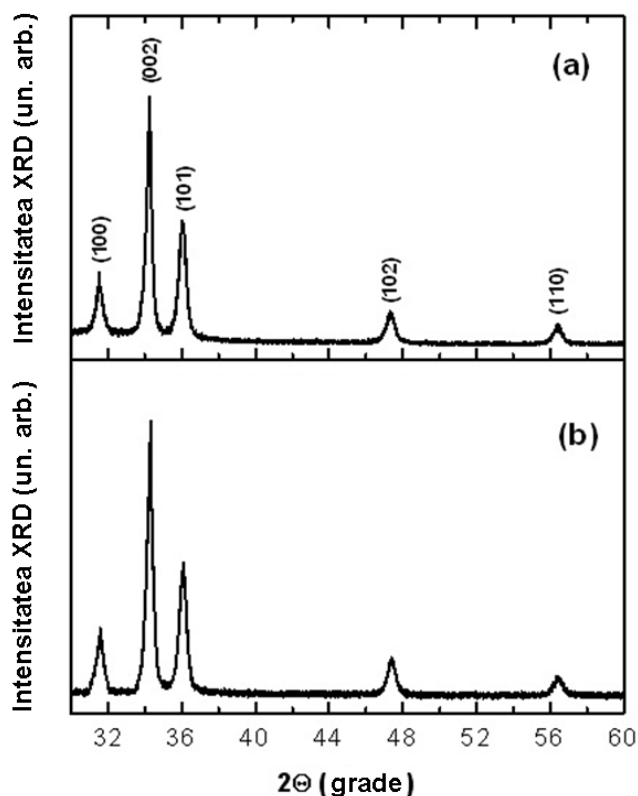


Fig.3.52. Difractograma XRD al straturilor masive inițiale de ZnO (a) și al probelor iradiate cu ioni Xe^{23+} la doza de $1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (b).

În final, vom discuta pe scurt influența tratamentul termic asupra spectrelor de emisie ale probelor iradiate cu ioni. Să menționăm încă o dată că spectrele FL ale probelor crescute prin metoda MOCVD după iradierea la doze înalte de distrugerii sunt similare spectrelor probelor inițiale obținute prin electrodepunere și CBD, indicând prezența unei concentrații înalte a defectelor în toate specișenele. Tratamentul termic până la temperatura de 900 °C al probelor crescute prin metoda MOCVD și iradiate cu doze de radiație de $1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ nu duce la recuperarea intensității luminescenței. În ceea ce privește probele crescute prin electrodepunere și CBD, s-a observat că iradierea lor cu doze de radiație peste $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ urmată de tratament termic duce la îngustarea benzii FL și apariția liniilor RRS în spectrele de emisie (vezi Figura 3.53). Cu cât temperatura tratamentului termic este mai înaltă cu atât banda FL este mai îngustă și cu atât intensitatea liniilor RRS este mai înaltă în probele iradiate cu ioni. Această observație indică îmbunătățirea calității cristaline a probelor în comparație cu starea inițială.

De notat că anterior, îmbunătățirea calității cristaline a fost observată în probe de InP implantate cu ioni de He^+ de 100 keV la doza de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ și supuse tratamentului termic la 600 – 700 °C [234], precum și în pelicule epitaxiale de GaAs crescute prin epitaxie în fascicul molecular, implantate cu ioni de Si la 1,2 – 2,6 MeV până la doze în intervalul $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ și

supuse tratamentului termic rapid la 850 °C [235]. Cauza principală a acestui fenomen se consideră înlăturarea indusă de implantare a clusterelor de defecte stabile termic, formate în procesul de creștere.

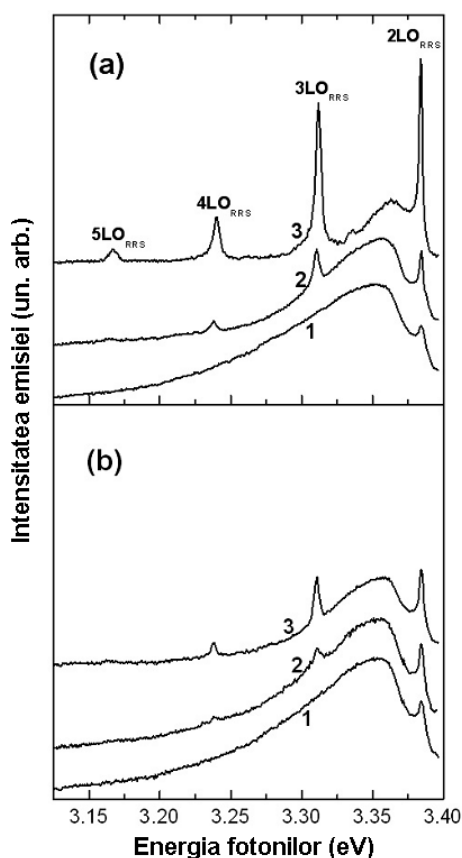


Fig.3.53. Spectrele de emisie ale nanotijelor de ZnO crescute prin metoda CBD (a) și prin electrodepunere (b). Curba 1 este pentru probele inițiale, curba 2 este pentru probele tratate termic și curba 3 este pentru probele iradiate la o doză de $1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ de ioni Xe^{23+} și supuse tratamentului termic post-iradiere. Probele crescute prin metoda CBD au fost tratate termic în aer la 900 °C timp de 15 min. Probele crescute prin electrodepunere au fost tratate termic în aer la 600 °C timp de 15 min.

3.7. Concluzii la capitolul 3

1. S-a demonstrat că morfologia straturilor de ZnO crescute prin metoda MOCVD poate fi dirijată prin schimbarea fluxurilor de gaze și presiunii în soba de creștere, fiind produse straturi dense, nanotije, nanodoturi, nanodiscuri sau microdiscuri de ZnO.
2. Prin metoda carbotermică de creștere în două variante (cu sobă verticală sau orizontală) au fost obținute microstructuri compuse din nanoelemente, cu morfologii nerealizate anterior, precum structuri formate dintr-un miez dens de ZnO și un înveliș nanostructurat compus

din nanotetrapode, structuri de tipul “microtorțelor” și microstructuri cilindrice constituite din nanotije de ZnO.

3. Au fost identificate mecanismele de creștere a structurilor de ZnO prin metoda carbotermică, care sunt determinate de suprasaturarea fazei gazoase în procesul vaporii–solid și de variațiile fluxului de gaze. S-a constatat că fluctuațiile nivelului de suprasaturație a fazei gazoase rezultă în variația densității și dimensiunilor tetrapodelor crescute pe miez dens de ZnO, iar creșterea structurilor de tipul “microtorțelor” are loc în patru etape determinate de concentrația și schimbarea nivelului de suprasaturație a vaporilor în procesul de creștere de tip “vapori–solid”.
4. Au fost identificate canalele de recombinare radiativă în straturi dense, nanotije și nanopuncte crescute prin metoda MOCVD, precum și canalele de recombinare radiativă în diferite componente ale “microtorței” produse prin metoda carbotermică. S-a demonstrat că emisia stimulată și efectul laser în rezonatoarele formate din microstructuri și nanostructuri crescute prin aceste metode are loc datorită predominării luminescenței excitonice.
5. S-a constatat că intensitatea luminescenței probelor de ZnO produse prin metode electrochimice este cu câteva ordine de mărime mai joasă în comparație cu cea caracteristică probelor produse prin metoda MOCVD sau prin depunere chimică din vapori la presiuni joasă, ceea ce indică la irelevanța probelor crescute prin metode electrochimice pentru elaborarea laserelor.
6. Studiul luminescenței și împrăștierii Raman de rezonanță a demonstrat rezistența sporită față de acțiunea radiației în straturile nanostructurate de ZnO în raport cu materialul masiv. A fost propusă o metodă de îmbunătățire a calității optice a straturilor de ZnO produse prin metoda electrochimică care constă în iradierea cu ioni grei de energie înaltă urmată de tratament termic.

4. EFECTE LASER ÎN NANOSTRUCTURI DE ZnO

4.1. Rezonatoare laser pentru modurile ghidate în nanotije de ZnO

4.1.1. Moduri laser ghidate în nanotije singulare de ZnO.

Nanotije hexagonale de ZnO cu o distribuție îngustă a dimensiunilor centrată la un diametru de 300 nm și o înălțime tipică de 1,5 μm se obțin prin creșterea CVD la presiune joasă, după cum se poate vedea din analiza imaginilor SEM (Figura 4.1(a)). Mulțimea de nanotije este orientată puternic perpendicular suprafeței substratului.

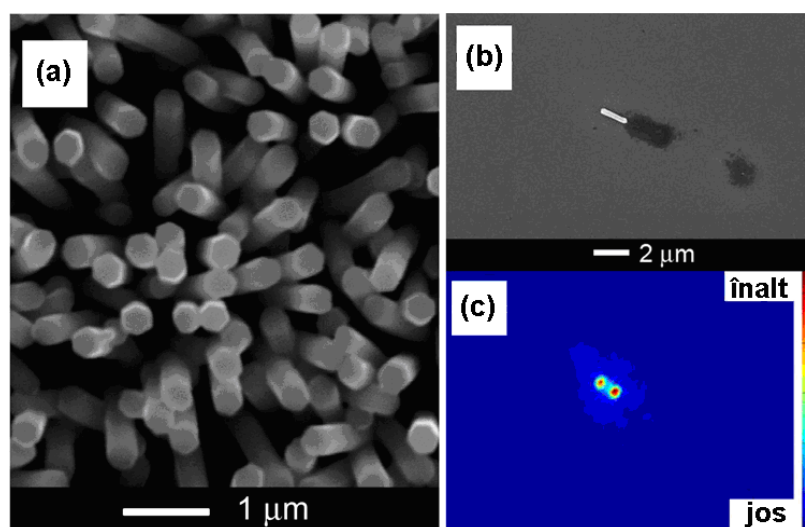


Fig.4.1. (a) Imagine SEM a mulțimii de nanotije de ZnO obținute prin metoda CVD la presiune joasă. (b) Imagine SEM a unei nanotije individuale de ZnO. (c) Imaginea emisiai unei nanotije individuale de ZnO. Culorile reprezintă nivelele intensității emisiai.

Imaginea unei nanotije singure este arătată în Figura 4.1(b). Figura 4.1(c) ilustrează emisia de la fațetele terminale ale acestei nanotije înregistrată cu o cameră CCD print-un orificiu. Spectrele de emisie ale unei nanotije singure de ZnO măsurate cu diferite densități ale puterii de excitație sunt prezentate în Figura 4.2. Lățimea liniei de circa 2 meV în aceste spectre este un indiciu al modurilor de emisie laser. Se știe că nanotijele de ZnO acționează în același timp în calitate de rezonator laser pentru modurile ghidate și în calitate de mediu activ pentru emisia stimulată [236]. Lungimea de undă a emisiai laser este definită de modurile ghidate ale nanotijeii, care depind de geometria ei. Numărul și spectrul modurilor emisiai laser coincide cu spectrul de rezonanță al unei nanotije de 1,5 μm lungime cu un diametru de 300 nm calculat prin soluționarea numerică a ecuației Helmholtz, care ia în considerare anizotropia indicelui de refracție și amplificării precum și dispersia materialului [140].

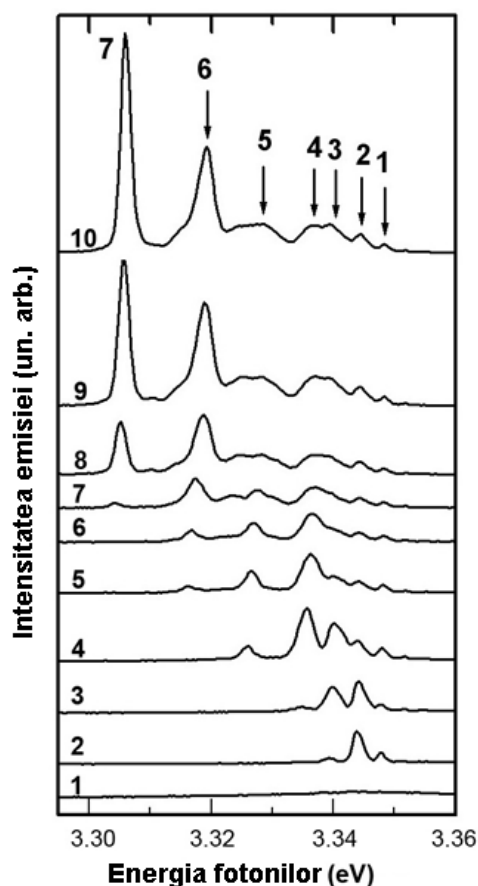


Fig.4.2. Emisia laser dintr-o singură nanotijă măsurată cu diferite densități ale puterii de excitare (în kW/cm^2): 1 – 115; 2 – 150; 3 – 185; 4 – 310; 5 – 480; 6 – 580; 7 – 760; 8 – 1090; 9 – 1290; 10 – 1400. Spectrele au fost excitate cu impulsuri laser de 10 ns la 10 K și integrate pentru 200 de impulsuri.

La mărirea densității puterii de excitare (Figura 4.3) are loc o deplasare monotonă a modurilor spre energii mai mari ale fotonilor, ca rezultat al creșterii densității purtătorilor. Modurile emisiei laser își demonstrează succesiv apariția și saturația la mărirea densității puterii de excitare. La intensificarea pompajului optic apar succesiv moduri suplimentare ale emisiei laser pe partea energiilor joase ale spectrelor, pe când modurile dominante anterior dispar (Figura 4.2). În Figura 4.4 intensitățile picurilor 1 până la 7 sunt reprezentate grafic ca funcție de densitatea de excitare. Modurile de emisie laser scad în intensitate la densități înalte de excitare, imediat ce apar moduri suplimentare ale emisiei laser pe partea energiilor joase care consumă o cantitate mare de perechi electron–gol [236]. Mai mult decât atât, la densități înalte de excitare curba de amplificare se deplasează spre roșu datorită renormalizării benzii interzise și, în consecință, modurile cu lungimea de undă mai mare sunt amplificate preferențial [136].

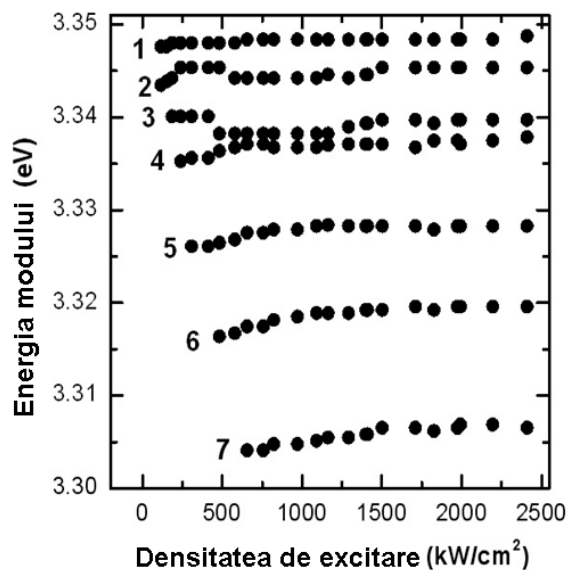


Fig.4.3. Deplasarea modurilor emisiei laser ale unei singure nanotije la creșterea densității puterii de excitare.

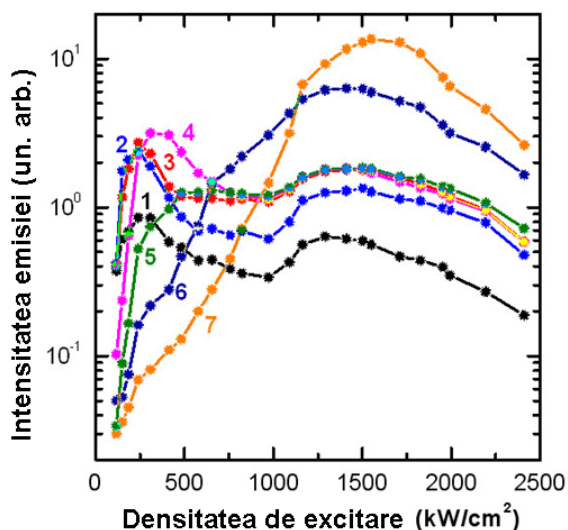


Fig.4.4. Dependența intensității modurilor individuale ale emisiei laser de densitatea puterii de excitare.

4.1.2. Emisia laser în masive cvasi-bidimensionale de nanotije, microstructuri cilindrice și masive dezordonate de nanofire de ZnO.

Figura 4.5 prezintă spectrele de emisie ale ansamblului nanotijelor de ZnO cu morfologia ilustrată în Figura 4.1(a) la excitare integrală cu un spot laser de 0,2 mm². Spectrele sunt excitate cu impulsuri laser de 10 ns la temperatură joasă (10 K) și integrate pentru 200 de impulsuri.

La puterea de excitare de circa 0,2 MW/cm², se observă emisia spontană la aproximativ 3,35–3,36 eV. La creșterea puterii de pompare, luminescența se lărgțește și se deplasează spre

roșu cu creșterea simultană a intensității. Când puterea depășește $0,25 \text{ MW/cm}^2$, în regiunea energiilor mai joase a fotonilor apar linii înguste suplimentare. Aceste linii se amplifică dramatic la creșterea ulterioară a puterii de pompare. Lățimea mică a liniei ($4 - 5 \text{ meV}$) și mărirea rapidă a intensității de emisie a liniilor indică prezența emisieii laser. Liniile observate reprezintă o suprapunere a modurilor laser de la nanotije diferite. Factorul Q de calitate pentru modurile de emisie observate poate fi calculat ca $Q = \nu/\Delta\nu$, unde ν și $\Delta\nu$ sunt frecvența liniei și lățimea ei la jumătate din maximum. Factorul Q obținut pentru o lățime a benzii de $4 - 5 \text{ meV}$ este în jur de $600 - 750$. Factorul Q al rezonatoarelor nanotijă individuale este și mai mare, dacă se ia în considerare că benzile observate reprezintă o suprapunere a modurilor laser de la nanotije diferite.

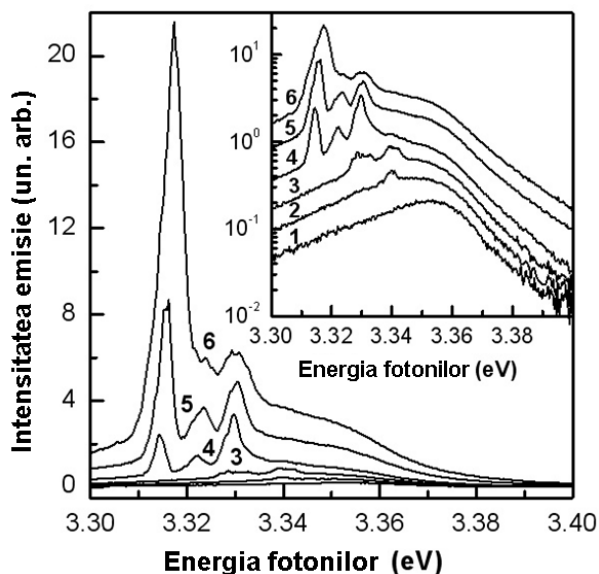


Fig.4.5. Emisia laser într-un ansamblu de nanotije măsurată cu densități ale puterii de excitare diferite (în kW/cm^2): 1 – 200; 2 – 250; 3 – 350; 4 – 500; 5 – 1500; 6 – 2750. Spectrele au fost excitate cu impulsuri laser de 10 ns la 10 K și integrate pentru 200 impulsuri.

Similar nanotijelor singulare, și în ansamblul de nanotije are loc o deplasare monotonă a modurilor spre energii mai mari ale fotonilor la intensificarea pompajului optic (Figura 4.6), precum și apariția succesivă a modurilor suplimentare ale emisieii laser în partea energiilor joase ale spectrelor, în timp ce modurile anterior dominante dispar (Figura 4.5).

În Figura 4.7 sunt prezentate grafic intensitățile celor mai intense trei moduri în funcție de densitatea de excitare. Intensitatea modurilor laser saturează la densități înalte de excitare, imediat ce în partea energiilor joase a spectrului apar moduri laser adiționale, care consumă o cantitate mare de perechi electron–gol. Acest comportament este în acord cu comportamentul emisieii laser pentru modurile ghidate în nanotije de ZnO.

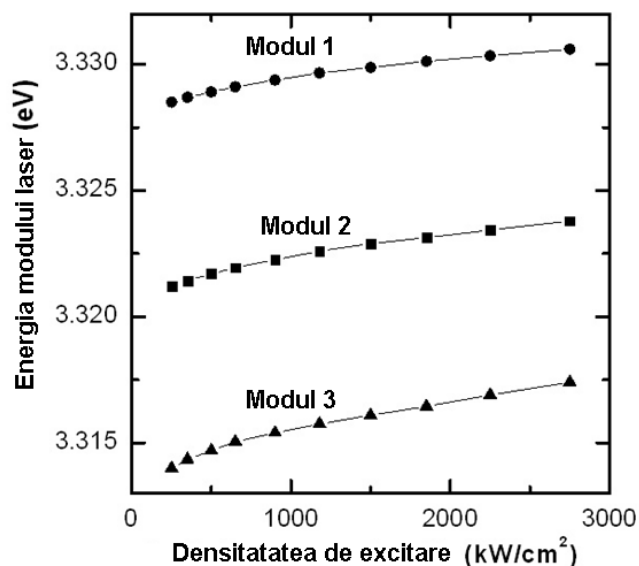


Fig.4.6. Deplasarea modurilor emisiei laser la creșterea densității puterii de excitare.

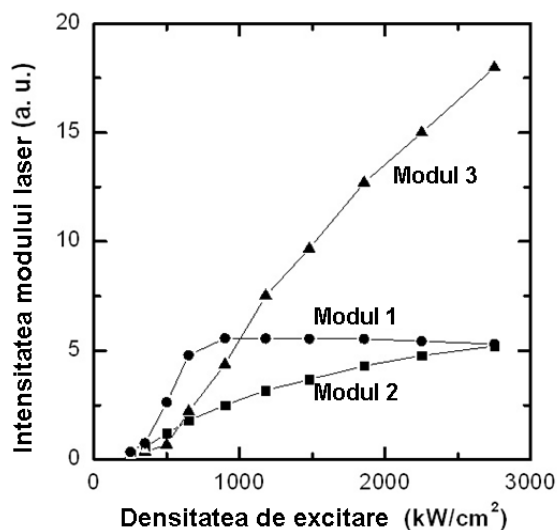


Fig.4.7. Dependența intensității modurilor emisiei laser de densitatea puterii de excitare.

Printr-un proces de evaporare carbotermică într-un cuptor orizontal cu un flux de argon/oxigen și cu substratul plasat în aval, au fost crescute microstructuri cilindrice tridimensionale, care constau din nanotije de ZnO (vezi Figurile 4.8(a), 4.8(b)). În cuptor a fost creat un profil de temperatură cu maximum de 1050 °C la locul materialului sursă și 1000 °C la substrat. Durata procesului de creștere a fost de o oră. În aceste procese de creștere au fost utilizate substraturi de Si și oxid de Si. Microstructura a fost crescută pe un substrat de oxid de Si acoperit cu un strat de germinare de ZnO produs prin metoda MOCVD, care a fost descris în Capitolul 2. Pe stratul de germinare de ZnO a fost definită o fâșie utilizând litografică standard pentru a direcționa creșterea ulterioară a microstructurilor cilindrice ca în Figura 4.8(a).

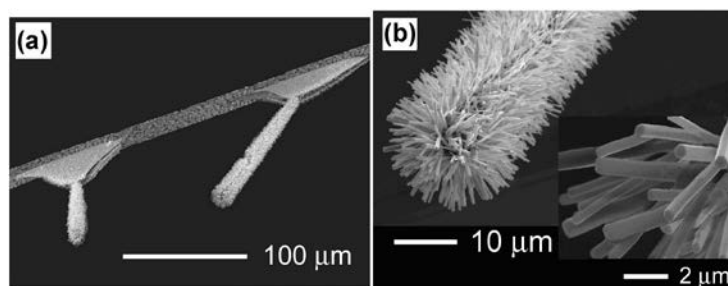


Fig.4.8. Imagini ale microstructurilor cilindrice care constau din nanotije de ZnO.

Emisia laser în această microstructură cilindrică ce constă din nanotije cu distribuția dimensiunilor centrată la un diametru de 500 nm și o înălțime tipică de 8 μm (Figura 4.9) este similară celei observate în matricea de nanotije de ZnO crescute perpendicular la suprafața substratului. La intensificarea pompajului optic are loc aceeași deplasare monotonă a modurilor spre energii mai înalte ale fotonilor (Figura 4.10) și apariția succesivă a modurilor laser suplimentare în partea energiilor joase ale spectrelor (Figura 4.11). Lățimea mai mare a benzilor de emisie în acest spectru (în jur de 7 – 8 meV) în comparație cu lățimea benzilor de emisie din Figura 4.5 se datorează unei distribuții mai largi a parametrilor geometrici ai nanotijelor din microstructură.

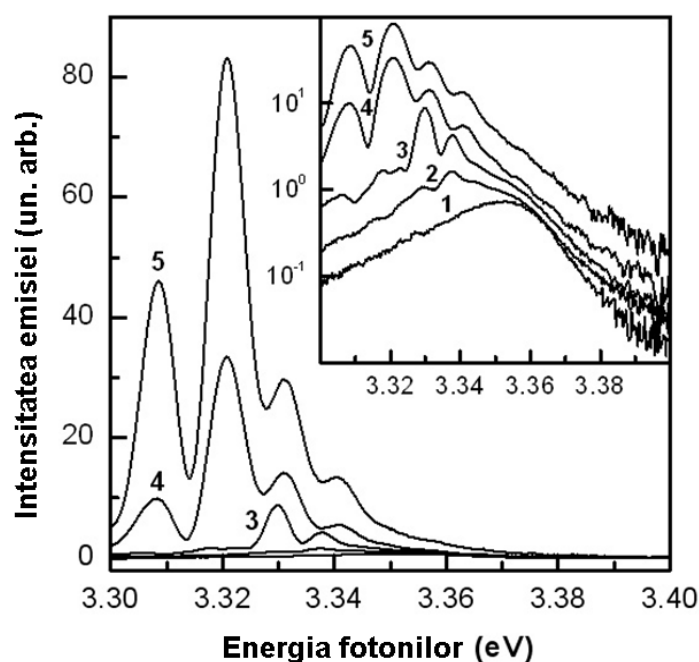


Fig. 4.9. Emisia laser dintr-o microstructură cilindrică care constă din nanotije măsurată cu densități ale puterii de excitare diferite (în kW/cm^2): 1 – 200; 2 – 250; 3 – 400; 4 – 1300; 5 – 2700. Spectrele au fost excitate cu impulsuri laser de 10 ns la 10 K și integrate pentru 200 de impulsuri.

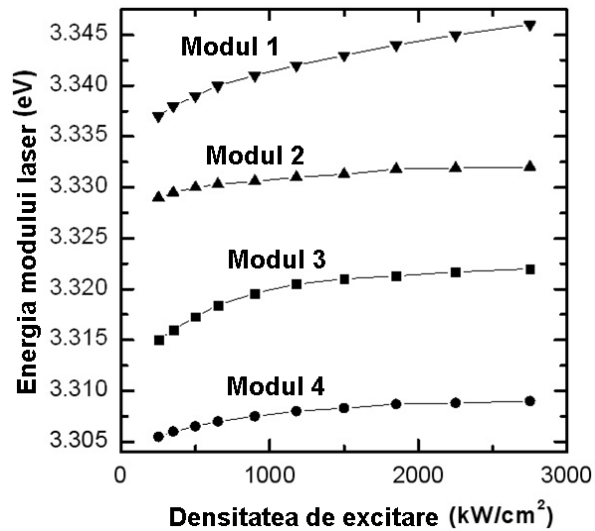


Fig. 4.10. Deplasarea modurilor emisiei laser a microstructurii cilindrice ce constă din nanotije de ZnO la creșterea densității puterii de excitare.

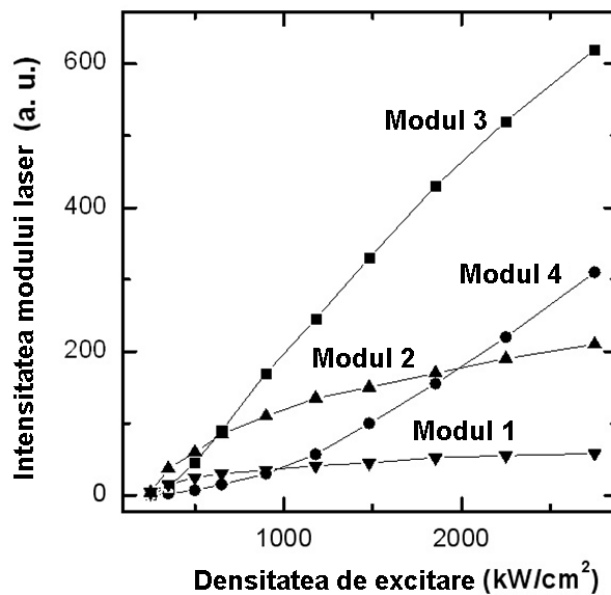


Fig.4.11. Dependența intensității modurilor emisiei laser din microstructura cilindrică ce constă din nanotije de ZnO de densitatea puterii de excitare.

4.2. Rezonatoare Fabry-Pérot în micro-tetrapode de ZnO

Influența dimensiunilor asupra efectelor laser în micro-tetrapode de ZnO.

Tetrapode de ZnO de diferite dimensiuni au fost crescute prin metoda carbotermică într-un flux de argon-oxigen cu suportul plasat la distanța de 1 cm amonte de la sursă, adică în direcția opusă fluxului de gaze după cum este descris în Capitolul precedent [202, 203].

După cum este menționat în Capitolul 2, pentru investigarea emisiei de la o singură tetrapodă de ZnO, radiația de la probă a fost colectată de către un obiectiv de microscop cu apertura numerică 0,4 și transmisă fantei de intrare a spectrometrului printr-o diafragmă ce selectează semnalul de la microtetrapodă. Imaginea microtetrapodei în diafragmă a fost verificată cu o cameră CCD. Imaginile CCD a trei tetrapode cu picioare de 1, 3 și 12 μm în condiții de emisie laser sunt prezentate în Figura 4.12 în comparație cu imaginile SEM ale lor.

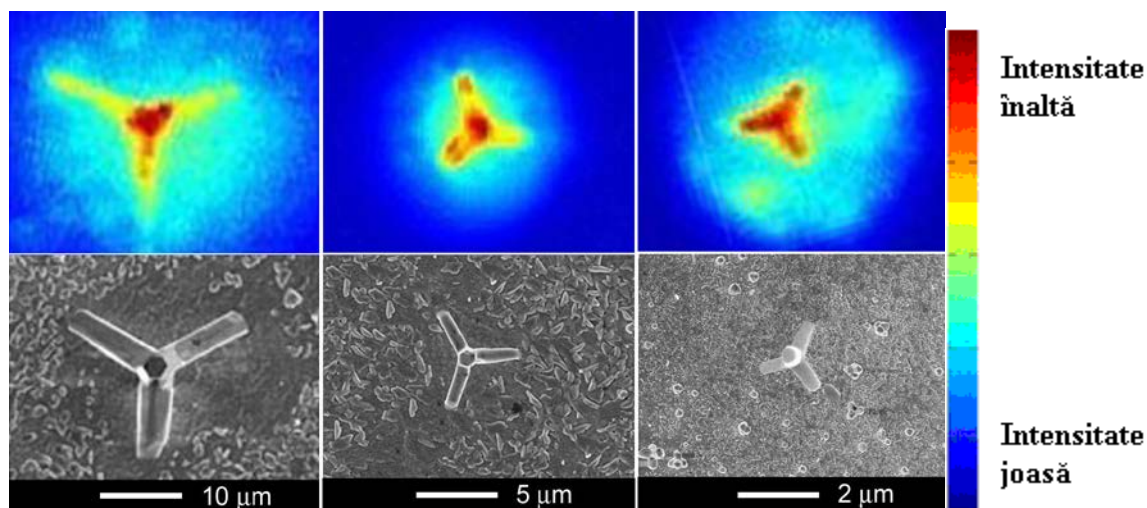


Fig.4.12. Imaginile SEM (rândul de jos) și imaginile CCD în condiții de emisie laser (rândul de sus) ale tetrapodelor de ZnO de diferite dimensiuni. Pata roșie saturată în imaginea unei microtetrapode mari (în stânga) este un picior al tetrapodei îndreptat spre cameră și arată clar emisia direcționată din picior.

Figura 4.13 prezintă spectrele de emisie ale unei tetrapode de ZnO cu picioare de 12 μm lungime măsurate la temperaturi diferite cu densități ale puterii de excitare variate. La densitate joasă a puterii de excitare (100 kW/cm^2) este prezentă o bandă largă de emisie cu un maxim în jur de 3,35 – 3,36 eV la temperaturi joase, care provine de la canalele de recombinare prin așa numita bandă M și de la recombinarea în plasma electron–gol (EHP) [237]. Odată cu creșterea puterii de pompare, luminescența se deplasează spre roșu datorită intensificării canalului de recombinare în plasma electron–gol în defavoarea recombinării prin banda M și totodată are loc creșterea integrală a intensității de emisie. În regiunea energiilor joase a emisiei spontane apar vârfuri înguste suplimentare când puterea de excitare depășește 150 kW/cm^2 la temperaturi joase. Lățimea mică a liniilor (1,0 – 1,5 meV) și creșterea rapidă a intensităților de emisie a vârfurilor indică apariția efectului laser. Descreșterea monotonă a intervalului dintre aceste linii înguste la creșterea energiei fotonilor, ceea ce se datorează în mod evident creșterii dispersiei indicelui de refracție la apropierea de rezonanța excitonică, sugerează că ele au ca origine modurile

longitudinale Fabry–Pérot. Cel mai probabil, ele provin din piciorul tetrapodului care este perpendicular la substrat, adică îndreptat spre spectrometru, după cum este arătat în Figura 4.12. Factorul de calitate ($Q = \nu/\Delta\nu$) obținut pentru modurile emisiei laser observate este în jur de 2500 – 3000. Moduri laser suplimentare apar succesiv în partea energiilor joase a spectrelor la creșterea puterii de pompare optică, în timp ce modurile anterior dominante dispar (Figura 4.13). După cum s-a menționat mai sus, la densități înalte de excitare curba de amplificare este deplasată spre roșu datorită renormalizării benzii interzise și, de aceea, modurile cu lungimi de undă mai mari sunt amplificate preferențial [136].

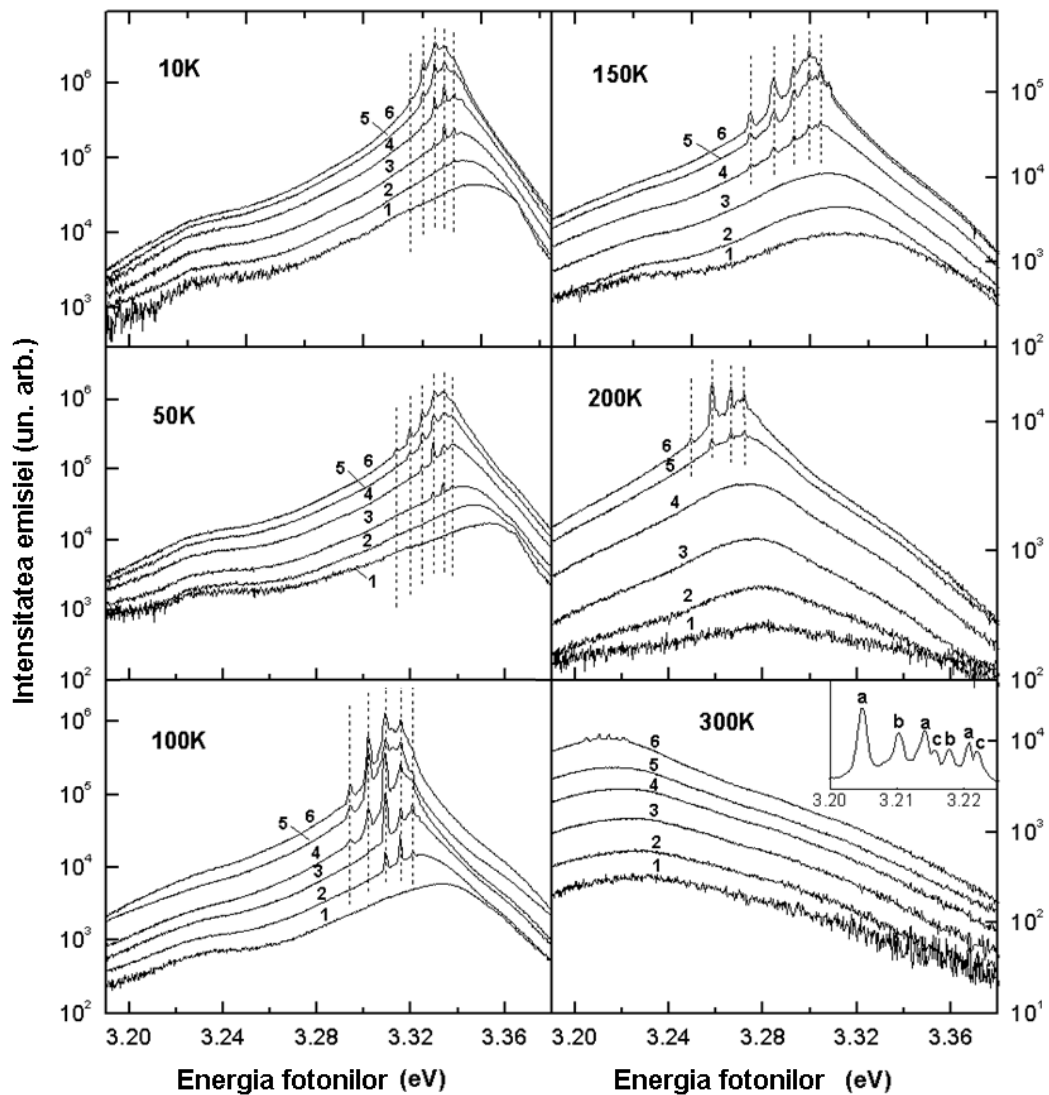


Fig.4.13. Emisia laser dintr-o singură tetrapodă de ZnO cu lungimea piciorului de 12 μm măsurată cu densități ale puterii de excitare diferite (kW/cm^2): 1 – 100; 2 – 150; 3 – 275; 4 – 500; 5 – 800; 6 – 1100. Imaginea inclusă în graficul din dreapta jos este vederea mărită a modurilor emisiei laser măsurate cu densitatea puterii de excitare de $1700 \text{ kW}/\text{cm}^2$. Modurile emisiei laser ce provin din picioare diferite ale tetrapodei sunt notate cu „a”, „b” și „c”.

La creșterea temperaturii crește și pragul emisiei laser și sunt necesare densități mai mari a puterii de excitare pentru emisia laser. În aceste condiții emisia laser are loc și în alte picioare, iar emisia laser de la acele picioare este cuplată prin centrul tetrapodei cu piciorul îndreptat spre spectrometru. De aceea, la temperatura camerei, la densitate mare a puterii de excitare, în afară de modurile laser ce provin din primul picior al tetrapodei (marcat cu „a” în imaginea inserată din Figura 4.13), în spectrul de emisie se observă linii de emisie legate de alte picioare ale tetrapodei (marcate cu „b” și „c”). Cuplarea radiației dintr-un picior cu celălalt poate avea loc prin centrul tetrapodei. În literatură au fost propuse o serie de modele pentru a descrie formarea tetrapodelor de ZnO [238 – 247]. Totuși, o trăsătură comună a acestor modele este creșterea picioarelor prin nucleația unei structuri centrale. Centrul ar putea avea structura blendei de zinc [239, 244, 245] sau cea a wurtzitului similară celei a picioarelor [240, 241, 243, 246]. În primul caz, fațeta (0001) a piciorului cu structura wurtzit se potrivește ideal cu fațeta (111) a formațiunii centrale cu structura blendă de zinc [248]. În cazul al doilea, creșterea are loc conform unui model octa-twin [241].

Structura modurilor și pragul emisiei laser sunt afectate puternic de descreșterea dimensiunii tetrapodei. Figura 4.14 prezintă spectrele emisiei laser ale tetrapodelor cu picioare de 3 μm (a) și 1 μm (b) măsurate la 10 K și la temperatura camerei.

Numărul modurilor longitudinale FP depinde de lărgimea profilului de amplificare și de dimensiunile rezonatorului. În primă aproximare, numărul modurilor longitudinale în rezonatorul Fabry–Pérot va fi $\Delta v_{\text{spont}}/\Delta v_c$, unde Δv_c este intervalul dintre rezonanțele cavității (frecvențele de rezonanță), iar Δv_{spont} este lărgimea emisiei spontane. Acest raport este egal cu 2 pentru o lungime a piciorului tetrapodei de 3 μm , în timp ce un singur mod FP poate încăpea în curba de amplificare într-o tetrapodă cu lungimea picioarelor de 1 μm . Dacă presupunem că toate patru picioare ale tetrapodei au emisie laser separată, într-o tetrapodă mică cu lungimea picioarelor de 1 μm , ar trebui să fie doar patru moduri de emisie laser, iar noi observăm în spectrul inserat în Figura 4.14(b) cel puțin 12 moduri. De aici reiese că liniile observate probabil că nu sunt moduri longitudinale FP. Această presupunere este susținută și de analiza pierderilor rezonatorului. S-a arătat anterior că valoarea necesară a pragului de amplificare pentru susținerea emisiei laser în rezonatoarele naturale FP ale nanotijelor de ZnO de 2 μm lungime este foarte mare, mai mare decât poate fi oferită de materialul ZnO [249]. Pe de altă parte, au fost observate moduri laser în nanotije de ZnO de 3 μm lungime [237] și 1,5 μm lungime [250] și au fost explicate în baza unui model cu moduri ghidate în nanotije de ZnO [140], după cum s-a discutat în paragraful precedent. Putem presupune că modurile ghidate pot fi generate în picioare separate sau în perechi de picioare ale tetrapodei similar celor generate în nanotije mici de ZnO.

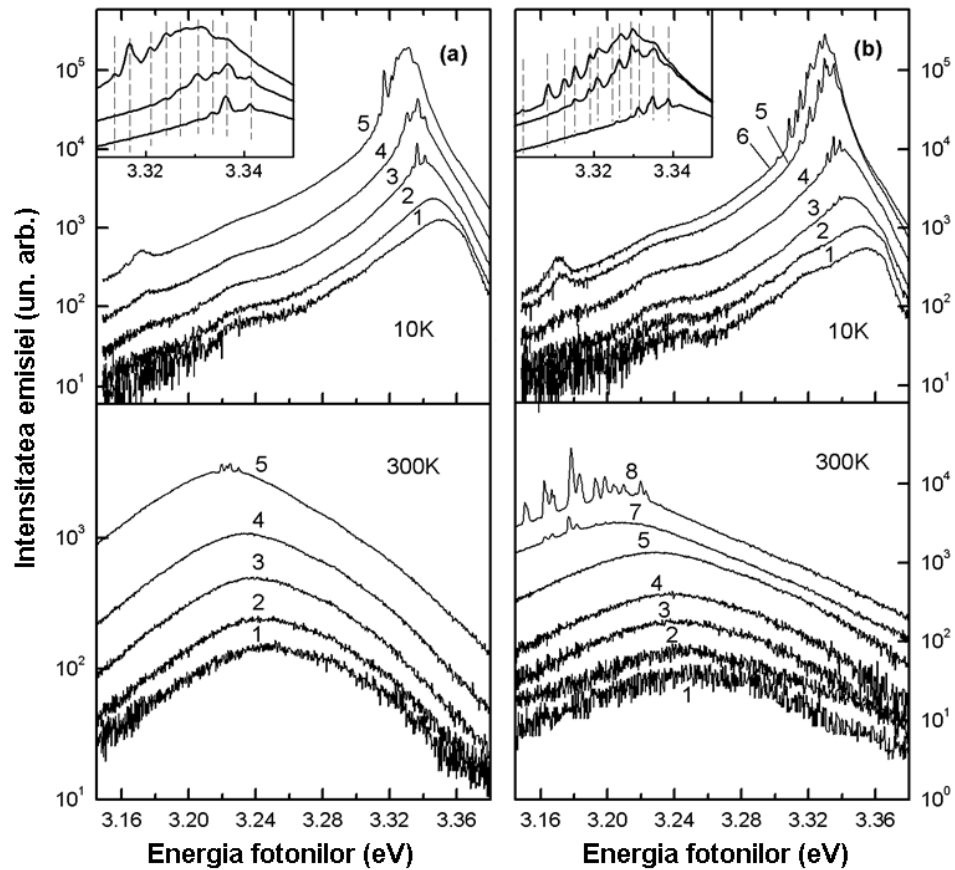


Fig.4.14. Emisia laser dintr-o singură tetrapodă de ZnO cu lungimea piciorului de 3 μm (a) și 1 μm (b) măsurată cu densități ale puterii de excitare diferite (kW/cm^2): 1 – 100; 2 – 150; 3 – 275; 4 – 500; 5 – 1400; 6 – 2100; 7 – 2900; 8 – 4600. Imaginile inserate sunt vederile mărite ale modurilor laser măsurate cu densitatea puterii de excitare de 275; 500; și 1400 kW/cm^2 în (a), și 500; 1400; și 2100 kW/cm^2 în (b) (puterea de excitare crește de jos în sus).

De notat că în imaginea CCD a tetrapodei de 1 μm în condiții de emisie laser (Figura 4.12, dreapta) radiația vine nu numai de la piciorul îndreptat în sus, ca în cazul unei tetrapode de 12 μm (Figura 4.12, stânga), dar ea provine de la toate picioarele, tetrapoda fiind colorată aproape omogen.

Din comparația Figurilor 4.13 și 4.14 se poate înțelege că dimensiunea tetrapodei afectează, în afară de structura modurilor, și pragul emisieii laser.

În Figura 4.15 este prezentată o comparație a dependenței intensității emisieii, măsurate la temperaturi diferite, de densitatea puterii de excitare pentru o tetrapodă de 12 μm și una de 1 μm . Intensitatea emisieii a fost împărțită la densitatea puterii de excitare și normalizată la unitate pentru densități mici ale puterii de excitare. Se poate vedea că la densități mici ale puterii de excitare, dependența este aproximată bine de către o linie orizontală, adică intensitatea la ieșire depinde liniar de intensitatea de excitare, ceea ce corespunde emisieii spontane. Pentru o anumită

densitate a puterii de excitare, care depinde de temperatură, intensitatea la ieșire începe să prezinte o creștere supra-liniară cu creșterea intensității de pompare, ceea ce constituie comportamentul așteptat la apropierea de pragul emisie laser [251 – 253]. De notat că la această densitate a puterii de excitare, în spectrul de emisie apar linii înguste de emisie pe fundalul benzii largi de emisie spontană. La o creștere ulterioară a intensității de pompare, spectrele sunt dominate de linii ascuțite de emisie, iar intensitatea la ieșire începe din nou să depindă liniar de intensitatea de excitare fapt marcat pe grafic de o nouă linie orizontală. După cum se aștepta, pragul emisie laser practic crește la creșterea temperaturii, cu excepția scăderii pragului emisie laser în intervalul de temperaturi de la 10 K la 100 K observată în tetrapodul mare (12 μm). Acest comportament ar putea fi explicat de o interacțiune specifică dintre curba de amplificare și factorii de calitate ai modurilor emisie laser. Se știe că curba de amplificare se poate deplasa spre energii mai joase sau mai înalte datorită renormalizării benzii interzise, schimbărilor în valoarea indicelui de refracție, ecranării energiei de legătură a excitonilor și interacțiunii de schimb exciton–exciton [136, 139, 155].

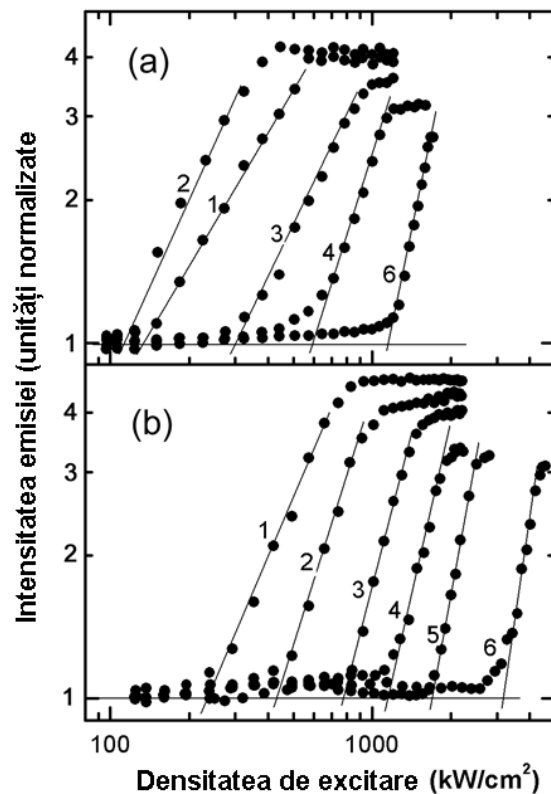


Fig.4.15. Dependența intensității emisie de densitatea puterii de excitare pentru o tetrapodă de ZnO cu o lungime a picioarelor de 12 μm (a) și 1 μm (b) măsurată la temperaturi diferite: 1 – 10 K; 2 – 100 K; 3 – 150 K; 4 – 200 K; 5 – 250 K; 6 – 300 K. Intensitatea emisie a fost împărțită la densitatea puterii de excitare și a fost normalizată la unitate pentru densități joase ale puterii de excitare.

S-ar putea ca, în jurul temperaturii de 100 K, profilul amplificării să (se) suprapună (pe) modurile emisiei laser cu cei mai mari factori de calitate. Totuși acest fenomen necesită investigații suplimentare în special cu durate diferite ale impulsurilor de excitație. S-a arătat anterior că profilurile de amplificare sunt diferite pentru durate diferite ale impulsurilor de excitație [153]. De asemenea, există și o creștere semnificativă a pragului emisiei laser la descreșterea dimensiunii tetrapodei de la 12 până la 1 μm .

Studiul dispersiei indicelui de refracție al oxidului de zinc din analiza modurilor Fabry–Pérot în micro-tetrapode de ZnO.

Frecvențele rezonatorului depind de dispersia indicelui de refracție. Pe de altă parte, structura modurilor de emisie laser poate fi utilizată pentru investigarea dispersiei indicelui de refracție, ceea ce este dificil de efectuat în regiunea rezonanței excitonice prin intermediul metodelor tradiționale cum ar fi elipsometria spectrometrică cu unghi variabil (VASE) [254 – 257] și analiza franjelor de interferență în spectrele optice [257, 258]. Indicele de refracție este determinat în mod fiabil în regiunea lungimilor de undă mari, unde datele sunt bine modelate de ecuațiile de dispersie Sellmeier sau Cauchy. În același timp, datele prezentate de diferiți autori diferă foarte mult în regiunea de la marginea benzii interzise, unde se observă modurile laser. La aceste lungimi de undă scurte, măsurările sunt deosebit de afectate de absorbția puternică, rezonanțele excitonice și interferența undelor adiționale [259, 260], având ca rezultat o structură de franje de interferență diferită semnificativ de cea clasică Fabry–Pérot.

Cunoașterea dispersiei indicelui de refracție este importantă pentru interpretarea și calcularea modurilor laser, proiectarea dispozitivelor optoelectronice bazate pe ZnO, calcularea structurii benzilor fotonice și proiectarea cristalelor fotonice și laserelor cu cristale fotonice bazate pe ZnO [261]. Pe de altă parte, dacă este cunoscută natura și parametrii unui rezonator laser, structura modurilor laser poate fi utilizată pentru cercetarea dispersiei indicelui de refracție, deoarece intervalul dintre moduri este foarte sensibil la dispersia indicelui de refracție.

După cum este menționat în paragraful precedent, descreșterea monotonă a distanței dintre aceste linii înguste, care se datorează evident creșterii dispersiei indicelui de refracție la apropierea de rezonanța excitonică (vezi, de exemplu, Referința 258), este un indiciu la originea lor legată de modurile longitudinale Fabry–Pérot. Cum va fi discutat mai jos, conform datelor din literatură pentru temperatura camerei [252, 254, 150, 262], dispersia indicelui de refracție crește de la 2,5 la 15 μm^{-1} la descreșterea lungimii de undă în intervalul de la 390 până la 385 nm. Dacă se calculează intervalul dintre modurile emisiei laser pentru un rezonator de 12 μm conform acestei dispersii a indicelui de refracție, se poate vedea că intervalul dintre moduri

crește de două ori în acest interval de lungimi de undă. Datele privitoare la poziția energiilor modurilor sunt rezumate în Tabelul 4.1. Din el se poate vedea că intervalul dintre moduri la temperaturi joase crește de asemenea de 1,5 – 2 ori la descreșterea lungimii de undă într-un interval similar. Cel mai probabil, modurile laser provin din piciorul tetrapodei îndreptat perpendicular la substrat, adică îndreptat spre spectrometru, după cum este arătat în Figura 4.12.

Tabelul 4.1. Poziția energiei modurilor laser în eV observate într-o tetrapodă de ZnO cu picioare de 12 μm lungime la temperaturi diferite.

10 K	100 K	150 K	200 K	300 K
3.3200	3.2942	3.2748	3.2493	3.2048 (a)*
3.3252	3.3017	3.2846	3.2583	3.2141 (a)*
3.3301	3.3092	3.2933	3.2662	3.2206 (a)*
3.3342	3.3155	3.2997	3.2720	3.2102 (b)*
3.3376	3.3208	3.3045		3.2177 (b)*
				3.2157 (c)*
				3.2218 (c)*

*modurile măsurate la 10, 100, 150 și 200 K corespund piciorului tetrapodei îndreptat către spectrometru și marcat cu (a), în timp ce la $T = 300\text{ K}$ există o contribuție suplimentară de la picioarele marcate cu (b) și (c).

Intervalul dintre modurile unui rezonator Fabry–Pérot este $\Delta\lambda = (1/L)\left[\lambda^2/2\right](n - \lambda dn/d\lambda)^{-1}$, unde L este lungimea rezonatorului, iar n este indicele de refracție la lungimea de undă λ [251]. Dispersia de ordinul întâi $dn/d\lambda$ calculată conform acestei relații din poziția modurilor laser la diferite temperaturi este prezentată în Figura 4.16. Calculele au fost efectuate presupunând că lungimea rezonatorului este egală cu lungimea piciorului tetrapodei, adică, 12 μm , cu datele pentru indicele de refracție din Referința 258. De notat că noi nu am luat în considerare o posibilă reducere a indicelui de refracție indusă de plasma de electroni și goluri care se conține în cel puțin o parte din picioarele tetrapodelor [237]. Pe de altă parte, variația indicelui de refracție cu 5% nu afectează semnificativ rezultatele calculelor dispersiei indicelui de refracție.

Figura 4.16 (pătratele roșii) ilustrează și unele date disponibile din literatură ale dispersiei indicelui de refracție al oxidului de zinc măsurate la temperatura camerei. Pătratul marcat cu 6 corespunde datelor publicate în Referința 262. Valoarea marcată cu 7 a fost calculată din modurile laser Fabry–Pérot în nanofire de ZnO [252]. Datele marcate cu 8 au fost calculate din măsurări VASE [254] și au fost confirmate prin analiza modurilor laser dintr-un picior de

tetrapodă [150]. Se poate vedea că datele noastre de dispersie de ordinul întâi la temperatura camerei (pătratele 5) corespund perfect cu datele din literatură, ceea ce demonstrează că emisia laser se datorează modurilor longitudinale Fabry–Pérot dintr-un picior de tetrapodă. Curba de dispersie calculată presupunând emisia laser datorită formării rezonatoarelor în perechi de picioare ale tetrapodei se află mult mai jos decât datele din literatură (pătratele goale 9). În ceea ce privește datele la temperaturi joase, ele sunt rar prezentate în literatură. Deplasarea curbei de dispersie spre lungimi de undă mai scurte la micșorarea temperaturii se datorează deplasării rezonanței excitonice spre energii mai mari ale fotonilor. Renormalizarea axei lungimilor de undă ale tuturor datelor măsurate pentru dispersia indicelui de refracție, luând în considerație dependența de temperatură a benzii interzise, este prezentată în imaginea inserată în Figura 4.16. Aceste date se interpolează bine cu dependența $dn/d\lambda \sim (\lambda - \lambda_{exc})^{-3}$, în conformitate cu modelul Cauchy, pentru lungimi de undă destul de mari în raport cu rezonanța excitonică $\lambda - \lambda_{exc} > 6 \text{ nm}$. Totodată, datele experimentale deviază semnificativ de la această dependență la lungimi de undă apropiate de rezonanța excitonică.

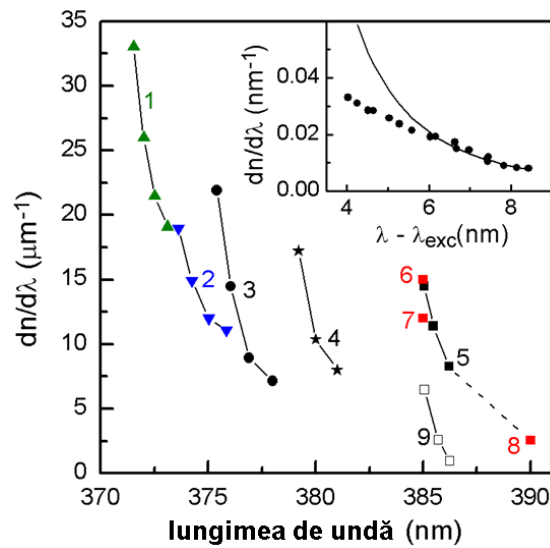


Fig.4.16. Dispersia indicelui de refracție al oxidului de zinc calculată din pozițiile modurilor laser FP într-o tetrapodă cu lungimea picioarelor de $12 \mu\text{m}$ măsurate la 10 K (1, triunghiuri verzi îndreptate în sus); 100 K (2, triunghiuri albastre îndreptate în jos); 150 K (3, cercuri); 200 K (4, asteriscuri); 300 K (5, pătrate). Sunt prezentate și datele din literatură conform Referinței 262 (6, pătrat roșu); Referinței 252 (7, pătrat roșu) și Referințelor 254, 150 (8, pătrat roșu). Pătratele goale (9) reprezintă dispersia calculată presupunând emisia laser în perechi de picioare ale tetrapodei. Datele dispersiei indicelui de refracție sunt incluse într-un grafic cu originea axei lungimilor de undă corespunzând poziției liniei excitonice în ZnO. Linia continuă în graficul

$$\text{inserir reprezintă o dependență } dn/d\lambda = 4,5(\lambda - \lambda_{exc})^{-3}.$$

4.3. Studiul comparativ al modurilor ghidate și rezonatoarelor aleatoare în structuri formate din nanotije de ZnO

În scopul de a cerceta mecanismele laser în structurile aleatoare de nanotije, a fost produsă o nanostructură dezordonată prin fluctuația cu 5 °C a temperaturii substratului în timpul procesului de creștere prin metoda CVD la presiune joasă și a variației fluxului de gaze, cum e arătat în Figura 4.17 [263]. Aceste condiții de creștere au dus la aranjarea întâmplătoare a direcțiilor de creștere a nanotijelor și la variația puternică a parametrilor geometrici ai tijelor. Spectrele de emisie ale acestui ansamblu de nanotije de ZnO, la excitarea cu impulsuri laser de 10 ns, reprezintă o bandă de emisie spontană pentru puteri de excitare până la 0,25 MWcm⁻², cu apariția la pompare optică sporită a unei benzi de emisie intensă în partea energiei joase a spectrelor (Figura 4.18). Probabil că această bandă de emisie rezultă din suprapunerea unui număr mare de moduri laser din nanotije cu o distribuție largă a parametrilor geometrici, după cum se observă în Figura 4.17.

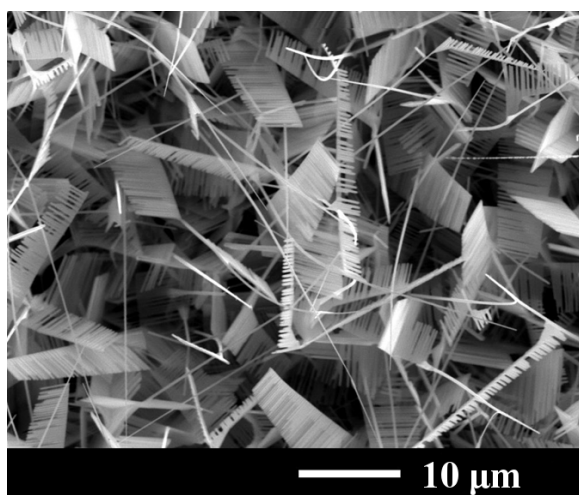


Fig.4.17. Imagine SEM a unei structuri dezordonate de nanotije produsă prin fluctuarea parametrilor creșterii.

Un alt mecanism posibil al emisieii laser rezultă din amplificarea luminii, datorită împrăștierii coerente a fotonilor în mediile aleatoare [24, 160, 169, 264 – 266]. Totuși, analiza dependenței pragului emisieii laser de aria suprafeței excitate, prezentată mai jos, în comparație cu efectul laser în straturile de ZnO crescute prin metoda MOCVD, susține supoziția despre suprapunerea modurilor laser ghidate din nanotije cu diverși parametri geometrici în defavoare ipotezei efectului laser aleator, datorat împrăștierii luminii în aglomerarea dezordonată de nanotije.

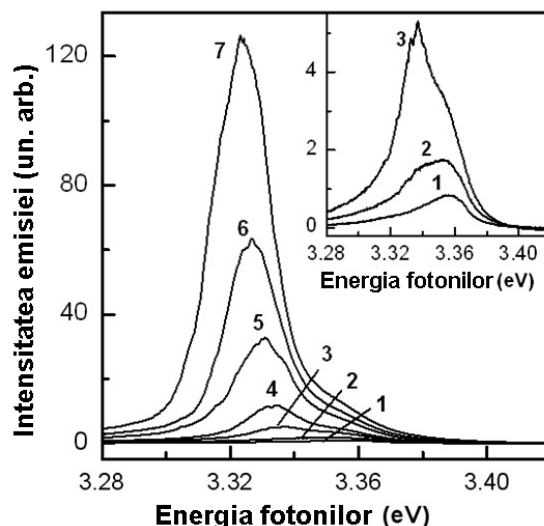


Fig.4.18. Emisia laser într-o structură dezordonată de nanotije măsurată cu densități ale puterii de excitare diferite (în kW/cm^2): 1 – 200; 2 – 250; 3 – 350; 4 – 500; 5 – 1200; 6 – 1500; 7 – 2200. Spectrele au fost excitate cu impulsuri laser de 10 ns la 10 K și integrate pentru 200 de impulsuri.

După cum s-a menționat în capitolul precedent, morfologia straturilor de ZnO crescute prin metoda MOCVD este dirijată prin schimbarea debiturilor de gaze în soba de creștere. La valori ridicate a debitului de Ar de la sursă (de exemplu 140 sccm), totodată menținând o valoare joasă (de exemplu 40 – 50 sccm) a debitului argonului în al doilea flux de gaze, se obțin straturi dense de ZnO. Morfologia acestor structuri se explică prin menținerea unui echilibru a precursorului de Zn de la sursă și a oxigenului din fluxul al doilea de gaze. La o concentrație mare a ambelor componente (debitul ridicat de la sursă și o valoare joasă a raportului Ar/O_2 în fluxul al doilea de gaze) se formează condiții favorabile pentru o creștere rapidă a materialului ZnO având ca rezultat obținerea straturilor masive și dense. În cazul când componentele sunt disproporționate (de exemplu la valori joase a debitului de Ar de la sursă și o valoare joasă a raportului Ar/O_2 în fluxul al doilea de gaze, adică o concentrație joasă a precursorului de Zn și o concentrație înaltă a oxigenului, sau vice-versa) condițiile de creștere sunt nefavorabile, are loc o creștere lentă, care conduce la formarea nanopunctelor. În condiții intermediare, de exemplu la o valoare aproximativ egală a tuturor celor trei debite (în diapazonul 100 – 140) se obțin straturi mai puțin dense de ZnO cu morfologia ilustrată în Figura 4.19(c, d). La valori joase a debitului de Ar de la sursă (de exemplu 40 sccm) și la un conținut aproximativ egal de Ar și O_2 în fluxul al doilea (de exemplu 130 sccm și 140 sccm) se obțin nanotije cu morfologia ilustrată în Figura 4.19(a, b).

Spectrele de emisie la excitarea cu impulsuri de nanosecunde (Figura 4.20) sunt similare pentru aceste două tipuri de structuri ZnO ilustrate în Figura 4.19. Când puterea de pompare

atinge un prag înalt de $8,2 \text{ MWcm}^{-2}$, din benzile largi singulare de emisie apare o oscilație spectaculoasă a emisieii cu o lățime îngustă a liniilor de 2 meV. La mărirea puterii de pompare, au fost detectate moduri laser multiple cu feedback coerent puternic la lungimi de undă între 387 și 392 nm (3,16 și 3,2 eV). Efectul laser convențional datorat rezonatoarelor Fabry–Pérot (FP) este puțin probabil să aibă loc în nanotijele de ZnO din cauza suprafețelor de sus ascuțite cu pierderi optice mari și amplificare optică insuficientă în nanotijele scurte de aproximativ $1 \mu\text{m}$ lungime. Nu se așteaptă nici ca nanotijele ascuțite de ZnO să suporte modurile laser ghidate datorită formei lor geometrice și formei ondulate a suprafeței lor, ilustrate în Figura 4.19(b), care duce la împrăștierea puternică a luminii și la pierderi optice mari. Pe de altă parte, laserul aleator nu necesită un rezonator obișnuit, în schimb depinde de proprietățile materialului de împrăștiere a luminii. Acțiunea laserului aleator este posibilă în ambele tipuri de straturi de ZnO cu morfologia prezentată în Figura 4.19. Lungimea de amplificare corespunzătoare este destul de mare și parcursul liber mediu al fotonilor de-a lungul direcției laterale este suficient de scurt pentru a satisface condițiile de acțiune ale laserului aleator. Datorită creșterii straturilor de ZnO pe substraturi de oxid de siliciu, diferența indicelui de refracție a stratului de ZnO la interfața cu aer și cu oxidul de siliciu $n_r = 1(\text{aer}) / n_r = 2,4 (\text{ZnO}) / n_r = 1,5 (\text{oxidul de siliciu})$ permite împrăștierea puternică și amplificarea de-a lungul stratului de ZnO, care rezultă în acțiunea laserului aleator.

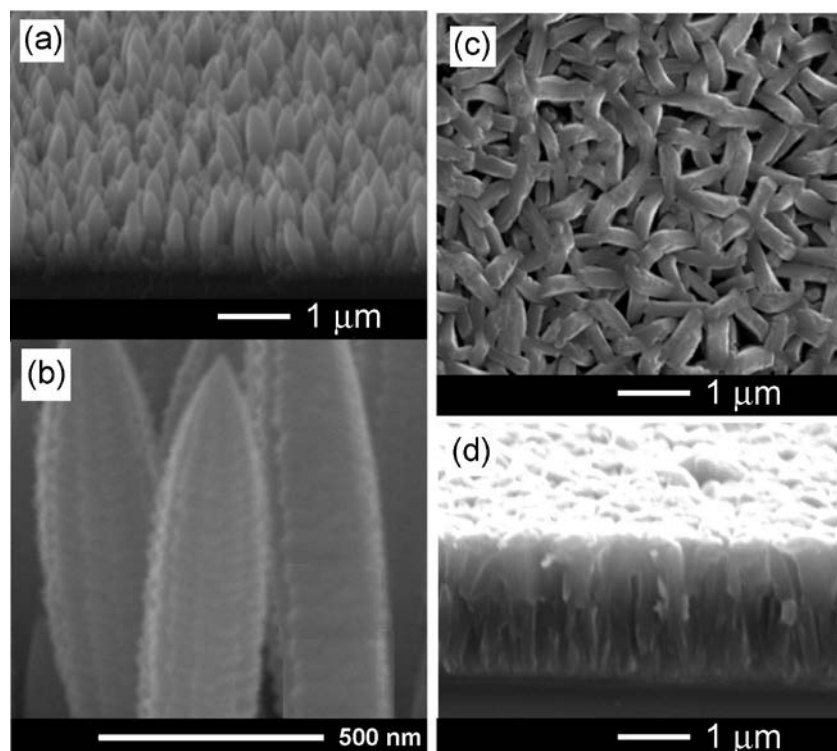


Fig.4.19. Imagini SEM ale straturilor nanostructurate de ZnO crescute prin MOCVD. Pentru explicații vezi textul.

Spre deosebire de efectul laser descris în paragraful precedent, unde nu s-a înregistrat nici o schimbare în spectrele laser de la impuls la impuls de pompare, în Figura 4.20 se observă o variație semnificativă a spectrelor laser. Există o tendință generală de deplasare a emisie spre lungimi de undă mai mari la creșterea densității puterii de excitare, asemănător cu comportamentul în nanotijele singulare sau în masive de nanotije cu parametrii geometrici omogeni. Cu toate acestea, spectrele diferă foarte mult de la impuls la impuls de excitare, și, uneori, sunt deplasate spre lungimi de undă mai scurte, în ciuda creșterii densității puterii de excitare. Variații similare ale spectrelor laser de la impuls la impuls au fost cercetate anterior pentru laserele aleatoare în pulberi de ZnO [267, 268]. S-a sugerat că variațiile aleatoare ale spectrelor laser sunt cauzate de fluctuația numărului de fotoni spontani, care participă la acumularea emisie modurilor laser.

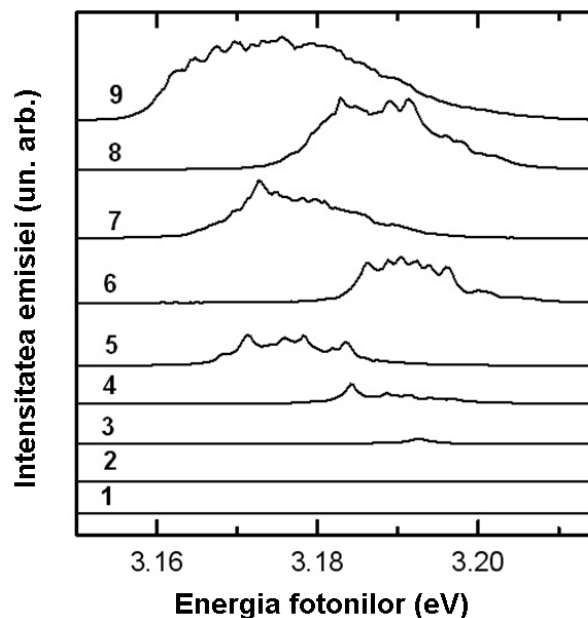


Fig.4.20. Emisia laser din straturile nanostructurate de ZnO crescute prin metoda MOCVD măsurată la temperatura camerei cu densități ale puterii de excitare diferite (în MW/cm^2):

1 – 2,5; 2 – 7,0; 3 – 9,5; 4 – 16,5; 5 – 25,0; 6 – 29,5; 7 – 42,0; 8 – 52,0; 9 – 70,0.

Pentru a compara mecanismele emisie laser din punctul de vedere al rezonatoarelor în structura dezordonată de nanotije, ilustrată în Figura 4.17, și în straturile cu morfologia arătată în Figura 4.19, a fost investigată influența ariei A_p a spotului de pompare pe suprafața probei, asupra pragului emisie laser I_{th} . Pragul emisie laser a fost determinat din apariția unei schimbări a pantei în graficul dependenței intensității de emisie în probele de ZnO în raport cu densitatea puterii de pompare incidente (puterea de pompare la care apare această schimbare fiind considerată ca prag al emisie laser), precum și din momentul apariției modurilor laser înguste în

spectrul de emisie (puterea de pompare la care apar aceste benzi de emisie înguste fiind considerată ca prag al emisieii laser).

Figura 4.21 ilustrează dependența intensității emisieii din structurile de ZnO menționate mai sus la două temperaturi de densitatea puterii de excitare pentru o arie fixă a suprafeței excitate. Pentru ambele tipuri de probe, pragul emisieii laser, indicat în figură prin săgeți, este mai mare de 7 ori la temperatura camerei în comparație cu 10 K. Aceasta se datorează eficienței de emisie mai mari la temperatură joasă și probabil mecanismelor diferite de emisie stimulată. Pe de altă parte, pragul emisieii laser în ansamblul de nanotije de ZnO este mult mai jos în comparație cu cel din straturile dezordonate de ZnO. Luând în considerare faptul că proprietățile de emisie ale celor două tipuri de probe, la excitarea continuă, sunt practic identice, se poate presupune că proprietățile diferite ale emisieii laser sunt legate de caracteristicile diferite ale rezonatoarelor.

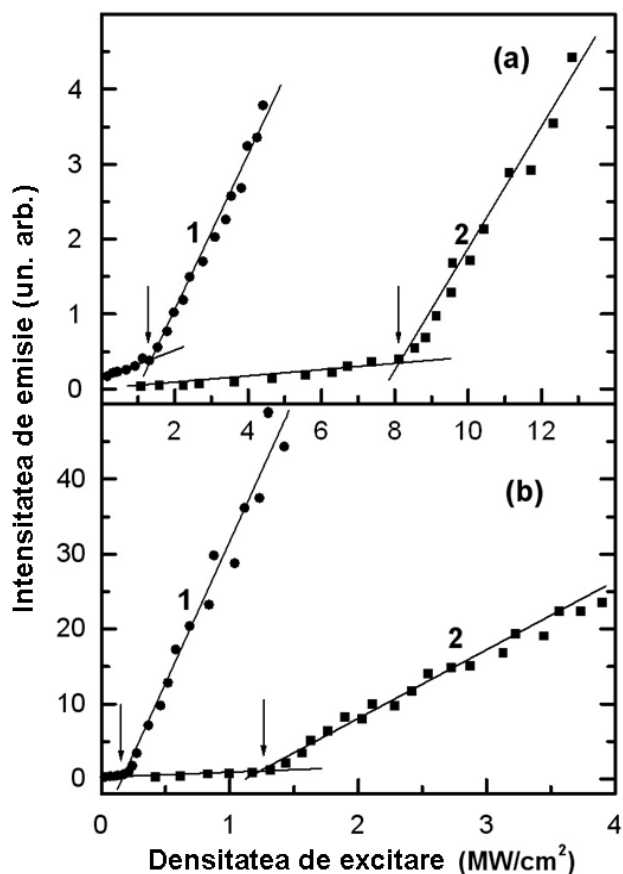


Fig.4.21. Intensitatea emisieii integrată spectral în funcție de densitatea puterii de pompare incidente măsurată la 10 K (1) și 300 K (2): (a) pentru straturile de ZnO cu morfologia din Figura 4.19(a); (b) pentru nanotije de ZnO cu morfologia din Figura 4.17. Aria suprafeței excitate este 0,15 mm².

Un studiu cantitativ al efectului laser aleator, efectuat pe polimeri dopați cu molecule de colorant și microparticule, precum și pe pelicule de ZnO [24, 269], a demonstrat că comportamentul unui laser aleator depinde, în mod critic, de aria spotului de pompaj. De asemenea, depinde și de dimensionalitatea mediului aleator [269]. S-a arătat că pragul emisiei laser trebuie să fie proporțional cu $A_p^{-0,5}$ într-un mediu aleator bidimensional și cu $A_p^{-0,75}$ într-un mediu aleator tridimensional.

În Figura 4.22 sunt prezentate grafic intensitatea incidentă de pompaj la pragul emisiei laser în funcție de aria spotului de pompaj pe suprafața probei.

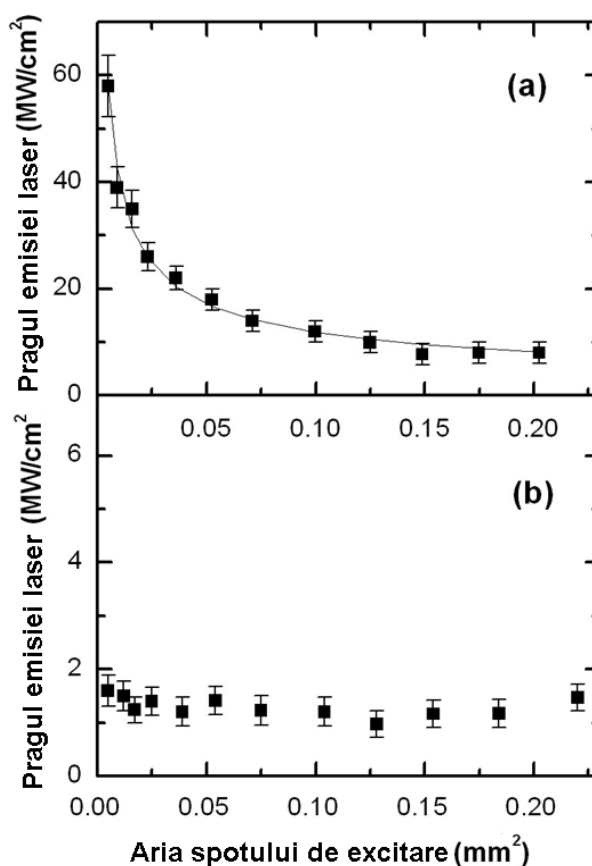


Fig.4.22. Pragul emisiei laser în funcție de aria spotului de pompaj pe suprafața probei măsurat la temperatura camerei: (a) – pentru straturile de ZnO cu morfologia din Figura 4.19(a); (b) – pentru nanotije de ZnO cu morfologia din Figura 4.17. Curba continuă din (a) corespunde

$$\text{dependenței } I_{th} = 3,5A_p^{-0,53}.$$

Pragul emisiei laser în ansamblul nanotijelor de ZnO este independent de aria fasciculului de pompaj. Acest comportament sugerează că spectrul de emisie rezultă din suprapunerea modurilor laser din nanotije individuale. În straturile de ZnO dezordonate, pragul emisiei laser I_{th} crește la descreșterea ariei suprafeței excitate A_p . Aproximarea punctelor experimentale printr-o

curbă arată că dependența pragului emisiei laser de aria spotului de excitare $I_{th} = (3,5 \pm 0,4)A_p^{-(0,53 \pm 0,03)}$ este în concordanță cu modelul bidimensional al mediului aleator. Straturile de ZnO cercetate pot fi considerate într-adevăr ca medii aleatoare bidimensionale (2D), deoarece lumina este împrăștiată în planul stratului de ZnO, în timp ce confinarea optică în direcția perpendiculară pe suprafața stratului se realizează prin reflexie internă totală datorită diferenței indicelui de refracție al stratului de ZnO și cel a aerului sau al suportului de oxid de siliciu, după cum s-a discutat mai sus.

4.4. Microlasere aleatoare în straturi poroase de ZnO produse în baza templatelor de ZnSe și ZnTe

Emisia laser pompată optic a fost observată anterior în pelicule nanocristaline subțiri de ZnO de calitate înaltă, obținute prin oxidarea termică a peliculelor subțiri de ZnS, care au fost crescute pe substraturi de SiO₂, prin tehnica de depunere chimică metal-organică din faza de vapori la presiune joasă [270]. Efectul laser a fost atribuit mai multor moduri longitudinale ale unui rezonator Fabry–Pérot, produs prin focalizarea luminii laserului de excitare cu o lentilă cilindrică, într-o microfâșie dreptunghiulară. Atribuirea s-a bazat pe o concordanță bună între modurile longitudinale calculate ale unui rezonator optic, cu lungimea egală cu întreaga fâșie de excitare și distanța dintre liniile modurilor.

Aceste rezultate sugerează că ZnS ar putea fi utilizat pentru pregătirea mediilor laser aleatoare, printr-o transformare în ZnO nanostructurat. Totuși, ne vom concentra atenția asupra cristalelor de ZnSe, luând în considerare unul din avantajele sale față de ZnS. Și anume, ZnSe oferă posibilitatea de a pregăti template poroase cu morfologie controlată, care este foarte importantă pentru dezvoltarea viitoare. În Capitolul precedent a fost demonstrată obținerea templatelor de ZnSe poros cu dimensiuni caracteristice ale porilor și pereților porilor în intervalul de la 40 nm la 1 μm, prin corodarea electrochimică a cristalelor masive de ZnSe. Aceste tehnologii sunt greu realizabile cu cristale de ZnS, datorită efectelor puternice de auto-compensare a conductibilității. Prin urmare, posibilitatea de a pregăti template de ZnSe cu porozitate variabilă va oferi mijloace suplimentare pentru a dirija proprietățile de împrăștiere a luminii și capacitatea fonică a mediului. Chiar și calcinarea plachetelor monocristaline masive de ZnSe rezultă în formarea unui material nanostructurat uniform, cu dimensiunea medie a granulelor între 100 și 200 nm, după cum se arată în Figura 3.40(a) din Capitolul precedent, acest material nanostructurat fiind potrivit pentru acțiunea laserului aleator.

Spectrele de emisie ale unei probe de ZnO poros cu morfologia din Figura 3.40(a), la excitarea cu impulsuri de nanosecunde, sunt prezentate în Figura 4.23.

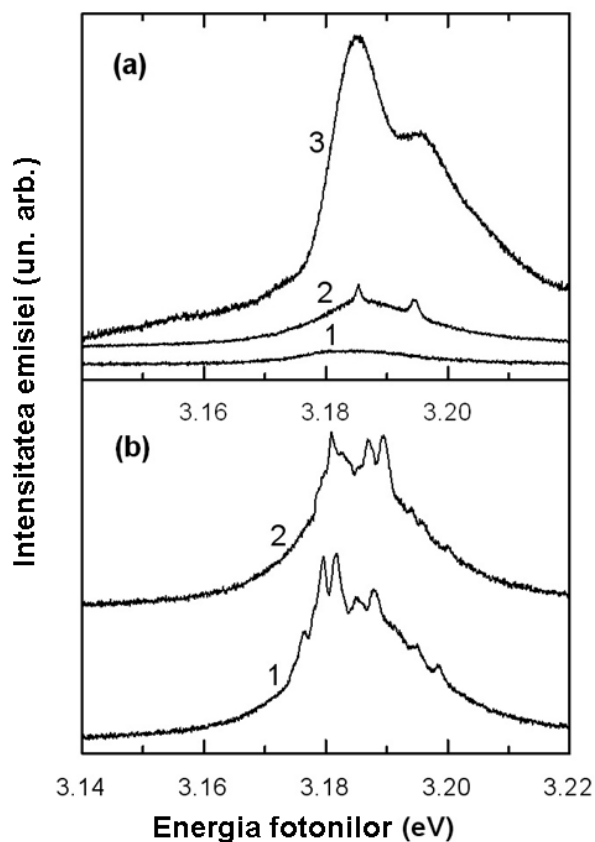


Fig.4.23. (a) Spectrele de emisie ale unei probe nanostructurate de ZnO măsurată la temperatura camerei cu densitatea puterii de excitare de $1,2 \text{ MW/cm}^2$ (1); $4,7 \text{ MW/cm}^2$ (2) și $6,8 \text{ MW/cm}^2$ (3). Spectrele au fost excitate cu impulsuri laser de 10 ns și integrate pentru 30 de impulsuri. (b) Spectrele au fost măsurate cu două impulsuri laser de excitare consecutive la densitatea de pompare de $5,7 \text{ MW/cm}^2$.

Deplasarea emisiei spre lungimi de undă mari, în comparație cu Figura 3.43, se datorează faptului că spectrele din Figura 3.43 au fost măsurate la temperaturi scăzute, iar cele din Figura 4.23 au fost măsurate la temperatura camerei. În afară de aceasta, emisia la excitarea continuă provine de la recombinarea excitonilor, în timp ce emisia la excitarea în impulsuri cu durata de nanosecunde la densități mari ale puterii de excitare se datorează recombinării în plasma de electroni și goluri [13, 137, 166, 236]. Când puterea de pompare atinge un prag de $4,5 \text{ MW cm}^{-2}$, din spectrul larg de emisie apar două linii înguste. Se presupune că aceste linii au legătură cu modurile laser din rezonatoarele aleatorii cu cel mai înalt factor de calitate. Pe măsură ce puterea de pompare crește mult peste prag, spectrul de emisie integrat pentru 30 de impulsuri de pompare progresează în câteva benzi mai largi cu lărgimea (FWHM) de aproximativ 10 meV. Se

presupune că aceste benzi rezultă din suprapunerea multor moduri aleatorii în spectrul integrat, deoarece, la pompare înaltă, factorul de calitate al modurilor nu este atât de critic pentru excitare. Apariția efectului laser aleator în materialul nanostructurat de ZnO este indicat de variația spectrelor emisiei laser de la impuls la impuls de pompare, după cum se arată în Figura 4.23(b). După cum s-a menționat în paragraful precedent, variații similare ale spectrului emisiei laser de la impuls la impuls au fost analizate pentru lasere aleatoare cu pulberi de ZnO [267, 268], dar și în structuri dezordonate cu o morfologie specifică produse prin metoda MOCVD. S-a sugerat că variațiile aleatoare ale spectrului emisiei laser sunt cauzate de fluctuația numărului de fotoni spontani, care participă la realizarea emisiei laser a modurilor laser. Factorul de calitate ($Q = \nu/\Delta\nu$) obținut pentru o lățime a maximului de 2 meV determinată din Figura 4.23(b) este în jur de 1500.

Mecanismul de emisie laser aleatoriu în aceste structuri este confirmat și prin analiza dependenței pragului emisiei laser I_{th} de aria A_P a spotului de pompare pe suprafața probei. Pragul emisiei laser a fost determinat din schimbarea pantei în graficului intensității emisiei în funcție de densitatea puterii de pompare incidente, precum și din densitatea puterii de pompare incidente la care se observă apariția modurilor laser înguste în spectrul de emisie.

Figura 4.24(a) prezintă dependența intensității emisiei de densitatea puterii de excitare măsurată la temperatura camerei pentru o arie fixă a suprafeței excitate. În Figura 4.24(b) este prezentată grafic intensitatea incidentă de pompare la pragul emisiei laser în funcție de aria spotului de pompaj pe suprafața probei. Pragul emisiei laser I_{th} crește la micșorarea ariei A_P conform dependenței $I_{th} = (1,5 \pm 0,2)A_P^{-(0,72 \pm 0,02)}$ în conformitate cu modelul unui mediu aleator tridimensional, după cum s-a discutat în paragraful precedent [269].

Puterea fonică a mediului de împrăștiere este definită în termenii parcursul liber mediu de transport l_t , care este distanța medie necesară pentru schimbarea aleatoare a direcției propagării luminii prin împrăștiere. O valoare mică a l_t corespunde unei împrăștieri eficiente sau unei puteri fonice înalte. Pentru a caracteriza puterea fonică a probelor, parcursul liber mediu de transport l_t este dedus din măsurările retroîmprăștierii coerente (CBS). CBS se referă la o creștere a intensității reflectate de la o probă cu împrăștieri multiple dezordonate exact în direcția retroîmprăștierii. Această creștere se datorează interferențelor undelor ce se propagă de-a lungul traiectoriilor optice cu inversie de timp. Dependența unghiulară măsurată a probelor de ZnO ce manifestă retroîmprăștiere cu morfologii ilustrate în Figura 3.44(a) sunt prezentate în Figura 4.25(a). Lățimea conului CBS la jumătatea înălțimii W este legată direct de parcursul liber mediu de transport l_t . Pentru o probă neabsorbantă și semi-infinită, această relație este

$l_t = 0,7\lambda(1 - R)/2\pi W$, unde R este reflecția internă luată ca medie pentru diferite unghiuri și polarizări la marginea probei. Cu $W = 11$ mrad, iar $R = 0,75$, valoarea determinată a parcursului liber mediu de transport este $l_t = 1,5 \mu\text{m}$.

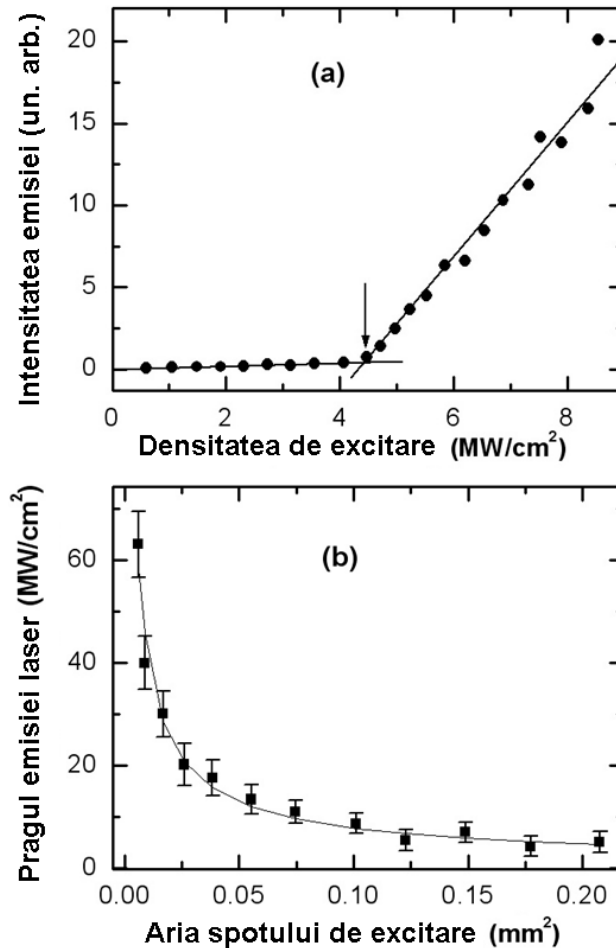


Fig. 4.24. (a) Intensitatea emisiei integrată spectral de la o probă nanostructurată de ZnO ca funcție de densitatea puterii de pompare incidente măsurată la 300 K cu aria suprafeței excitate de $0,18 \text{ mm}^2$. (b) Pragul emisiei laser în funcție de aria fascicolului de pompaj pe suprafața probei (b). Curba continuă din (b) corespunde dependenței $I_{th} = 1,5A_p^{-0,72}$.

Spectrele de emisie ale unei probe de ZnO poros cu morfologia din Figura 3.44(a) la excitare cu impulsuri de nanosecunde sunt arătate în Figura 4.25(b). Când puterea de pompare atinge un prag de $3,5 \text{ MW/cm}^2$, intensitatea emisiei crește brusc, iar banda de emisie se îngustează semnificativ. În afară de aceasta, o serie de linii înguste apare în spectrele de emisie la creșterea densității puterii de excitare. Se presupune că aceste linii sunt legate de modurile emisiei laser în rezonatoarele aleatoare cu cel mai înalt factor de calitate.

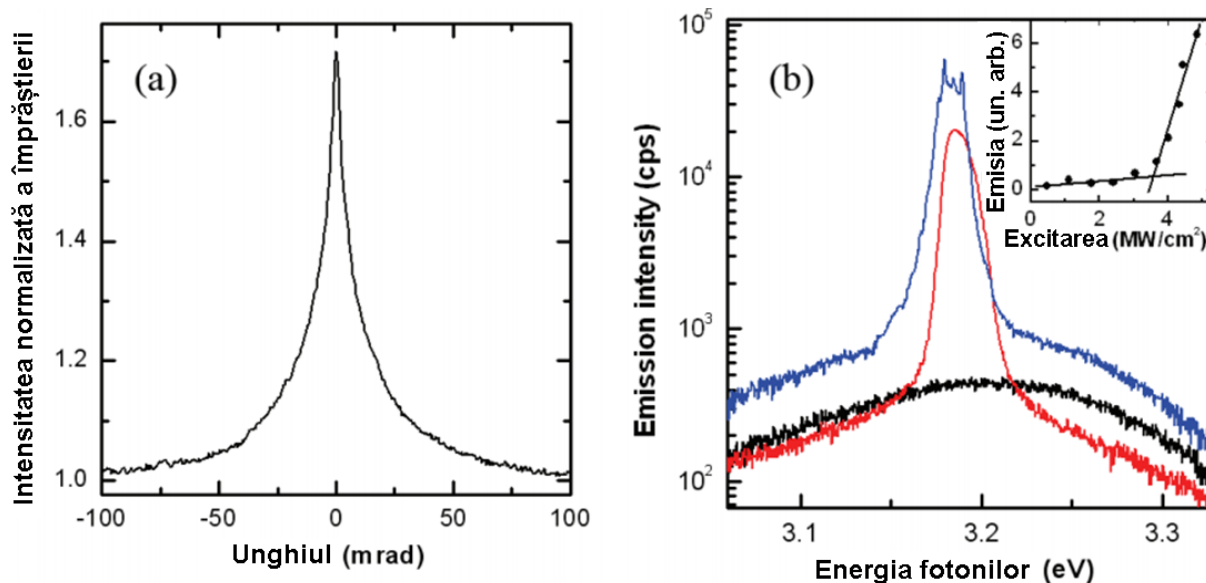


Fig.4.25. (a) Dependența unghiulară a retroîmprăștierii măsurată pentru o probă de ZnO cu morfologia ilustrată în Fig.3.44(a). (b) Spectrele de emisie ale unei probe de ZnO nanostructurată măsurată la temperatura camerei cu densitatea puterii de excitație de 1,1 MW/cm² (1), 4,3 MW/cm² (2) și 4,9 MW/cm² (3). Spectrele au fost excitate cu impulsuri laser de 10 ns și integrate pentru 30 de impulsuri. Imaginea inserată reprezintă dependența intensității emisie de densitatea puterii de excitație.

4.5. Moduri de tipul „galerie șoptitoare” în microdiscuri de ZnO și combinarea rezonatelor de tipul „galerie șoptitoare” cu rezonatoare laser aleatoare în microstructuri formate din nanotije de ZnO.

Microdiscuri de ZnO cu diametre diferite au fost crescute cu instalația MOCVD după cum este descris în Capitolul precedent. Figura 4.26 arată spectrele de emisie ale microdiscurilor de ZnO cu diametre de circa 1,8 μm și grosime de 100 nm (vezi Fig. 3.7b) pe un substrat de oxid de siliciu la diferite densități ale puterii de excitație. Când densitatea puterii de pompă este mai joasă de 3,7 MWcm⁻², spectrele prezintă doar o bandă largă de emisie spontană. La densități ale puterii de excitație ce depășesc pragul de 3,7 MWcm⁻² apar mai multe maxime cu lărgimea FWHM de 5 meV suprapuse pe banda largă de emisie spontană. Odată cu creșterea intensității de pompă, amplificarea devine suficient de mare pentru a permite modurilor de rezonator cu pierderi mai mari să înceapă emisia laser, în timp ce intensitatea emisie spontane crește și ea. Când intensitatea excitației atinge 12,1 MWcm⁻², sunt deja în total șase moduri laser.

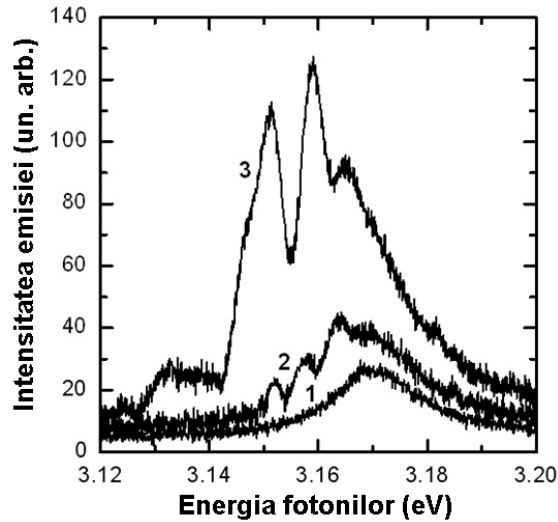


Fig.4.26. Spectrele de emisie ale microdiscurilor de ZnO măsurate la temperatura camerei la excitarea cu impulsuri laser de 10 ns cu densitatea de pompare de 2,2 MW/cm² (1), 4,2 MW/cm² (2) și 12,1 MW/cm² (3). Aria suprafeței excitate este 0,05 mm².

Odată ce emisia laser este observată în probe cu o densitate joasă de microdiscuri de ZnO pe substrat de oxid de siliciu, ea nu poate fi atribuită emisiei laser aleatoare cauzată de împrăștierea multiplă într-un mediu dezordonat [154]. Astfel, considerăm că microdiscurile de ZnO formează un rezonator natural în care lumina va fi închisă și va forma feedbackul optic pentru efectul laser. Emisia laser de asemenea nu poate fi atribuită modurilor Fabry–Pérot datorate reflexiilor de la fațetele hexagonale ale microdiscurilor (FP1 în Figura 4.27). Cu o lungime a rezonatorului de 100 nm (grosimea discului), indicele de refracție al ZnO de 2,4 și lungimea de undă de rezonanță $\lambda = 390$ nm, intervalul dintre modurile longitudinale $\Delta\lambda = \lambda^2/2nL$ ar trebui să fie 320 nm. Astfel, un singur mod Fabry–Pérot poate exista în întregul interval FL măsurat (3,1 – 3,2 eV). Am observat, de fapt, câteva moduri laser la intensitate înaltă de pompare. Acestea s-ar putea datora grosimilor diferite ale discurilor. Însă, emisia laser în aceste rezonatoare Fabry–Pérot este mai puțin probabilă datorită amplificării optice insuficiente în rezonatoarele scurte de circa 100 nm. Factorii de calitate ($Q = \nu/\Delta\nu$) obținuți pentru microdiscuri sunt în jur de 640.

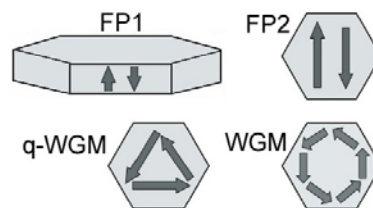


Fig.4.27. Schemele modurilor posibile ale rezonatoarelor din microdiscuri.

Factorul Q pentru rezonatorul Fabry–Pérot poate fi calculat cu ecuația [147, 271]:

$$Q = \frac{2nL_r\pi}{\lambda(1 - \sqrt{R_1R_2})} \quad (4.1)$$

unde R_1 și R_2 sunt coeficienții de reflexie ai celor două fațete, iar L_r este lungimea rezonatorului. Utilizând coeficientul de reflexie de 15,5 % la granița ZnO – aer pentru incidență normală, factorul Q calculat din Ecuația (4.1) este doar 4,6. Factorul Q ar putea fi și mai mic dacă sunt luate în considerare și alte pierderi, cum ar fi împrăștierea în interiorul rezonatorului. De aceea, rezonanță de tip FP furnizează un factor Q foarte mic.

Pentru modul de tip FP în care lumina traversează înainte și înapoi între cele două fațete laterale opuse ale unui microdisc (FP2 în Figura 4.27), lungimea rezonatorului L_r este egală cu $\sqrt{3}D/2$, unde D este diametrul microdiscului (1,8 μm). Emisia laser cu acest mod de tip FP dă, conform Ecuației (4.1), un factor Q de 80, care este de asemenea mult mai mic decât valoarea observată experimental.

Rezonatorul dielectric în formă de hexagon poate susține și moduri de tipul cvasi-galerie șoptitoare (q-WGM din Figura 4.27), dar și moduri de tipul galerie șoptitoare (WGM din Figura 4.27) [146, 147, 272]. Pentru cvasi-WGM lumina cade pe granița dintre ZnO și aer la un unghi de 30 ° de la normala la suprafața graniței, în timp ce acest unghi este egal cu 60 ° pentru WGM.

Factorul Q al unui rezonator poligonal regulat poate fi scris ca [144]

$$Q = \frac{\pi m D R^{m/4}}{2\lambda(1 - R^{m/2})} \sin\left(\frac{2\pi}{m}\right) \quad (4.2)$$

unde m este numărul fațetelor rezonatorului, D este diametrul cercului circumscris poligonului, iar R este coeficientul de reflexie al fațetei. Conform acestei ecuații, pentru a obține un factor Q de 640, coeficientul de reflexie ar trebui să fie în jur de 95 % pentru WGM sau 92 % pentru cvasi-WGM, sau chiar mai mult. Aceasta se poate obține doar prin reflexie internă totală. Cu toate că reflexia internă totală presupune un coeficient de reflexie de 100 %, lumina poate totuși evada la colțurile rezonatorului [142].

Unghiul critic al reflexiei interne totale la granița ZnO – aer este circa $\arcsin(1/n) \approx 25,8^\circ$. De aceea, ambele WGM și cvasi-WGM pot explica modurile laser observate. Totuși, fotonii WGM la un unghi de incidență de 60 ° sunt complet închiși în rezonator, cu condiția ca toate fațetele laterale să fie fără defecte. În același timp, cvasi-WGM cu un unghi de incidență de 30 ° este mai puțin închis în interiorul rezonatorului decât WGM și mai multă lumină poate evada prin suprafața graniței.

În nanodiscurile mici de ZnO (Figura 3.7(a)) nu a fost observată nici o emisie laser până la densități ale puterii de excitare foarte înalte care duc la distrugerea probei. Aceasta se explică prin amplificarea optică insuficientă în rezonatoarele mici de 250 nm în diametru și prin pierderile mari prin împrăștiere ca rezultat al difracției în nanodiscurile cu diametre mai mici decât lungimea de undă optică.

Rezonatoare laser combinate au fost realizate într-o microstructură emisferică de ZnO construită din nanostructuri ierarhice (Figura 4.28). Microstructura a fost crescută pe un substrat de oxid de siliciu prin transport prin faza de vapori într-un cuptor zonal vertical după cum e descris în Capitolul 2. Cantitatea materialului sursă a fost aleasă astfel, încât să se epuizeze după 15 minute de la stabilizarea temperaturii sursei la 1000 °C. Atunci când materialul sursă s-a epuizat, procesul de creștere a fost oprit și cuptorul deconectat. Pentru a iniția creșterea emisferică, inițial a fost crescut un strat de nucleație de ZnO prin metoda MOCVD pe substratul de oxid de siliciu și pe stratul de nucleație au fost definite microdiscuri circulare cu diametre de 130 μm prin fotolitografie.

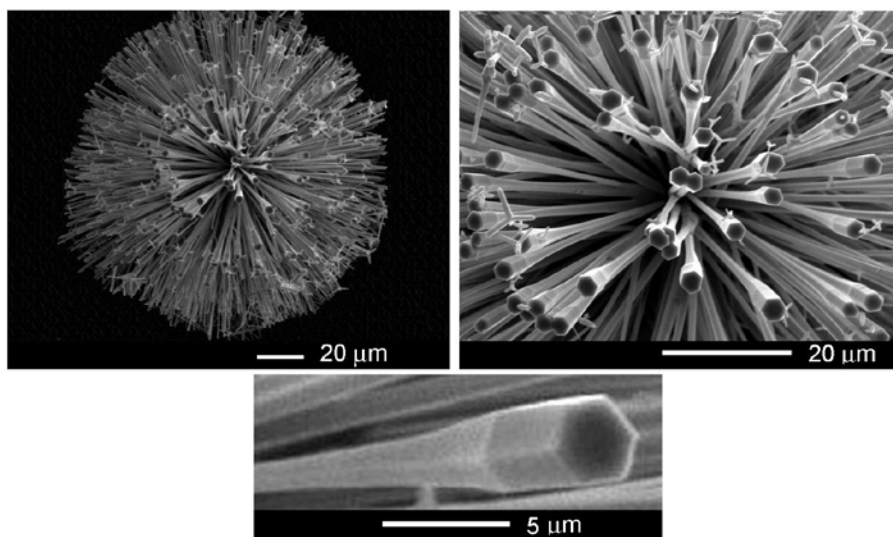


Fig.4.28. Imagini SEM ale unei microstructuri emisferice de ZnO crescute prin transport în faza de vapori într-un cuptor zonal vertical.

După cum a fost arătat în Capitolul 3, morfologia microstructurii rezultă din câteva etape ale procesului de creștere. Pe parcursul primei etape a procesului de creștere se formează o mulțime densă de nanofire ceea ce are loc în timpul încălzirii cuptorului (Fig. 4.28, imaginea din stânga). Tot pe parcursul acestei etape se formează baza microtijelor hexagonale în partea centrală a microstructurii emisferice (Fig. 4.28, imaginea din dreapta). Creșterea bazei microtijei în condiții de temperatură crescătoare are ca rezultat o creștere continuă a diametrului bazei de-a lungul direcției de creștere. Capetele hexagonale ale microtijelor din partea centrală a

microstructurii emisferice se obțin pe parcursul etapei secunde a procesului de creștere când temperatura este menținută constantă pentru 15 min (Fig. 4.28, imaginea de jos).

Spectrul de emisie al microstructurii emisferice depinde de regiunea excitată pe microstructură. Spectrul de emisie al părții centrale a microstructurii cu un diametru al spotului excitării de 60 μm la densitatea puterii de excitare mai mare de pragul emisie laser constă din câteva linii cu o lățime de 4 – 5 meV. De la impuls la impuls de excitare nu se observă nici o schimbare a spectrelor laser după cum e arătat în Figura 4.29(a). Se poate presupune că acest spectru provine de la capetele hexagonale ale microtijelor ilustrate în partea de jos a Figurii 4.28, în care se formează moduri laser de tipul galerie șoptitoare, în mod similar emisie laser observate recent în microfibre de oxid de zinc fabricate printr-un proces de evaporare carbotermică [141]. Totuși, contribuția de la emisia laser prin moduri ghidate [140, 273] nu este exclusă.

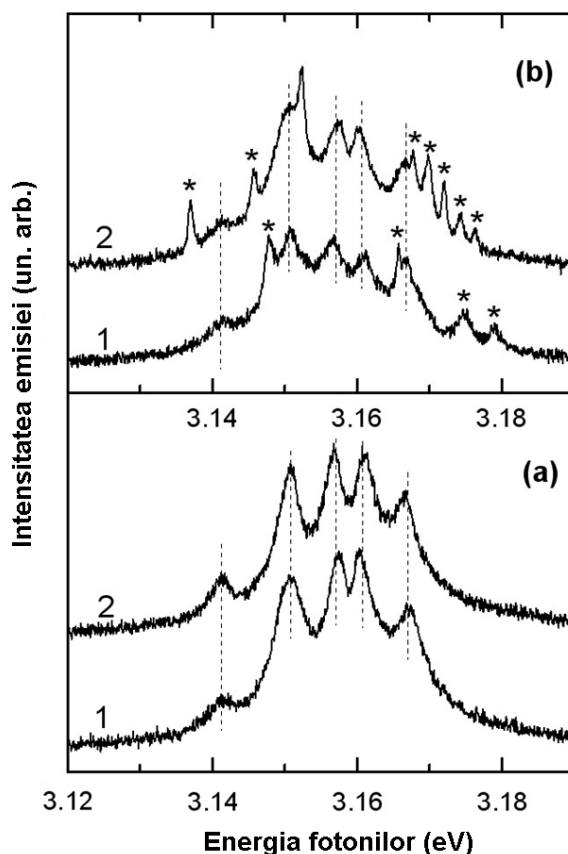


Fig.4.29. Spectrele de emisie ale părții centrale (a) și ale întregii microstructuri emisferice de ZnO (b) măsurate la temperatura camerei la excitare cu două impulsuri laser consecutive de 10 ns cu densitatea de pompare de 2,2 MW/cm².

Dacă întreaga microstructură emisferică este excitată cu un spot de excitare cu un diametru mai mare, atunci, în plus la liniile caracteristice pentru partea centrală a microstructurii

indicate prin linii verticale întrerupte, în spectrul de emisie apar linii suplimentare marcate cu asteriscuri în Figura 4.29(b). Din Figura 4.29(b) se poate observa că modurile laser marcate cu asteriscuri diferă de la un impuls de excitare la altul, de aceea putem presupune că aceste moduri rezultă din efectul laser aleatoriu, care se realizează în mulțimea de nanofire de ZnO de pe fundal structurii crescute pe parcursul primei etape a procesului de creștere. După cum s-a menționat mai sus, variații analoge ale spectrelor emisie laser de la impuls la impuls au fost investigate pentru lasere aleatoare bazate pe pulberi de ZnO [267].

4.6. Concluzii la capitolul 4

1. Au fost identificate rezonatoarele în baza microstructurilor și nanostructurilor de ZnO capabile să suporte moduri de tipul Fabry–Pérot, moduri ghidate prin reflexie internă totală, moduri de tipul galeriei șoptitoare și moduri caracteristice efectului laser aleatoriu.
2. Emisia laser din nanotije cu diametrul de 300 nm și lungimea de 1,5 μm crescute prin depunerea chimică din vapori la presiuni joase a fost explicată prin formarea modurilor ghidate în conformitate cu soluționarea numerică a ecuației Helmholtz, care ia în considerare anizotropia indicelui de refracție și amplificării precum și dispersia materialului
3. S-a demonstrat că microtetrapodele de ZnO cu lungimea picioarelor mai mare decât 10 μm crescute prin metoda carbotermică într-o sobă orizontală suportă moduri Fabry–Pérot de emisie laser cu un factor de calitate de 2500-3000, iar în nanotetrapode cu lungimea picioarelor în jur de 1 μm are loc generarea modurilor ghidate datorită reflecției interne totale în mod similar cu cele formate în nanotije.
4. A fost propus un instrument efectiv pentru studiul dependenței indicelui de refracție al oxidului de zinc în funcție de temperatură, precum și a dispersiei indicelui de refracție, care constă în analiza poziției modurilor de emisie din microtetrapode.
5. S-a demonstrat că microdiscurile de ZnO crescute prin metoda MOCVD precum și platforma hexagonală ca parte componentă a „microtorței” crescute prin metoda carbotermică suportă moduri de tipul galeriilor șoptitoare cu factorul de calitate de 640 – 800, iar stratul inițial de nanofire produs la etapa inițială de creștere a „microtorțelor” poate juca rolul de laser aleatoriu cu un factor de calitate în jur de 3000.
6. S-a constatat că efectul laser în masive de nanotije cu secțiunea hexagonală produse prin depunere chimică din vapori la presiuni joase și în microstructuri cilindrice constituite din nanotije de ZnO produse prin metoda carbotermică este determinat de moduri ghidate, iar în masive de nanotije cu vârful ascuțit produse prin metoda MOCVD se atestă efectul laser

aleatoriu cu dependența pragului de generare în funcție de suprafața spotului de excitare în conformitate cu modelul mediului aleatoriu bidimensional.

7. S-a constatat că în straturile poroase de ZnO produse în baza templatelor de ZnSe și ZnTe se atestă efectul laser aleatoriu cu dependența pragului de generare în funcție de suprafața spotului de excitare în conformitate cu modelul mediului aleatoriu tridimensional.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

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

1. Morfologia straturilor de ZnO crescute prin metoda MOCVD este determinată de debiturile de gaze și a presiunii în soba de creștere, în așa mod că la valori ridicate ale debitului de Ar de la sursă (în diapazonul 100 – 150 sccm) se obțin straturi dense de ZnO, iar la valori joase a acestui debit (de până la 50 sccm) pot fi obținute nanotije sau nanopuncte în funcție de raportul Ar/O₂ în debitul al doilea de gaze [173, 192, 233]. La descreșterea presiunii în sobă mai jos de presiunea atmosferică se obțin discuri hexagonale de ZnO, diametrul cărora poate fi dirijat prin setarea presiunii [177].
2. La plasarea suportului în poziția amonte față de sursă în procesul de creștere prin metoda carbotermică într-o sobă orizontală sunt crescute microstructuri filiforme formate dintr-un miez dens de ZnO și un înveliș nanostructurat, iar la plasarea suportului în poziția aval se obțin microstructuri cilindrice constituite din nanotije, morfologia microstructurilor produse fiind dirijată prin setarea regimurilor termice în sobă și a fluxului de gaze, care determină nivelul de suprasaturație a fazei gazoase în procesul de creștere „vapori–solid” [176, 202, 203].
3. O microstructură din ZnO cu morfologia sub forma unei „microtorțe”, care constă din 4 elemente principale (un strat de nucleație de ZnO, o microtijă cu diametrul variabil în direcția creșterii, o platformă cu secțiunea hexagonală la capătul microtijei și un sistem de nanofire crescute de pe această platformă) este produsă prin metoda carbotermică într-o sobă verticală, formarea acestor elemente fiind explicată prin dirijarea cu concentrația vaporilor în procesul de creștere “vapori–solid” și schimbarea nivelului de suprasaturație a vaporilor la etapa respectivă de creștere [211].
4. Spectrul de luminescență la excitare continuă a straturilor masive, a nanotijelor și a microstructurilor de ZnO produse prin tehnologiile carbotermice, MOCVD și LPCVD este predominant de emisia provenită de la recombinarea excitonilor legați pe donori neutri la temperaturi joase (10 – 50 K) și de recombinarea excitonilor liberi la temperaturi ridicate (temperatura camerei), asigurând calitate optică necesară pentru emisia stimulată într-un mediu laser activ cu coeficienți înalți de câștig [176, 192, 233].

5. Spre deosebire de luminescența nanotijelor de ZnO, luminescența nanopunctelor produse prin metoda MOCVD este predominantă de o bandă de emisie la 3,33 eV asociată cu recombinarea perechilor donor–acceptor, acceptorul fiind asociat cu vacanța zincului [192, 233].
6. Nanostructurarea materialului este o metodă efectivă pentru ridicarea rezistenței la radiație. Straturile nanostructurate de ZnO sunt de cel puțin 10 ori mai rezistente la radiații (iradierea cu ioni de Xe^{23+} cu energia de 130 MeV) decât cele masive [192, 233].
7. Microtetrapodele de ZnO cu lungimea picioarelor mai mare decât 10 μm crescute prin metoda carbotermică suportă moduri Fabry–Pérot de emisie laser cu un factor de calitate de 2500 – 3000, iar în nanotetrapodele cu lungimea picioarelor în jur de 1 μm , precum și în nanotije cu lungimea de 1,5–1,7 μm și diametrul de 300 nm produse prin metoda LPCVD are loc generarea modurilor ghidate cu factor de calitate de 1500 – 2000 [202, 203].
8. În nanotije cu vârful ascuțit produse prin metoda MOCVD se atestă efectul laser aleatoriu în conformitate cu modelul mediului aleatoriu bidimensional dedus din analiza dependenței pragului de generare în funcție de suprafața spotului de excitare [263], iar în straturile poroase de ZnO produse în baza templatelor de ZnSe și ZnTe are loc efectul laser aleatoriu în conformitate cu modelul mediului aleatoriu tridimensional [230, 231].
9. Tehnologiile carbotermice deschid posibilități pentru fabricarea microstructurilor complexe asamblate din variate nanoelemente și microcomponente cu combinarea diferitor rezonatoare laser, precum ar fi structuri cilindrice sau emisferice compuse din nanotije și microtije de ZnO, care reprezintă rezonatoare combinate cu moduri de tipul “galeriei șoptitoare” și moduri aleatorii [177].

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

1. Pentru fabricarea straturilor masive de ZnO cu luminescența dominată de efectele excitonice se recomandă utilizarea tehnologiei MOCVD în configurația unei sobe cu două debituri de gaze (un debit de argon de la sursă de acetilacetonatul monohidrat de zinc și un alt debit cu un amestec Ar/O_2), cu setarea debitului de Ar de la sursă la valoarea de 140 sccm [192, 233].
2. Pentru obținerea nanotijelor de ZnO cu vârf ascuțit în soba MOCVD se recomandă setarea debitului de Ar de la sursă la valoarea de 40 sccm și menținerea unui raport Ar/O_2 în debitul al doilea în proporție de 140 sccm/140 sccm, iar pentru fabricarea nanopunctelor de ZnO se recomandă raportul Ar/O_2 în proporție de 50 sccm/140 sccm cu menținerea debitului de 40 sccm a fluxului de Ar de la sursă [192, 233].

3. Pentru obținerea nanodiscurilor sau microdiscurilor de ZnO cu dimensiuni de la 2 μm până la 250 nm se recomandă descreșterea presiunii în reactor de la 70 kPa până la 30 kPa [177].
4. Pentru producerea structurilor complexe filiforme de ZnO se recomandă utilizarea tehnologiilor carbotermice într-o sobă orizontală cu plasarea suportului în poziția amonte față de sursă, iar pentru obținerea microstructurilor cilindrice compuse din nanotije de ZnO suportul trebuie să fie plasat în poziția aval față de sursă, temperatura suportului fiind menținută în jur de 1000 °C, iar stratul de nucleație de ZnO trebuie să fie microstructurat în formă de fâșii cu lățimea în jur de 10 – 15 μm [176].
5. Pentru fabricarea structurilor de ZnO sub formă de microtorțe se recomandă utilizarea tehnologiilor carbotermice într-o sobă verticală [211].
6. O atenție deosebită trebuie acordată tehnologiilor cost efective, precum ar fi tehnologiile de creștere carbotermică în sobă verticală, care nu necesită sisteme de vidare și fluxuri de gaze, dar nici substanțe precursorare scumpe, fiind folosite doar pulbere de ZnO și grafit, ceea ce are ca rezultat un cost de producție redus [211].
7. Se recomandă nanostructurarea materialelor pentru ridicarea rezistenței la radiații, ceea ce deschide noi posibilități de implementare în dispozitive, care urmează a fi exploatate în condițiile unui nivel de radiație ridicat [192, 233].
8. Calitatea optică a straturilor de ZnO produse prin metoda electrochimică poate fi îmbunătățită prin iradierea cu ioni grei de energie înaltă urmată de tratament termic. Această metodă ar putea fi aplicată și pentru alte materiale semiconductoare [192, 233].
9. Tehnologiile elaborate pot fi utilizate la producerea laserelor cu rezonatoare în baza nanofirelor, microdiscurilor și microtetrapodelor de ZnO, precum și a microstructurilor autoasamblate din aceste elemente, ceea ce lărgeste posibilitățile de design a rezonatoarelor microlaserelor și, respectiv, de dirijare cu structura modurilor laser [176, 177, 202, 203, 250]. Laserele elaborate pot fi utilizate în calitate de surse de radiație coerentă în microcircuite optoelectronice, sisteme fotonice, sisteme de identificare și securizare.

BIBLIOGRAFIE

1. De Liedekerke M. Zinc Oxide (Zinc White): Pigments, Inorganic. În: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. 27, p. 257 – 291. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
2. Hernandez Battez A. ş.a. CuO, ZrO₂ and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants. În: Wear, 2008, vol. 265, nr. 3 – 4, p. 422 – 428.
3. Chen Q. ş.a. Enhanced tribology properties of ZnO/Al₂O₃ composite nanoparticles as liquid lubricating additives. În: Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012, vol. 61, nr. 3, p. 501 – 508.
4. Fujitani T., Nakamura J. The effect of ZnO in methanol synthesis catalysts on Cu dispersion and the specific activity. În: Catalysis Letters, 1998, vol. 56, nr. 2 – 3, p. 119 – 124.
5. Behrens M. ş.a. The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ Industrial Catalysts. În: Science, 2012, vol. 336, p. 893 – 897.
6. Lou L. F. Semiconducting properties of ZnO–grain-boundary–ZnO junctions in ceramic varistors. În: Applied Physics Letters, 1980, vol. 36, nr. 7, p. 570 – 572.
7. Verghese P. M., Clarke D. R. Piezoelectric contributions to the electrical behavior of ZnO varistors. În: Journal of Applied Physics, 2000, vol. 87, nr. 9, p. 4430 – 4438.
8. Petrou P., Singh R., Brodie D. E. The use of ZnO in transparent type MIS solar cells. În: Applied Physics Letters, 1979, vol. 35, nr. 12, p. 930 – 931.
9. Wang Z. L. ş.a. Semiconducting and piezoelectric oxide nanostructures induced by polar surfaces. În: Advanced Functional Materials, 2004, vol. 14, nr. 10, p. 943 – 956.
10. Wang Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. În: Journal of Physics: Condensed Matter, 2004, vol. 16, p. R829 – R858.
11. Look D. C. Recent advances in ZnO materials and devices. În: Materials Science and Engineering: B, 2001, vol. 80, nr. 1 – 3, p. 383 – 387.
12. Özgür Ü. ş.a. A comprehensive review of ZnO materials and devices. În: Journal of Applied Physics, 2005, vol. 98, nr. 4, 041301, p. 1 – 103.
13. Klingshirn C. ZnO: From basics towards applications. În: physica status solidi (b), 2007, vol. 244, nr. 9, p. 3027 – 3073.
14. Morkoç H., Özgür Ü., Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. Weinheim: John Wiley & Sons, 2008. 500 p.
15. Klingshirn C. F. ş.a. Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications. Berlin Heidelberg: Springer, 2010. 359 p.

16. Sun X. W., Yang Y. Zinc Oxide Nanostructures and Their Applications. Boca Raton: Pan Stanford Publishing, 2011. 244 p.
17. Litton C. W., Reynolds D. C., Collins T. C. (Red.) Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications. Chichester: John Wiley & Sons, 2011. 386 p.
18. Jagadish C., Pearton S. (Red.) Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications. Oxford Kidlington: Elsevier, 2006. 600 p.
19. Pearton S. J. (Red.) GaN and ZnO-Based Materials and Devices. Berlin Heidelberg: Springer, 2012. 485 p.
20. Yi G.-C. Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices: Processing, Characterization and Applications. Berlin Heidelberg: Springer, 2012. 335 p.
21. Yao T., Hong S.-K. (Red.) Oxide and Nitride Semiconductors: Processing, Properties, and Applications. Berlin Heidelberg: Springer, 2009. 517 p.
22. Feng Z. C. Handbook of Zinc Oxide and Related Materials. Boca Raton: CRC Press, 2012. 430 p.
23. Cao H., Lasing in random media. *În: Waves Random Media*, 2003, vol. 13, p. R1 – R39.
24. Cao H. Review on latest developments in random lasers with coherent feedback. *În: Journal of Physics A: Mathematical and General*, 2005, vol. 38, p. 10497 – 10535.
25. Triboulet R. The scope of the ZnO growth. *În: Growth, Characterization, and Applications of Single Crystals. Proceedings of International Conference on Solid State Crystals 2000.* Zakopane: SPIE, 2001, vol. 4412, p. 1 – 8.
26. Agarwal G., Nause J. E., Hill D. N. A new approach to growth of bulk ZnO crystals for wide bandgap applications. *În: Wide-Bandgap Semiconductors for High Power, High Frequency and High Temperature. Materials Research Society Symposium Proceedings.* San Francisco: Cambridge University Press, 1998, vol. 512, p. 41 – 46.
27. Kolb E. D., Laudise R. A. Hydrothermally Grown ZnO Crystals of Low and Intermediate resistivity. *În: Journal of The American Ceramic Society*, 1966, vol. 49, p. 302 – 305.
28. Venger E. F. *ș. a.* Anisotropy of the ZnO Single Crystal Reflectivity in the Region of Residual Rays. *În: physica status solidi (b)*, 1995, vol. 188, p. 823 – 831.
29. Suscavage M. *ș.a.* High quality hydrothermal ZnO crystals. *În: MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 1999, vol. 4, nr. S1, p. G3.40.
30. Sekiguchi T. *ș. a.* Hydrothermal growth of ZnO single crystals and their optical characterization. *În: Journal of Crystal Growth*, 2000, vol. 214 – 215, p. 72 – 76.

31. Look D. C. ş. a. Electrical properties of bulk ZnO. În: Solid State Communications, 1998, vol. 105, nr. 6, p. 399 – 401.
32. Matsumoto K., Konemura K., Shimaoka G. Crystal growth of ZnO by vapor transport in a closed tube using Zn and ZnCl₂ as transport agents. În: Journal of Crystal Growth, 1985, vol. 71, nr. 1, p. 99 – 103.
33. Matsumoto K., Shimaoka G. Crystal growth of ZnO by chemical transport. În: Journal of Crystal Growth, 1988, vol. 86, nr. 1 – 4, p. 410 – 414.
34. Matsumoto K., Noda K. Crystal growth of ZnO by chemical transport using HgCl₂ as a transport agent. În: Journal of Crystal Growth, 1990, vol. 102, nr. 1 – 2, p. 137 – 140.
35. Ntep J-M. ş. a. ZnO growth by chemical vapour transport. În: Journal of Crystal Growth, 1999, vol. 207, nr. 1 – 2, p. 30 – 34.
36. Hirose M., Kubo I. Growth of ZnO Single Crystals by Oxidation of ZnI₂. În: Japanese Journal of Applied Physics, 1969, vol. 8, nr. 3, p. 402.
37. Park Y. S., Reynolds D. C. Growth of ZnO Single Crystals. În: Journal of Applied Physics, 1967, vol. 38, nr. 2, p. 756 – 760.
38. Hirose M., Furuya Y., Kubo I. Growth of ZnO Single crystal from ZnBr₂. În: Japanese Journal of Applied Physics, 1970, vol. 9, nr. 6, p. 726 – 727.
39. Fischer K. J. Vapor phase growth of ZnO crystals in an open flow system. În: Journal of Crystal Growth, 1976, vol. 34, nr. 1, p. 139 – 144.
40. Kubo I. Crystal Growth of Zinc-oxide by Chemical Reaction of Zinc-fluoride with Air. În: Journal of the Physical Society of Japan, 1961, vol. 16, nr. 11, p. 2358 – 2359.
41. Weaver E. A. Vapor phase growth of ZnO single crystals. În: Journal of Crystal Growth, 1967, vol. 1, nr. 5, p. 320 – 322.
42. Hirose M., Furuya Y. Growth Mechanism of ZnO Single Crystal by Oxidation of ZnI₂. În: Japanese Journal of Applied Physics, 1970, vol. 9, nr. 4, p. 423 – 424.
43. Nielsen J. W., Dearborn E. F. The growth of large single crystals of zinc oxide. În: The Journal of Physical Chemistry, 1960, vol. 64, nr. 11, p. 1762 – 1763.
44. Wanklyn B. M. The growth of ZnO crystals from phosphate and vanadate fluxes. În: Journal of Crystal Growth, 1970, vol. 7, nr. 1, p. 107 – 108.
45. Maeda K. ş. a. Growth of 2 inch ZnO bulk single crystal by the hydrothermal method. În: Semiconductor Science and Technology, 2005, vol. 20, nr. 4, p. S49 – S54.
46. Lin W. ş. a. Hydrothermal Growth of ZnO Single Crystals with High Carrier Mobility. În: Crystal Growth & Design, 2009, vol. 9, nr. 10, 4378 – 4383.

47. Ehrentraut D. ş. a. Solvothermal growth of ZnO. În: Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2006, vol. 52, nr. 4, p. 280 – 335.
48. Avrutin V. ş. a. Bulk ZnO: Current Status, Challenges, and Prospects. A brief overview of the recent achievements in mass production of ZnO single crystals. În: Proceedings of the IEEE, 2010, vol. 98, nr. 7, p. 1339 – 1350.
49. Zulehner W. Historical overview of silicon crystal pulling development. În: Materials Science and Engineering: B, 2000, vol. 73, nr. 1 – 3, p. 7 – 15.
50. Nause J., Nemeth B. Pressurized melt growth of ZnO boules. În: Semiconductor Science and Technology, 2005, vol. 20, nr. 4, p. S45 – S48.
51. Schulz D. ş. a. Bridgman-grown zinc oxide single crystals. În: Journal of Crystal Growth, 2006, vol. 296, nr. 1, p. 27 – 30.
52. Klimm D. ş. a. The growth of ZnO crystals from the melt. În: J. Crystal Growth, 2008, vol. 310, nr. 12, p. 3009 – 3013.
53. Look D. C. ş. a. Evidence for Native-Defect Donors in n-Type ZnO. În: Physical Review Letters, 2005, vol. 95, nr. 22, p. 225502-1 – 225502-4.
54. Saraswathi M. ş. a. Growth Of Zinc Oxide Crystals By Accelerated Evaporation Technique From Supersaturated Solutions. În: International Journal of ChemTech Research, 2012, vol. 4, nr. 4, p. 1343 – 1349.
55. Ayouchi R. ş. a. Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon. În: Journal of Crystal Growth, 2003, vol. 247, nr. 3 – 4, p. 497 – 504.
56. Xu L. ş. a. Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel method with different thickness. În: Applied Surface Science, 2011, vol. 257, nr. 9, p. 4031 – 4037.
57. Hachigo A. ş. a. Heteroepitaxial growth of ZnO films on diamond (111) plane by magnetron sputtering. În: Applied Physics Letters, 1994, vol. 65, nr. 20, p. 2556 – 2558.
58. Matsubara K. ş. a. Epitaxial growth of ZnO thin films on LiNbO₃ substrates. În: Thin Solid Films, 1999, vol. 347, nr. 1 – 2, p. 238 – 240.
59. Vispute R. D. ş. a. High quality crystalline ZnO buffer layers on sapphire (001) by pulsed laser deposition for III–V nitrides. În: Applied Physics Letters, 1997, vol. 70, nr. 20, p. 2735 – 2737.
60. Vispute R. D. ş. a. Heteroepitaxy of ZnO on GaN and its implications for fabrication of hybrid optoelectronic devices. În: Applied Physics Letters, 1998, vol. 73, nr. 3, p. 348 – 350.

61. Craciun V. ş. a. Epitaxial ZnO Films Grown on Sapphire (001) by Ultraviolet-Assisted Pulsed Laser Deposition. În: Journal of The Electrochemical Society, 2000, vol. 147, nr. 3, p. 1077 – 1079.
62. Liang S. ş. a. Epitaxial Growth of (11 $\bar{2}$ 0) ZnO on (01 $\bar{1}$ 2) Al₂O₃ by Metalorganic Chemical Vapor Deposition. În: Journal of Electronic Materials, 1998, vol. 27, nr. 11, p. L72 – L76.
63. Gorla C. R. ş. a. Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (01 $\bar{1}$ 2) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition. În: Journal of Applied Physics, 1999, vol. 85, nr. 5, p. 2595 – 2602.
64. Sekiguchi T., Haga K., Inaba K. ZnO films grown under the oxygen-rich condition. În: Journal of Crystal Growth, 2000, vol. 214 – 215, p. 68 – 71.
65. Haga K. ş. a. ZnO thin films prepared by remote plasma-enhanced CVD method. În: Journal of Crystal Growth, 2000, vol. 214 – 215, p. 77 – 80.
66. Hahn B. ş. a. MOCVD layer growth of ZnO using DMZn and tertiary butanol. În: Semiconductor Science and Technology, 1998, vol. 13, nr. 7, p. 788 – 791.
67. Tamura K. ş. a. Epitaxial growth of ZnO films on lattice-matched ScAlMgO₄ (0001) substrates. În: Journal of Crystal Growth, 2000, vol. 214 – 215, p. 59 – 62.
68. Kawasaki M. ş. a. Ultraviolet Excitonic Laser Action at Room Temperature in ZnO Nanocrystalline Epitaxial Films. În: Materials Science Forum, 1998, vol. 264 – 268, p. 1459 – 1462.
69. Chen Y. ş. a. Two-dimensional growth of ZnO films on sapphire (0001) with buffer layers. În: Journal of Crystal Growth, 2000, vol. 214 – 215, p. 87 – 91.
70. Chen Y. ş. a. Layer-by-layer growth of ZnO epilayer on Al₂O₃ (0001) by using a MgO buffer layer. În: Applied Physics Letters, 2000, vol. 76, nr. 5, p. 559 – 561.
71. Hong S.-K. ş. a. Evolution of initial layers of plasma-assisted MBE grown ZnO on (0001)GaN/sapphire. În: Journal of Crystal Growth, 2000, vol. 214 – 215, p. 81 – 86.
72. Ashrafi A. B. M. A. ş. a. Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs (001) substrates with ZnS buffer layer. În: Applied Physics Letters, 2000, vol. 76, nr. 5, p. 550 – 552.
73. Iwata K. ş. a. ZnO growth on Si by radical source MBE. În: Journal of Crystal Growth, 2000, vol. 214 – 215, p. 50 – 54.
74. Kang H.-B. ş. a. Single-Crystalline ZnO Films Grown on (0001) Al₂O₃ Substrate by Electron Cyclotron Resonance-Assisted Molecular Beam Epitaxy. În: Japanese Journal of Applied Physics, 1997, vol. 36, partea 2, nr. 7B, p. L933 – L935.

75. Yamauchi S. ş. a. Plasma-assisted epitaxial growth of ZnO layer on sapphire. În: Journal of Crystal Growth, 2000, vol. 214 – 215, p. 63 – 67.
76. Xiu F. ş. a. ZnO growth on Si with low-temperature ZnO buffer layers by ECR-assisted MBE. În: Journal of Crystal Growth, 2006, vol 286, nr. 1, p. 61 – 65.
77. Butkhuzi T. V. ş. a. Optical and electrical properties of radical beam gettering epitaxy grown n- and p-type ZnO single crystals. În: Journal of Crystal Growth, 1992, vol. 117, nr. 1 – 4, p. 366 – 369.
78. Butkhuzi T. ş. a. Polaritons in Exciton Photoluminescence of ZnO at a High Level of Excitation. În: physica status solidi (b), 2000, vol. 221, nr. 1, p. 313 – 317.
79. Zhang Q. ş. a. ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells. În: Advanced Materials, 2009, vol. 21, nr. 41, p. 4087 – 4108.
80. Nicholas N. J. Control of ZnO Crystal Morphology through Face Specific Adsorption. Teză de dr. în inginerie. Melbourne, 2011. 157 p.
81. Joo J. ş. a. Face-selective electrostatic control of hydrothermal zinc oxide nanowire synthesis. În: Nature Materials, 2011, vol. 10, nr. 8, p. 596 – 601.
82. Sugunan A. ş. a. Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: Role of hexamine. În: Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2006, vol. 39, nr. 1, p. 49 – 56.
83. Uekawa N. ş. a. Effect of alkali metal hydroxide on formation processes of zinc oxide crystallites from aqueous solutions containing $Zn(OH)_4^{2-}$ ions. În: Physical Chemistry Chemical Physics, 2004, vol. 6, nr. 2, p. 442 – 446.
84. Kawano T., Imai H. Nanoscale morphological design of ZnO crystals grown in aqueous solutions. În: Journal of the Ceramic Society of Japan, 2010, vol. 118, nr. 1383, p. 969 – 976.
85. Xu L. F. ş. a. Single-crystalline ZnO nanotube arrays on conductive glass substrates by selective dissolution of electrodeposited ZnO nanorods. În: The Journal of Physical Chemistry C, 2007, vol. 111, nr. 12, p. 4549 – 4552.
86. Liu B., Zeng H. C. Direct Growth of Enclosed ZnO Nanotubes. În: Nano Research, 2009, vol. 2, nr. 3, p. 201 – 209.
87. Cheng J., Guo R., Wang Q.-M. Zinc oxide single-crystal microtubes. În: Applied Physics Letters, 2004, vol. 85, nr. 22, p. 5140 – 5142.
88. Shang T.-M. ş. a. Controlled Synthesis of Various Morphologies of Nanostructured Zinc Oxide: Flower, Nanoplate, and Urchin. În: Crystal Research and Technology, 2007, vol. 42, nr. 10, p. 1002 – 1006.

89. Henley S. J. ş. a. Laser-assisted hydrothermal growth of size-controlled ZnO nanorods for sensing applications. *În: Nanotechnology*, 2010, vol. 21, nr. 36, 365502, p. 1 – 7.
90. Wang H. ş. a. Growth Mechanism of Different Morphologies of ZnO Crystals Prepared by Hydrothermal Method. *În: Journal of Materials Science & Technology*, 2011, vol. 27, nr. 2, p. 153 – 158.
91. Xu X. ş. a. One-Step Hydrothermal Synthesis of Comb-Like ZnO Nanostructures. *În: Crystal Growth & Design*, 2012, vol. 12, nr. 10, p. 4829 – 4833.
92. Kawano T., Imai H. A simple preparation technique for shape-controlled zinc oxide nanoparticles: Formation of narrow size-distributed nanorods using seeds in aqueous solutions. *În: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, vol. 319, nr. 1 – 3, p. 130 – 135.
93. Djurišić A. B., Chen X. Z., Leung Z. H. Recent progress in hydrothermal synthesis of zinc oxide nanomaterials. *În: Recent Patents on Nanotechnology*, 2012, vol. 6, nr. 2, p.124 – 134.
94. Cho S., Jung S.-H., Lee K.-H. Morphology-Controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: from Basic to Complex Structures. *În: The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, vol. 112, p. 12769 – 12776.
95. Umar A. ş. a. Hierarchical ZnO Nanostructures: Growth and Optical Properties. *În: Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2008, vol. 8, nr. 12, p. 6355 – 6360.
96. Fouad O. A. Growth of zinc oxide nanorods, tetrapods, and nanobelts without catalyst. *În: Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2006, vol. 6, nr. 7, p. 2090 – 2094.
97. Wang Z. L. Nanostructures of zinc oxide. *În: Materials Today*, 2004, vol. 7, nr. 6, p. 26 – 33.
98. Wang Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *În: Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004, vol. 16, nr. 25, p. R829 – R858.
99. Fan Z., Lu J. G. Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties. *În: Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2005, vol. 5, nr. 10, p. 1561 – 1573.
100. Song T. ş. a. Surface Polarity and Shape-Controlled Synthesis of ZnO Nanostructures on GaN Thin Films Based on Catalyst-Free Metalorganic Vapor Phase Epitaxy. *În: Advanced Materials*, 2008, vol. 20, nr. 23, p. 4464 – 4469.
101. Martino M. ş. a. ZnO Nanostructures Deposited by Laser Ablation. New York: Nova Science Publishers, 2010. 70 p.
102. Yang P. ş. a. Controlled Growth of ZnO Nanowires and Their Optical Properties. *În: Advanced Functional Materials*, 2002, vol. 12, nr. 5, p. 323 – 331.

103. Yi G.-C., Wang C., Park W. I. ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications. În: *Semiconductor Science and Technology*, 2005, vol. 20, nr. 4, p. S22 – S34.
104. Jayadevan K. P., Tseng T. Y. One-Dimensional ZnO Nanostructures. În: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, vol. 12, nr. 6, p. 4409 – 4457.
105. Lyu S. C., Zhang Y., Lee C. J. Low-Temperature Growth of ZnO Nanowire Array by a Simple Physical Vapor-Deposition Method. În: *Chemistry of Materials*, 2003, vol. 15, nr. 17, p. 3294 – 3299.
106. Liu X. ş. a. Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition. În: *Journal of Applied Physics*, 2004, vol. 95, nr. 6, p. 3141 – 3147.
107. Song Y. ş. a. Anisotropic Growth and Formation Mechanism Investigation of 1D ZnO Nanorods in Spin-Coating Sol–Gel Process. În: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, vol. 10, nr. 1, p. 426 – 432.
108. Choi J. ş. a. Brush-Shaped ZnO Heteronanorods Synthesized Using Thermal-Assisted Pulsed Laser Deposition. În: *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2011, vol. 3, nr. 12, p. 4682 – 4688.
109. Liu B. ş. a. Growth of ZnO nanoparticles and nanorods with ultrafast pulsed laser deposition. În: *Applied Physics A*, 2008, vol. 93, nr. 3, p. 813 – 818.
110. Weintraub B. ş. a. Solution synthesis of one-dimensional ZnO nanomaterials and their applications. În: *Nanoscale*, 2010, vol. 2, p. 1573 – 1587.
111. Hong S. ş. a. Digital selective growth of a ZnO nanowire array by large scale laser decomposition of zinc acetate. În: *Nanoscale*, 2013, vol. 5, p. 3698 – 3703.
112. Foreman J. V. Photoexcited Emission Efficiencies of Zinc Oxide. Teză de dr. în fizică. Durham, 2009. 176 p.
113. Birman J. L. Polarization of Fluorescence in CdS and ZnS Single Crystals. În: *Physical Review Letters*, 1959, vol. 2, nr. 4, p. 157 – 159.
114. Collins T. C., Reynolds D. C., Look D. C. Properties of ZnO. În: *AIP Conference Proceedings*, 2001, vol. 577, nr. 1, p. 183 – 200.
115. Reynolds D. C. ş. a. Strain splitting of the Γ_5 and Γ_6 free excitons in ZnO. În: *Journal of Applied Physics*, 1999, vol. 86, nr. 10, p. 5598 – 5600.
116. Chichibu S. F. ş. a. Photoreflectance and photoluminescence of excito-polaritons in a ZnO epilayer grown on the a-face of sapphire by radical-source molecular-beam epitaxy. În: *physica status solidi (a)*, 2002, vol. 192, nr. 1, p. 171 – 176.

117. Teke A. ş. a. Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO. *În: Physical Review B*, 2004, vol. 70, nr. 19, p. 195207-1 – 195207-10.
118. Reynolds D. C. ş. a. Neutral-donor-bound-exciton complexes in ZnO crystals. *În: Physical Review B*, 1998, vol. 57, nr. 19, p. 12151 – 12155.
119. Meyer B. K. ş. a. Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO. *În: physica status solidi (b)*, 2004, vol. 241, nr. 2, p. 231 – 260.
120. Ko H. J. ş. a. Biexciton emission from high-quality ZnO films grown on epitaxial GaN by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *În: Applied Physics Letters*, 2000, vol. 77, nr. 4, p. 537 – 539.
121. Yamamoto A. ş. a. Biexciton luminescence in high-quality ZnO epitaxial thin films. *În: Journal of Applied Physics*, 2001, vol. 90, nr. 10, p. 4973 – 4976.
122. Thonke K. ş. a. Donor-acceptor pair transitions in ZnO substrate material. *În: Physica B: Condensed Matter*, 2001, vol. 308 – 310, p. 945 – 948.
123. Morhain C. ş. a. Spectroscopy of Excitons, Bound Excitons and Impurities in h-ZnO Epilayers. *În: physica status solidi (b)*, 2002, vol. 229, nr. 2, p. 881 – 885.
124. Ursaki V. V. ş. a. Photoluminescence and resonant Raman scattering from ZnO-opal structures. *În: Journal of Applied Physics*, 2004, vol. 96, nr. 2, p. 1001 – 1006.
125. Ursaki V. V. ş. a. Photoluminescence of ZnO layers grown on opals by chemical deposition from zinc nitrate solution. *În: Semiconductor Science and Technology*, 2004, vol. 19, nr. 7, p. 851 – 854.
126. Asghar M. ş. a. Origin of ultraviolet luminescence from bulk ZnO thin films grown by molecular beam epitaxy. *În: Advanced Engineering Forum*, 2011, vol. 1, p. 135 – 139.
127. Zeng H. ş. a. Blue Luminescence of ZnO Nanoparticles Based on Non-Equilibrium Processes: Defect Origins and Emission Controls. *În: Advanced Functional Materials*, 2010, vol. 20, nr. 4, p. 561 – 572.
128. Dingle R. Luminescent Transitions Associated With Divalent Copper Impurities and the Green Emission from Semiconducting Zinc Oxide. *În: Physical Review Letters*, 1969, vol. 23, nr. 11, p. 579 – 581.
129. Garces N. Y. ş. a. Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals. *În: Applied Physics Letters*, 2002, vol. 81, nr. 4, p. 622 – 624.
130. Ahn C. H. ş. a. A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods. *În: Journal of Applied Physics*, 2009, vol. 105, nr. 1, p. 013502-1 – 013502-5.

131. Alvi N. H. ş. a. The origin of the red emission in n-ZnO nanotubes/p-GaN white light emitting diodes. *În: Nanoscale Research Letters*, 2011, vol. 6, nr. 130, p. 1 – 7.
132. Van de Walle C. G. Defect analysis and engineering in ZnO. *În: Physica B*, 2001, vol. 308 – 310, p. 899 – 903.
133. Zeng H. ş. a. Blue Luminescence of ZnO Nanoparticles Based on Non-Equilibrium Processes: Defect Origins and Emission Controls. *În: Advanced Functional Materials*, 2010, vol. 20, nr. 4, p. 561 – 572.
134. Manzano C. V. ş. a. Synthesis and luminescence properties of electrodeposited ZnO films. *În: Journal of Applied Physics*, 2011, vol. 110, nr. 4, p. 043538-1 – 043538-8.
135. Willander M. ş. a. Luminescence from Zinc Oxide Nanostructures and Polymers and their Hybrid Devices. *În: Materials*, 2010, vol. 3, nr. 4, p. 2643 – 2667.
136. Klingshirn C. F. *Semiconductor Optics*. Berlin Heidelberg: Springer, 2007. 809 p.
137. Klingshirn C. ş. a. Room-temperature stimulated emission of ZnO: Alternatives to excitonic lasing. *În: Physical Review B*, 2007, vol. 75, nr. 11, p. 115203-1 – 115203-9.
138. Zimmerler M. A. ş. a. Optically pumped nanowire lasers: invited review. *În: Semiconductor Science and Technology*, 2010, vol. 25, nr. 2, 024001, p. 1 – 12.
139. Johnson J. C. ş. a. Optical Cavity Effects in ZnO Nanowire Lasers and Waveguides. *În: The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, vol. 107, nr. 34, p. 8816 – 8828.
140. Hauschild R., Kalt H. Guided modes in ZnO nanorods. *În: Applied Physics Letters*, 2006, vol. 89, nr. 12, p. 123107-1 – 123107-3.
141. Czekalla C. ş. a. Whispering gallery mode lasing in zinc oxide microwires. *În: Applied Physics Letters*, 2008, vol. 92, nr. 24, p. 241102-1 – 241102-3.
142. Wiersig J. Hexagonal dielectric resonators and microcrystal lasers. *În: Physical Review A*, 2003, vol. 67, nr. 2, p. 023807-1 – 023807-12.
143. Dai J. ş. a. Exciton and electron-hole plasma lasing in ZnO dodecagonal whispering-gallery-mode microcavities at room temperature. *În: Applied Physics Letters*, 2010, vol. 97, nr. 1, p. 011101-1 – 011101-3.
144. Bhowmik A. K. Polygonal optical cavities. *În: Applied Optics*, 2000, vol. 39, nr. 18, p. 3071 – 3075.
145. Nobis T. ş. a. Optical whispering gallery modes in dodecagonal zinc oxide microcrystals. *În: Superlattices and Microstructures*, 2007, vol. 42, nr. 1 – 6, p. 333 – 336.
146. Yu D. ş. a. Structural and lasing characteristics of ultrathin hexagonal ZnO nanodisks grown vertically on silicon-on-insulator substrates. *În: Applied Physics Letters*, 2007, vol. 91, nr. 9, p. 091116-1 – 091116-3.

147. Wang D. ş. a. Lasing in whispering gallery mode in ZnO nanonails. *În: Journal of Applied Physics*, 2006, vol. 99, nr. 9, p. 093112-1 – 093112-4.
148. Sirbuly D. J. ş. a. Semiconductor Nanowires for Subwavelength Photonics Integration. *În: The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, vol. 109, nr. 32, p. 15190 – 15213.
149. Song J. K. ş. a. Ultrafast Wavelength-Dependent Lasing-Time Dynamics in Single ZnO Nanotetrapod and Nanowire Lasers. *În: The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, vol. 109, nr. 33, p. 15749 – 15753.
150. Mondia J. P. ş. a. An electrodynamically confined single ZnO tetrapod laser. *În: Applied Physics Letters*, 2008, vol. 93, nr. 12, p. 121102-1 – 121102-3.
151. Li L. E., Demianets L. N. Room-temperature excitonic lasing in ZnO tetrapod-like crystallites. *În: Optical Materials*, 2008, vol. 30, nr. 7, p. 1074 – 1078.
152. Markushev V. M. ş. a. ZnO lasing in complex systems with tetrapods. *În: Applied Physics B*, 2008, vol. 93, p. 231 – 238.
153. Hsu Y. F. ş. a. Lasing threshold dependence on excitation pulse duration in ZnO tetrapods. *În: Optical Materials*, 2008, vol. 31, nr. 1, p. 35 – 38.
154. Leung Y. H. ş. a. Time-resolved study of stimulated emission in ZnO tetrapod nanowires. *În: Nanotechnology*, 2005, vol. 16, nr. 4, p. 579 – 582.
155. Djurišić A. B. ş. a. Ultrafast spectroscopy of stimulated emission in single ZnO tetrapod nanowires. *În: Nanotechnology*, 2006, vol. 17, nr. 1, p. 244 – 249.
156. Letokhov V. S. QUANTUM STATISTICS OF MULTI-MODE RADIATION FROM AN ENSEMBLE OF ATOMS. *În: Soviet Physics JETP*, 1968, vol. 26, nr. 6, p. 1246 – 1251.
157. Markushev V. M., Zolin V. F., Briskina Ch. M. Luminescence and stimulated emission of neodymium in sodium lanthanum molybdate powders. *În: Soviet Journal of Quantum Electronics*, 1986, vol. 16, nr. 2, p. 281 – 283.
158. Markushev V. M. ş. a. Stimulated emission kinetics of neodymium powder lasers. *În: Soviet Journal of Quantum Electronics*, 1990, vol. 20, nr. 7, p. 773 – 777.
159. Cao H. ş. a. Ultraviolet lasing in resonators formed by scattering in semiconductor polycrystalline films. *În: Applied Physics Letters*, 1998, vol 73, nr. 25, p. 3656 – 3658.
160. Cao H. ş. a. Random Laser Action in Semiconductor Powder. *În: Physical Review Letters*, 1999, vol. 82, nr. 11, p. 2278 – 2281.
161. Cao H. ş. a. Spatial Confinement of Laser Light in Active Random Media. *În: Physical Review Letters*, 2000, vol. 84, nr. 24, p. 5584 – 5587.
162. Kalt H. ş. a. Random lasing in nanocrystalline ZnO powders. *În: physica status solidi (b)*, 2010, vol. 247, nr. 6, p. 1448 – 1452.

163. Cho S. ş. a. Photoluminescence and ultraviolet lasing of polycrystalline ZnO thin films prepared by the oxidation of the metallic Zn. În: Applied Physics Letters, 1999, vol. 75, nr. 18, p. 2761 – 2763.
164. Zhang X. T. ş. a. Structure and optically pumped lasing from nanocrystalline ZnO thin films prepared by thermal oxidation of ZnS thin films. În: Journal of Applied Physics, 2002, vol. 92, nr. 6, p. 3293 – 3298.
165. Chelnokov E. V. ş. a. Two-photon pumped random laser in nanocrystalline ZnO. În: Applied Physics Letters, 2006, vol. 89, nr. 17, p. 171119-1 – 171119-3.
166. Li H. D. ş. a. Simultaneous formation of visible and ultraviolet random lasings in ZnO films. În: Applied Physics Letters, 2006, vol. 89, nr. 2, p. 021110-1 – 021110-3.
167. Yu S. F. ş. a. Random laser action in ZnO nanorod arrays embedded in ZnO epilayers. În: Applied Physics Letters, 2004, vol. 84, nr. 17, p. 3241 – 3243.
168. Yu S. F. ş. a. Ultraviolet amplified spontaneous emission from zinc oxide ridge waveguides on silicon substrate. În: Applied Physics Letters, 2003, vol. 83, nr. 21, p. 4288 – 4290.
169. Hsu H.-C., Wu C.-Y., Hsieh W.-F. Stimulated emission and lasing of random-growth oriented ZnO nanowires. În: Journal of Applied Physics, 2005, vol. 97, nr. 6, p. 064315-1 – 064315-4.
170. Leong E. S. P., Yu S. F., Lau S. P. Directional edge-emitting UV random laser diodes. În: Applied Physics Letters, 2006, vol. 89, nr. 22, p. 221109-1 – 221109-3.
171. Huang J. ş. a. ZnO p–n Homojunction Random Laser Diode Based on Nitrogen-Doped p-type Nanowires. În: Advanced Optical Materials, 2013, vol. 1, nr. 2, p. 179 – 185.
172. Leonetti M., Lopez C. Active subnanometer spectral control of a random laser. În: Applied Physics Letters, 2013, vol. 102, nr. 7, p. 071105-1 – 071105-4.
173. Burlacu A. MOCVD growth and characterization of ZnO nanorods. În: Proceedings of the 5th International Conference on Microelectronics and Computer Science, 2007, vol. 1, p. 78 – 81.
174. Redkin A. N. ş. a. Vapor phase synthesis of aligned ZnO nanorod arrays from elements. În: Inorganic Materials, 2007, vol. 43, nr. 3, p. 253 – 257.
175. Lupan O. ş. a. Synthesis and characterization of ZnO nanowires for nanosensor applications. În: Materials Research Bulletin, 2010, vol. 45, nr. 8, p. 1026 – 1032.
176. Ursaki V. V. ş. a. Guided mode lasing in ZnO nanorod structures. În: Superlattices and Microstructures, 2009, vol. 46, nr. 3, p. 513 – 522.
177. Ursaki V. V. ş. a. Whispering gallery modes and random lasing in ZnO microstructures. În: Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 2009, vol. 11, nr. 7, 075001, p. 1 – 6.

178. Peulon S., Lincot D. Mechanistic Study of Cathodic Electrodeposition of Zinc Oxide and Zinc Hydroxychloride Films from Oxygenated Aqueous Zinc Chloride Solutions. În: Journal of The Electrochemical Society, 1998, vol. 145, nr. 3, p. 864 – 874.
179. Pauporte T. ș. a. Toward laser emission of epitaxial nanorod arrays of ZnO grown by electrodeposition. În: Applied Physics Letters, 2006, vol. 89, nr. 23, p. 233112-1 – 233112-3.
180. Monaico E. ș. a. Photoluminescence and vibrational properties of nanostructured ZnSe templates. În: Semiconductor Science and Technology, 2007, vol. 22, nr. 10, p. 1115 – 1121.
181. Ivanova G. N. ș. a. Interaction of intrinsic defects with impurities in Al doped ZnSe single crystals. În: Journal of Applied Physics, 2007, vol. 101, nr. 6, p. 063543-1 – 063543-11.
182. Monaico E. ș. a. Photoluminescence of ZnTe nanowires prepared by electrochemical etching of bulk ZnTe. În: Proceedings of the 6th International Conference on “Microelectronics and Computer Science”. Chișinău: Universitatea Tehnică a Moldovei, 2009, p. 150 – 153.
183. Zenia F. ș. a. Electrochemical texturization of ZnTe surfaces. În: Applied Physics Letters, 1999, vol. 75, nr. 4, p. 531 – 533.
184. Corey R., Kissner M., Saulnier P. Coherent backscattering of light. În: American Journal of Physics, 1995, vol. 63, nr. 6, p. 560 – 564.
185. Kuga Y., Ishimaru A. Retroreflectance from a dense distribution of spherical particles. În: Journal of the Optical Society of America A, 1984, vol. 1, nr. 8, p. 831 – 835.
186. Van Albada M. P., Lagendijk A. Observation of Weak Localization of Light in a Random Medium. În: Physical Review Letters, 1985, vol. 55, nr. 24, p. 2692 – 2695.
187. Wolf P.-E., Maret G. Weak Localization and Coherent Backscattering of Photons in Disordered Media. În: Physical Review Letters, 1985, vol. 55, nr. 24, p. 2696 – 2699.
188. Liboff R. L. Kinetic Theory: Classical, Quantum, and Relativistic Descriptions, Third Edition. New York: Springer-Verlag, 2003. 572 p.
189. Wolf P. E. ș. a. Optical Coherent Backscattering by Random Media: an Experimental Study. În: Journal de Physique, 1988, vol. 49, nr. 1, p. 63 – 75.
190. Van Albada M. P., Van der Mark M. B., Lagendijk A. Observation of Weak Localization of Light in a Finite Slab: Anisotropy Effects and Light-Path Classification. În: Physical Review Letters, 1987, vol. 58, nr. 4, p. 361 – 364.
191. Saulnier P. M., Watson G. H. Role of Surface Reflectivity in Coherent Backscattering Measurements. În: Optics Letters, 1992, vol. 17, nr. 13, p. 946 – 948.

192. Burlacu A. ș. a. The impact of morphology upon the radiation hardness of ZnO layers. În: *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, nr. 21, 215714, p. 1 – 8.
193. Kohan A. F. ș. a. First-principles study of native point defects in ZnO. În: *Physical Review B*, 2000, vol. 61, nr. 22, p. 15019 – 15027.
194. Tuomisto F. ș. a. Evidence of the Zn Vacancy Acting as the Dominant Acceptor in n-Type ZnO. În: *Physical Review Lett*, 2003, vol. 91, p. 205502-1 – 205502-4.
195. Zhong J. ș. a. The Influence of Processing Conditions on Point Defects and Luminescence Centers in ZnO. În: *Journal of The Electrochemical Society*, 1993, vol. 140, nr. 12, p. 3644 – 3649.
196. Zubiaga A. ș. a. Zinc vacancies in the heteroepitaxy of ZnO on sapphire: Influence of the substrate orientation and layer thickness. În: *Applied Physics Letters*, 2005, vol. 86, nr. 4, p. 042103-1 – 042103-3.
197. Zubiaga A. ș. a. Correlation between Zn vacancies and photoluminescence emission in ZnO films. În: *Journal of Applied Physics*, 2006, vol. 99, nr. 5, p. 053516-1 – 053516-6.
198. Zubiaga A. ș. a. Positron annihilation lifetime spectroscopy of ZnO bulk samples. În: *Physical Review B*, 2007, vol. 76, nr. 8, p. 085202-1 – 085202-8.
199. Lin B., Fu Z., Jia Y. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. În: *Applied Physics Letters*, 2001, vol. 79, nr. 7, p. 943 – 945.
200. Jeong S.-H., Kim B.-S., Lee B.-T. Photoluminescence dependence of ZnO films grown on Si(100) by radio-frequency magnetron sputtering on the growth ambient. În: *Applied Physics Letters*, 2003, vol. 82, nr. 16, p. 2625 – 2627.
201. Ursaki V. V. ș. a. Multiphonon resonant Raman scattering in ZnO crystals and nanostructured layers. În: *Physical Review B*, 2004, vol. 70, nr. 15, p. 155204-1 – 155204-8.
202. Ursaki V. V. ș. a. Refractive index dispersion deduced from lasing modes in ZnO microtetrapods. În: *Applied Physics Letters*, 2009, vol. 95, nr. 17, p. 171101-1 – 171101-3.
203. Zalamai V. V. ș. a. Impact of size upon lasing in ZnO microtetrapods. În: *Applied Physics B*, 2010, vol. 99, nr. 1, p. 215 – 222.
204. Kaschner A. ș. a. Nitrogen-related local vibrational modes in ZnO:N. În: *Applied Physics Letters*, 2002, vol. 80, nr. 11, p. 1909 – 1911.
205. Rajalakshmi M. ș. a. Optical phonon confinement in zinc oxide nanoparticles. În: *Journal of Applied Physics*, 2000, vol. 87, nr. 5, p. 2445 – 2448.
206. Serrano J. ș. a. Dispersive Phonon Linewidths: The E_2 Phonons of ZnO. În: *Physical Review Letters*, 2003, vol. 90, nr. 5, p. 055510-1 – 055510-4.

207. Xu F. ş. a. Synthesis and field emission of four kinds of ZnO nanostructures: nanosleeve-fishes, radial nanowire arrays, nanocombs and nanoflowers. *În: Nanotechnology*, 2006, vol. 17, nr. 12, p. 2855 – 2859.
208. Yang Y. H., Wang B., Yang G. W. Growth mechanisms of one-dimensional zinc oxide hierarchical structures. *În: Nanotechnology*, 2006, vol. 17, nr. 22, p. 5556 – 5560.
209. Li C. ş. a. Synthesis and photoluminescence properties of vertically aligned ZnO nanorod–nanowall junction arrays on a ZnO-coated silicon substrate. *În: Nanotechnology*, 2006, vol. 17, nr. 15, p. 3740 – 3744.
210. Li C. ş. a. Phase-segregation assisted growth of quasi-aligned ZnO nanorods on a Mg_{0.6}Zn_{0.4}O-coated Si substrate by thermal evaporation. *În: Nanotechnology*, 2006, vol.17, nr. 21, p. 5367 – 5372.
211. Ursaki V. V. ş. a. Optical characterization of hierarchical ZnO structures grown with a simplified vapour transport method. *În: Nanotechnology*, 2007, vol. 18, nr. 21, 215705, p. 1 – 8.
212. Wang X., Song J., Wang Z. L. Single-crystal nanocastles of ZnO. *În: Chemical Physics Letters*, 2006, vol. 424, nr. 1 – 3, p. 86 – 90.
213. Ye C. ş. a. Zinc Oxide Nanostructures: Morphology Derivation and Evolution. *În: The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, vol. 109, nr. 42, p. 19758 – 19765.
214. Park J. H. ş. a. Ultrawide ZnO nanosheets. *În: Journal of Materials Chemistry*, 2004, vol. 14, nr. 1, p. 35 – 36.
215. Wang Z. L., Kong X. Y., Zuo J. M. Induced Growth of Asymmetric Nanocantilever Arrays on Polar Surfaces. *În: Physical Review Letters*, 2003, vol. 91, nr. 18, p. 185502-1 – 185502-4.
216. Gao P. X., Wang Z. L. Nanopropeller arrays of zinc oxide. *În: Applied Physics Letters*, 2004, vol. 84, nr. 15, p. 2883 – 2885.
217. Reuss F. ş. a. Optical investigations on the annealing behavior of gallium- and nitrogen-implanted ZnO *În: Journal of Applied Physics*, 2004, vol. 95, nr. 7, p. 3385 – 3390.
218. Serrano J. ş. a. Pressure dependence of the lattice dynamics of ZnO: An ab initio approach. *În: Physical Review B*, 2004, vol. 69, nr. 9, p. 094306-1 – 094306-14.
219. Calleja J. M., Cardona M. Resonant Raman scattering in ZnO *În: Physical Review B*, 1977, vol. 16, nr. 8, p. 3753 – 3761.
220. Park S.–H. ş. a. Influences of ZnO buffer layers on the quality of ZnO films synthesized by the metal-organic chemical vapor deposition process. *În: Journal of Electronic Materials*,

- 2003, vol. 32, nr. 11, p. 1148 – 1154.
221. Ong H. C., Du G. T. The evolution of defect emissions in oxygen-deficient and -surplus ZnO thin films: the implication of different growth modes. *În: Journal of Crystal Growth*, 2004, vol. 265, no. 3 – 4, p. 471 – 475.
222. Djurišić A. B. *ș. a.* Defect emissions in ZnO nanostructures. *În: Nanotechnology*, 2007, vol. 18, nr. 9, 095702, p. 1 – 8.
223. Huang M. H. *ș. a.* Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers. *În: Science*, 2001, vol. 292, nr. 5523, p. 1897 – 1899.
224. Vanheusden K. *ș. a.* Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. *În: Journal of Applied Physics*, 1996, vol. 79, nr. 10, p. 7983 – 7990.
225. Chang P. C., *ș. a.* ZnO Nanowires Synthesized by Vapor Trapping CVD Method. *În: Chemistry of Materials*, 2004, vol. 16, nr. 24, p. 5133 – 5137.
226. Wang R. C. *ș. a.* ZnO hexagonal arrays of nanowires grown on nanorods. *În: Applied Physics Letters*, 2005, vol. 86, nr. 25, p. 251104-1 – 251104-3.
227. Morgan T. N. Broadening of Impurity Bands in Heavily Doped Semiconductors. *În: Physical Review*, 1965, vol. 139, nr. 1A, p. A 343 – A 351.
228. Zalamai V. V. *ș. a.* Photoluminescence and resonant Raman scattering in highly conductive ZnO layers. *În: Applied Physics Letters*, 2004, vol. 84, nr. 25, p. 5168 – 5170.
229. Ursaki V. V. *ș. a.* Rapid thermal annealing induced change of the mechanism of multiphonon resonant Raman scattering from ZnO nanorods. *În: Solid State Communications*, 2007, vol. 143, nr. 8 – 9, p. 437 – 441.
230. Ursaki V. V. *ș. a.* Random lasing in nanostructured ZnO produced from bulk ZnSe. *În: Semiconductor Science and Technology*, 2009, vol. 24, nr. 8, 085017, p. 1 – 5.
231. Zalamai V. *ș. a.* Nanostructured ZnO produced from ZnTe for random laser applications. *În: Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2010, vol. 9, nr. 3 – 4, p. 308 – 313.
232. Ursaki V. V. *ș. a.* Nanostructuring induced enhancement of radiation hardness in GaN epilayers. *În: Applied Physics Letters*, 2007, vol. 90, nr. 16, p. 161908-1 – 161908-3.
233. Burlacu A. *ș. a.* Enhanced radiation hardness of ZnO nanorods versus bulk layers. *În: physica status solidi (RRL)*, 2008, vol. 2, nr. 2, p. 68 – 70.
234. Tiginyanu I. M. *ș. a.* Improvement of InP crystalline perfection by He⁺-implantation and subsequent annealing. *În: Solid State Communications*, 1995, vol. 96, nr. 10, p. 789 – 792.

235. Xiao G. ş. a. Reduction of crystalline disorder in molecular beam epitaxy GaAs on Si by MeV ion implantation and subsequent annealing. În: *Journal of Applied Physics*, 1992, vol. 71, nr. 10, p. 4843 – 4847.
236. Zhou H. ş. a. Ordered, uniform-sized ZnO nanolaser arrays. În: *Applied Physics Letters*, 2007, vol. 91, nr. 18, p. 181112-1 – 181112-3.
237. Fallert J. ş. a. Lasing dynamics in single ZnO nanorods. În: *Optics Express*, 2008, vol. 16, nr. 2, p. 1125 – 1131.
238. Fuller M. L. Twinning in Zinc Oxide. În: *Journal of Applied Physics*, 1944, vol. 15, nr. 2, p. 164 – 170.
239. Shiojiri M., Kaito C. Structure and growth of ZnO smoke particles prepared by gas evaporation technique. În: *Journal of Crystal Growth*, 1981, vol.52, partea I, p. 173 – 177.
240. Iwanaga H., Fujii M., Takeuchi S. Growth model of tetrapod zinc oxide particles. În: *Journal of Crystal Growth*, 1993, vol. 134, nr. 3 – 4, p. 275 – 280.
241. Takeuchi S., Iwanaga H., Fujii M. Octahedral multiple-twin model of tetrapod ZnO crystals. În: *Philosophical Magazine A*, 1994, vol.69, nr. 6, p. 1125 – 1129.
242. Nishio K. ş. a. Structure and growth mechanism of tetrapod-like ZnO particles. În: *Philosophical Magazine A*, 1997, vol. 76, nr. 4, p. 889 – 904.
243. Dai Y., Zhang Y., Wang Z. L. The octa-twin tetraleg ZnO nanostructures. În: *Solid State Communications*, 2003, vol. 126, nr. 11, p. 629 – 633.
244. Yu W. D., Li X. M., Gao X. D. Homogeneous-catalytic synthesis of tetrapodlike ZnO nanocrystals and their photoluminescence properties. În: *Chemical Physics Letters*, 2004, vol. 390, nr. 1 – 3, p. 296 – 300.
245. Ding Y. ş. a. Zinc-blende ZnO and its role in nucleating wurtzite tetrapods and twinned nanowires. În: *Applied Physics Letters*, 2007, vol. 90, nr. 15, p. 153510-1 – 153510-3.
246. Zhang Z. ş. a. Large-scale synthesis and optical behaviors of ZnO tetrapods. În: *Applied Physics Letters*, 2007, vol. 90, nr. 15, p. 153116-1 – 153116-3.
247. Newton M. C., Warburton P. A. ZnO tetrapod nanocrystals. În: *Materials Today*, 2007, vol. 10, nr. 5, p. 50 – 54.
248. Manna L. ş. a. Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals. În: *Nature Materials*, 2003, vol. 2, p. 382 – 385.
249. Yu S. F. ş. a. Random laser action in ZnO nanorod arrays embedded in ZnO epilayers. În: *Applied Physics Letters*, 2004, vol. 84, nr. 17, p. 3241 – 3243.
250. Zalamai V. V. ş. a. Lasing with guided modes in ZnO nanorods and nanowires. În: *Applied Physics B*, 2009, vol. 97, p. 817 – 823.

251. Siegman A.E. Lasers. Sausalito: University Science Books, 1986. 1304 p.
252. Zimmler M. A. ş. a. Laser action in nanowires: Observation of the transition from amplified spontaneous emission to laser oscillation. În: Applied Physics Letters, 2008, vol. 93, nr. 5, p. 051101-1 – 051101-3.
253. Casperson L. W. Threshold characteristics of multimode laser oscillators. În: Journal of Applied Physics, 1975, vol. 46, nr. 12, p. 5194 – 5201.
254. Sun X. W., Kwok H. S. Optical properties of epitaxially grown zinc oxide films on sapphire by pulsed laser deposition. În: Journal of Applied Physics, 1999, vol. 86, nr. 1, p. 408 – 411.
255. Yoshikawa H., Adachi S. Optical Constants of ZnO. În: Japanese Journal of Applied Physics, 1997, vol. 36, nr. 10, p. 6237 – 6243.
256. Yang Y. ş. a. Refractive indices of textured indium tin oxide and zinc oxide thin films. În: Thin Solid Films, 2006, vol. 510, nr. 1 – 2, p. 95 – 101.
257. Shan F. K., Yu Y. S. Optical properties of pure and Al doped ZnO thin films fabricated with plasma produced by excimer laser. În: Thin Solid Films, 2003, vol. 435, nr. 1 – 2, p. 174 – 178.
258. Park Y. S., Schneider J. R. Index of Refraction of ZnO. În: Journal of Applied Physics, 1968, vol. 39, nr. 7, p. 3049 – 3052.
259. Kiselev V. A., Razbirin B. S., Uraltsev I. N. Additional waves and Fabry-Perot interference of photoexcitons (polaritons) in thin II–VI crystals. În: physica status solidi (b), 1975, vol. 72, nr.1, p. 161 – 172.
260. Makarenko I. V., Uraltsev I. N., Kiselev V. A. Additional waves and polariton dispersion in CdS crystals. În: physica status solidi (b), 1980, vol. 98, nr. 2, p. 773 – 779.
261. Scharrer M. ş. a. Ultraviolet lasing in high-order bands of three-dimensional ZnO photonic crystals. În: Applied Physics Letters, 2006, vol. 88, nr. 20, p. 201103-1 – 201103-3.
262. Madelung O. Semiconductors: Data Handbook. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. 703 p.
263. Ursaki V. V. ş. a. A comparative study of guided modes and random lasing in ZnO nanorod structures. În: Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, vol. 42, nr. 9, 095106, p. 1 – 6.
264. Cao H. Lasing in disordered media. În: Progress in Optics, 2003, vol. 45, p. 317 – 370.
265. Wu X. H. ş. a. Random lasing in closely packed resonant scatterers. În: Journal of the Optical Society of America B, 2004, vol. 21, nr. 1, p. 159 – 167.
266. Yuen C. ş. a. Low-loss and directional output ZnO thin-film ridge waveguide random

- lasers with MgO capped layer. *În: Applied Physics Letters*, 2005, vol. 86, nr. 3, p. 031112-1 – 031112-3.
267. Markushev V. M. *ş. a. ZnO random laser spectra under nanosecond pumping. În: Laser Physics*, 2007, vol. 17, nr. 9, p. 1109 – 1118.
268. Fallert J. *ş. a. Random lasing in ZnO nanocrystals. În: Journal of Luminescence*, 2009, vol. 129, nr. 12, p. 1685 – 1688.
269. Ling Y. *ş. a. Investigation of random lasers with resonant feedback. În: Physical Review A*, 2001, vol. 64, nr. 6, p. 063808-1 – 063808-8.
270. Zhang X. T. *ş. a. Structure and optically pumped lasing from nanocrystalline ZnO thin films prepared by thermal oxidation of ZnS thin films. În: Journal of Applied Physics*, 2002, vol. 92, nr. 6, p. 3293 – 3298.
271. Knight P. L., Miller A. *Vertical-Cavity Surface Emitting Laser*, Springer-Verlag, Berlin 1999.
272. Nobis T. *ş. a. Whispering Gallery Modes in Nanosized Dielectric Resonators with Hexagonal Cross Section. În: Physical Review Letters*, 2004, vol. 93, nr. 10, p. 103903-1 – 103903-4.
273. Hauschild R. *ş. a. Stimulated emission from ZnO nanorods. În: physica status solidi (b)*, 2006, vol. 243, nr. 4, p. 853 – 857.

Anexa 1. Metode tehnologice de creștere a cristalelor masive de ZnO

În general se folosesc patru tehnologii de creștere a cristalelor masive de ZnO [25].

- În pofida temperaturii înalte de topire de 1900 °C și reactivitatea înaltă cu alte materiale, în afară de platină, prin metoda Bridgman din topitură folosind o instalație de creștere Cermet cu un creuzet răcit cu apă, sub o presiune de oxigen de 50 atm., au fost crescute cristale de dimensiuni centimetrice de o calitate înaltă (cu lărgimea profilului liniei spectrului de raze X de ~125 arcsec) [26].
- Metoda hidrotermică s-a dovedit a fi potrivită pentru creșterea cristalelor mari de ZnO din soluții (OH) la temperaturi < 500 °C sub presiune de 15 – 50 MPa cu o diferență de temperaturi de $\Delta T \sim 3 - 40$ K și o viteză de creștere în diapazonul 0,05 – 0,3 mm/zi [27, 28]. Cristale de o calitate înaltă, demonstrată de profilul liniei spectrului de raze X de 40 arcsec și de linii înguste în spectrul de luminescență, au fost crescute prin metoda hidrotermică la 355 °C cu ΔT de 10 °C din soluții NaOH/KOH, la presiuni de 18,000 – 22,000 psi (presiunea maximală de 1500 atm.) [29]. Cristalele aveau o densitate a dislocațiilor < 500 cm⁻² și mobilitatea purtătorilor de 175 cm²/Vs la temperatura camerei. Folosind un solvent de KOH/LiOH, la temperaturi mai joase de 400 °C și presiuni în diapazonul 830 – 1110 Pa, au fost crescute monocristale de ZnO cu dimensiuni de 10 mm [30].

Avantajele metodei hidrotermice constau în temperatura joasă de creștere, ΔT la interfața lichid/solid aproape de zero, scalabilitate, reducerea majorității impurităților de la sursă (cu excepția Li incorporat în cristale la 1 – 20 ppm). Dezavantajele constau în prezența produselor intermediare, viteze joase de creștere, incorporarea ocazională a OH și H₂O, sau a litiului.

- Cristale de dimensiuni mari (50 mm în diametru) au fost crescute la Eagle Picher la 1000 – 1200 °C prin transportul fizic din vapori într-un tub orizontal aproape închis cu utilizarea hidrogenului în calitate de gaz transportator, și o mică cantitate de apă pentru menținerea stoichiometriei [31]. Viteza de creștere este de 40 μm pe oră. Densitatea dislocațiilor este de 10⁴ cm⁻². Lărgimea profilului liniei spectrului de raze X este de 40 arcsec. Cristalele sunt n-tip cu concentrația $n \sim 8 \cdot 10^{16}$ cm⁻³ și mobilitate $\mu \sim 150 - 350$ cm²/Vs la temperatura camerei.
- Cristale de dimensiuni mai mici au fost crescute prin transport chimic din vapori în tuburi închise cu utilizarea agenților de transport ca HCl, Cl₂, NH₃, NH₄Cl, HgCl₂, H₂, Br₂,

ZnCl₂ la temperatura sursei de la 800 °C până la 1150 °C cu ΔT de la 20 până la 200 °C [32 – 34]. Monocristale de 1 cm cu lărgimea profilului liniei spectrului de raze X este de 28 arcsec au fost obținute folosind C în calitate de agent de transport [35].

Cristale de dimensiuni mai mici au fost crescute de asemenea în sisteme cu tub deschis prin oxidarea ZnI₂ [36], ZnS, ZnSe [37], ZnBr [38], Zn [39] sau prin hidroliza ZnF₂ [40], ZnCl₂ [41], ZnI₂ [42]. Caracterul de oxidare sau de hidroliză a reacției depinde de diapazonul de temperaturi folosit pentru aceeași sursă. Diapazonul de temperaturi a regiunii de creștere în aceste experimente este de regulă de la 900 până la 1350 °C.

Pentru creșterea cristalelor de ZnO în flux au fost utilizați așa solvenți ca PbS [43] și V₂O₅/P₂O₅ [44]. PbCl₂ s-a dovedit de asemenea a fi un solvent foarte bun pentru ZnO, dar cu o reactivitate foarte mare față de alte materiale în afară de platină. Pe de altă parte, aliajele Zn-In sunt un solvent bun pentru ZnO, care nu intră în reacție cu dioxidul de siliciu.

Monocristale de ZnO de o cristalinitate și puritate foarte înaltă au fost crescute prin metoda hidrotermică într-un container de platină [45]. Plachete cu diametrul de 50 mm și cu o rezistivitatea electrică foarte uniformă pe suprafața plachetei au fost produse din aceste monocristale. În Figura A1.1 este prezentată secțiunea autoclavei folosite la creșterea cristalelor și fotografia cristalelor cu diametrul de 50 mm. În calitate de solvent (sau mineralizator) s-a utilizat un amestec de LiOH (1 mol l⁻¹ H₂O) și KOH (3 mol l⁻¹ H₂O). Pentru a evita reacția solventului de o concentrație înaltă cu autoclava din oțel, care ar fi provocat contaminarea cristalului de ZnO cu impurități, s-a folosit un container interior ermetic din platină. În acest mod, modulul de creștere este izolat de autoclavă. Containerul interior din platină este divizat de către o placă deflectoare în două compartimente: zona de creștere și zona de disoluție. Cristalele au fost crescute din apa supracritică la temperaturi de 300 – 400 °C și presiune de 80 – 100 MPa. Mecanismul principal de transport este convecția dintre zona de disoluție (de temperatură înaltă) și zona de creștere (de temperatură joasă). Pentru a egala presiunea între containerul de platină și autoclavă, un volum definit de apă distilată este introdus în spațiul dintre autoclavă și containerul de platină. Parametrii principali ai acestui proces de creștere sunt temperatura zonei de creștere, diferența de temperaturi dintre cele două zone, presiunea și concentrația mineralizatorului.

Într-o instalație similară, folosind un mineralizator nou cu o compoziție selectată în baza principiului potențialului chimic au fost crescute cristale de ZnO cu lărgimea profilului liniei spectrului de raze X de ~125 arcsec, mobilitatea purtătorilor la temperatura camerei aproape egală cu cea intrinsecă și concentrația de un nivel foarte înalt de 4·10¹⁶ cm⁻³ [46].

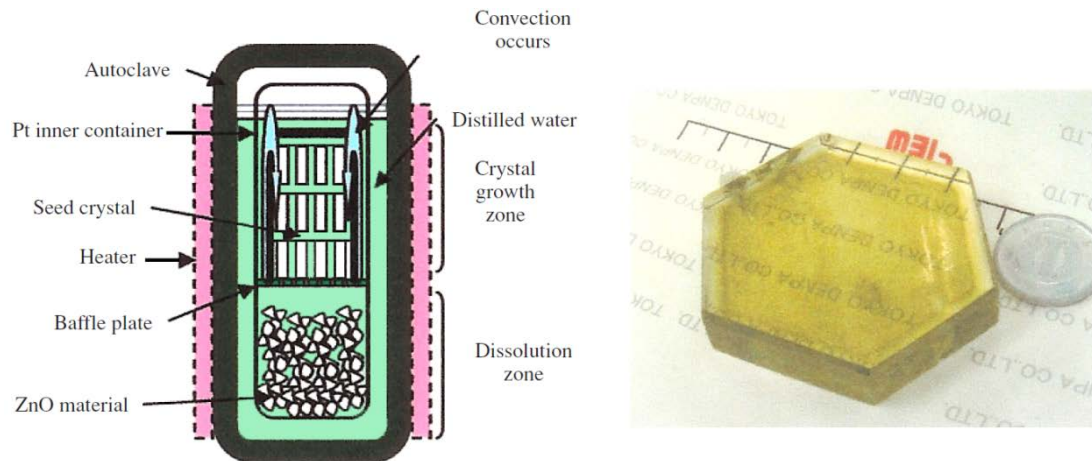


Fig.A1.1. Secțiunea autoclavei folosite la creșterea cristalelor și fotografia cristalelor cu diametrul de 50 mm [45]

Metoda de creștere hidrotermică a cristalelor de ZnO a fost analizată în lucrarea de sinteză [47].

Metodele de creștere a cristalelor masive de ZnO au fost analizate și în lucrarea de sinteză V. Avrutin ș. a. [48], în care s-a arătat că creșterea cristalelor masive de ZnO la scară industrială este efectuată în general prin trei metode: metoda hidrotermică, transport chimic din vapori sau sublimare și creșterea din topitură în două variante ale metodei Bridgman: creșterea din topitură sub presiune și o abordare mai comună cu creuzetul din Ir cu încălzire inductivă. Din cauza presiunii înalte a vaporilor de ZnO, creșterea din topitură este o provocare, ca și în cazul creșterii GaN, iar creșterea prin depunere din fază de vapori este greu de controlat. În creșterea hidrotermică apa este utilizată în calitate de solvent polar, ceea ce formează produse metastabile cu soluția de ZnO (nutrient). După cum s-a arătat mai sus, de regulă se utilizează mineralizatori de KOH/LiOH pentru a ridica solubilitatea nutrientului. În pofida vitezei joase de creștere, metoda hidrotermică, determinată de o suprasaturație slabă a soluției, este văzută ca un proces scalabil pentru creșterea a cantităților mari de ZnO. Însă, oxidul de zinc crescut prin metoda hidrotermică conține o cantitate relativ mare de K și Li introduse din mineralizator, ceea ce are efecte negative asupra creșterii epitaxiale a filmelor pe plachetele de ZnO din cauza difuziei.

Creșterea cristalelor din topitură implică depunerea dirijată a atomilor pe un cristal-germene prin utilizarea tranzițiilor de fază lichid–solid, cauzate de gradientul de temperatură. Metodele Czochralski și Bridgman sunt cele mai des utilizate metode de creștere din topitură. Metoda Bridgman implică încălzirea materiei prime într-un creuzet la temperaturi mai mari decât temperatura de topire, urmată de o răcire lentă de la un capăt al creuzetului, unde este plasat

cristalul germen. Gradientul de temperatură termică procesul de creștere, care începe la germene. Procesul de creștere poate fi efectuat în geometrie orizontală sau verticală.

În metoda Czochralski cristalul-germene este montat pe o tijă și este scufundat în topitură, el fiind extras gradual în sus, totodată fiind rotit. Prin controlul gradientului de temperatură, vitezei de extragere și vitezei de rotire pot fi crescute din topitură monocristale mari și lingouri cilindrice. Avantajele metodelor Czochralski și Bridgman constau în viteza relativ mare de creștere (de ordinul a câteva milimetri pe oră) și condiții aproape de echilibrul termodinamic, care asigură o perfecțiune cristalină înaltă a cristalelor masive. În plus, există metode de dopare bine elaborate pentru aceste metode. Motivațiile principale a utilizării metodelor de creștere din topitură, și în particular a metodelor Czochralski și Bridgman pentru producerea monocristalelor la scară largă constau în cost-eficiență datorită vitezei mari de creștere și puritatea înaltă a monocristalelor produse. Cristalele crescute din soluții, din contra, încorporează impurități din solvent, ceea ce reprezintă un dezavantaj serios pentru aplicații în electronică. Creșterea din fază gazoasă nu poate asigura un randament destul de ridicat pentru producerea în masă. Actualmente, 95% din cristalele de siliciu sunt crescute prin metoda Czochralski [49]. Pe de altă parte, creșterea cristalelor de ZnO din topitură este o provocare datorită disociației ZnO prin reacția $\text{ZnO} \rightarrow \text{Zn} + 1/2\text{O}_2$ în punctul de topire numit și punct triplu. Punctul triplu al ZnO (temperatura și presiunea la care toate trei faze a unei substanțe, adică cea gazoasă, lichidă și solidă, coexistă în echilibru termodinamic) este de 1975 °C la o presiune totală a vaporilor (Zn și O₂) de 1,06 bar. Pentru a menține topitura de ZnO stabilă presiunea totală a atmosferei cu conținut de oxigen în camera de creștere trebuie să fie mult mai mare decât 1,06 bar. Dar elaborarea creuzetelor pentru topitura de ZnO capabile să suporte condițiile puternic oxidante (temperaturi de aproape 2000 °C în atmosferă cu conținut de oxigen) este o provocare serioasă. Pentru a rezolva această problemă au fost propuse două modifiții ale metodei Bridgman și anume creșterea din topitură sub presiune cu un creuzet răcit cu apă [50] și creșterea într-un creuzet de iridiu într-o atmosferă de CO₂ [51].

Metoda de creștere din topitură sub presiune este ilustrată în Figura A1.2.

În calitate de material inițial este utilizată pulberea de ZnO, iar topirea se produce prin încălzirea inductivă la radio-frecvență. După atingerea punctului de topire creuzetul este coborât încet din zona de încălzire pentru a permite o cristalizare dirijată a topiturii. Răcirea creuzetului cu apă este punctul slab al acestei metode, deoarece gradientul mare de temperatură indus în topitură conduce la tensiuni puternice în lingoul de ZnO produs.

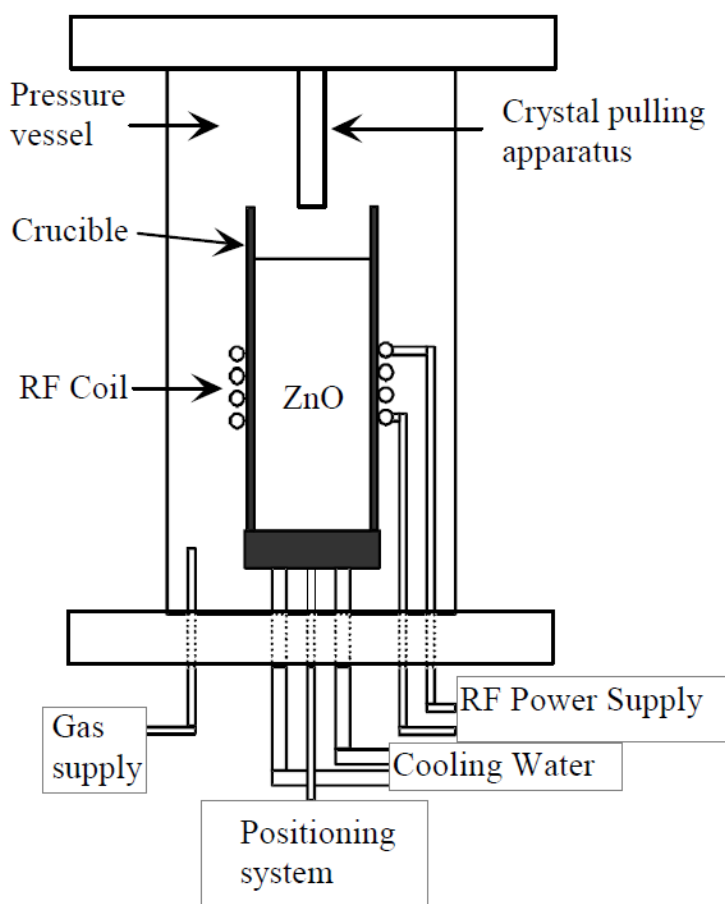


Fig.A1.2. Structura schematică a instalației de creștere din topitură sub presiune [12]

Avantajele metodei de creștere sub presiune sunt puritatea înaltă a materialului și viteze de creștere viabile din punct de vedere comercial (1-5 mm/oră), orientarea dirijată a cristalelor crescute (cu planul c, a, sau m) posibilă din cauza naturii tridimensionale de creștere, și posibilitatea de dopare in situ, care permite producerea materialului semi-izolator sau n^+ .

Metoda de creșterea într-un creuzet de iridiu combină avantajele creșterii sub presiune așa ca viteza mare de creștere și condițiile aproape de cele de echilibru cu avantajele gradientului jos de temperatură ($\sim 10^\circ\text{C}/\text{cm}$ sau mai jos) datorită absenței răcirii cu apă a creuzetului, care la rândul său are ca rezultat lipsa presiunilor în lingoul produs și o cristalinitate mai înaltă. Analiza termodinamică a sistemului Ir-Zn-O₂ a demonstrat că este posibilă creșterea în atmosfere puternic reactive cu conținut de oxigen la temperaturi aproape de 2000 °C în creuzete de Ir.

Creșterea monocristalelor de ZnO într-un creuzet de iridiu încălzit prin metodă inductivă poate fi efectuată într-o instalație ilustrată schematic în Figura A1.3. Camera de creștere este evacuată și ulterior umplută sau cu un amestec de 6 % vol. CO₂ în Ar sau cu CO₂ pur până la o presiune de 17,5 bar. Creuzetul cu pulbere de ZnO este încălzit până la punctul de topire a

oxidului de zinc. La această temperatură presiunea totală în camera de creștere atinge valoare de aproximativ 19 bar. Atunci alimentarea sobei este întreruptă și creuzetul este răcit lent până la temperatura camerei.

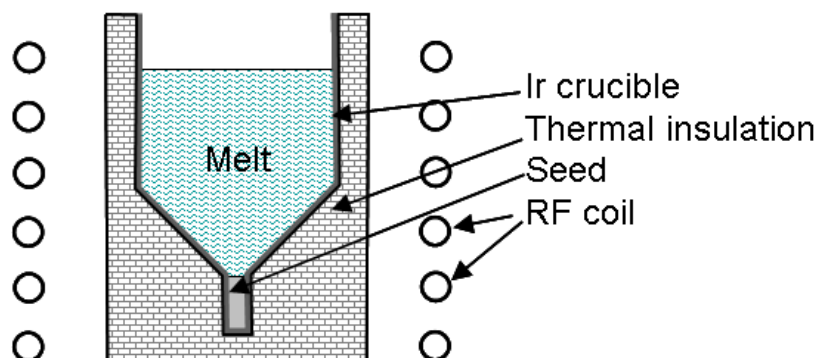
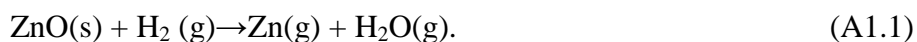


Fig.A1.3. Schema instalației de creștere a monocristalelor de ZnO în creuzet de iridiu încălzit inductiv [51]

Datele din literatură referitoare la proprietățile electrice și structurale ale oxidului de zinc crescut prin metoda Bridgman sunt limitate. Cristalele nominal nedopate au conductibilitate de tip n și o concentrație a electronilor de aproximativ $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ și o mobilitate de $200 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ [52]. Lărgimea profilului liniei (0002) a spectrului de raze X este de $\sim 22 \text{ arcsec}$ [51]. Deși această metodă este foarte promițătoare pentru producerea comercială a cristalelor masive de ZnO, ea este în faza inițială de dezvoltare și mai rămân multe de făcut pentru explorarea potențialului ei de producere. Concentrația electronilor, care este o măsură a concentrației impurităților donoare necontrolate trebuie să fie redusă considerabil. Crăpăturile asociate cu neconcordanța coeficienților de dilatare termică dintre ZnO și creuzetul de iridiu este un alt impediment pentru această metodă [52].

Metoda de creștere prin transport chimic din vapori (sublimare asistată de hidrogen) a fost elaborată la ZN Technologies, Inc. (Brea, CA, USA). În această metodă reacția are loc într-un tub de cuarț orizontal aproape închis. Pulberea pură de ZnO folosită în calitate de sursă este plasată la capătul cald al tubului, care este menținut la temperatura de cca. $1150 \text{ }^\circ\text{C}$. Materialul este transportat cu gazul purtător H_2 către capătul mai rece al reactorului. Diferența tipică de temperatură dintre zona de evaporare, unde este plasat materialul sursă, și zona de creștere, unde este plasat suportul este de cca. 50°C . Această diferență de temperatură poate fi variată pentru a schimba proprietățile cristalelor crescute și viteza de creștere. Gazul purtător este necesar deoarece presiunea vaporilor de O și Zn este destul de joasă de asupra materialului sursă la aceste temperaturi. În zona de evaporare ZnO se descompune prin reacția



În zona mai rece, unde se află suportul, se formează ZnO prin reacția inversă, care este asistată de un germene monocristalin. Pentru menținerea compoziției stoichiometrice se adaugă de regulă o cantitate mică de vapori de apă pentru a livra oxigenul necesar. Un timp de creștere de 150 – 175 ore conduce la creșterea cristalelor cu un diametru de cca. 2 inch cu o grosime de cca. 1 cm, care pot fi șlefuite în plachete.

În general, creștere prin transport chimic din vapori produce cristale foarte pure datorită purificării inerente acestor metode. Dintre metodele accesibile de producere a plachetelor de ZnO, creștere prin transport chimic din vapori asigură cea mai joasă concentrație a impurităților reziduale, care rezultă în cea mai mare mobilitate de cca. $2000 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ la $\sim 50 \text{ K}$ [53].

Cristale de ZnO pot fi crescute și printr-o metodă mai puțin costisitoare la temperaturi joase din soluții [54]. Această metodă este utilizată pe larg la creșterea cristalelor de ADP, KDP, alauni și sare Rochelle. Pentru creșterea cristalelor de ZnO s-a utilizat nitrat de zinc sub formă de pulbere cristalină în calitate de precursor dizolvat în apă de-ionizată distilată dublu. Soluția saturată este ulterior suprasaturată prin ridicarea temperaturii și dizolvarea unei cantități mai mari de solut în solvent. Ulterior soluția este filtrată folosind o pompă peristaltică și este plasată într-o baie cu temperatură constantă pentru o perioadă optimă de timp, în decursul căreia are loc creșterea cristalului. În procesul de creștere, la punctele de nucleație se formează micro-cristale, care se transformă ulterior în macro-cristale și într-un monocristal, respectiv, după evaporarea a 100 % de solvent. Timpul de cristalizare poate fi redus prin evaporarea rapidă a soluției, ceea ce deschide posibilități pentru producerea industrială a cristalelor de ZnO prin această metodă.

Anexa 2. Metode tehnologice de creștere a filmelor de ZnO

Filmele de ZnO pentru aplicații clasice așa ca traductoare piezoelectrice, ghiduri de undă optice, materiale acustooptice, senzori de gaze, electrozi conductivi transparenti sunt de obicei depuse prin pulverizare, depunere chimică din vapori, pulverizare chimică, pulverizare în plasmă cu rezonanță ciclotronică electronică, depunere sol-gel, depunere asistată de fascicul de ioni, depunere cu laser în impulsuri, etc. [25]

Filme de ZnO au fost crescute prin pulverizare cu piroliză (spray piroliză) din soluții apoase de acetat de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pe plachete de Si sau de cuarț [55]. Au fost stabilite trei regimuri în procesul de creștere, în funcție de temperatura suportului: (i) la temperaturi joase, viteza de creștere este determinată de procesul de activare, iar filmele obținute cu o suprafață netedă constau din granule fine policristaline orientate aleatoriu; (ii) în diapazonul intermediar de temperaturi viteza de creștere atinge valori maxime de 15 nm pe minută la temperatura suportului de 543 K, iar filmele obținute au o suprafață foarte netedă cu orientare preferențială în direcția axei C; (iii) la temperaturi înalte viteza de depunere este limitată de reacția precursorilor în fază de vapori, având ca rezultat descreșterea eficienței de depunere și obținerea unei suprafețe rugoase. Stoichiometria filmelor de asemenea depinde de temperatura suportului, ea fiind aproape de 1 în diapazonul intermediar de temperaturi.

Prin metoda sol-gel au fost crescute filme de ZnO cu diferite grosimi [56]. Analiza structurală a demonstrat că filmele sunt orientate în direcția axei C. Cu creșterea grosimii filmelor, calitatea cristalină crește, iar regimul de creștere a granulelor se schimbă gradual de la creșterea verticală la creșterea laterală. Această schimbare a regimului de creștere influențează asupra proprietăților fizice ale filmelor: pe de o parte, ea face filmele mai dense, iar pe de altă parte, ea conduce la uniformizarea proprietăților optice pe toată suprafața filmelor.

Depunerea homoepitaxială și heteroepitaxială a filmelor de ZnO pentru aplicații în dispozitive optoelectronice așa ca diode luminescente și lasere pentru regiunea vizibilă și UV a spectrului, detectori de radiație UV, dispozitive electronice cu câmpuri puternice, dispozitive electronice de putere mare, sisteme de comunicare fără fir la frecvențe mai mari decât 5 GHz, rețele optoelectronice variabile, etc. sunt crescute în general prin patru metode principale:

- Depunerea clasică a ZnO prin pulverizare a fost efectuată pe suporturi de safir (0001) [25]. Lărgimea măsurată a profilului liniei spectrului de raze X în acest caz este egală cu 250 arcsec. Rugozitatea este mai mică decât 1 nm, iar în unele cazuri este de 0,1 nm. Rezistivitatea este în diapazonul de la 3 până la $10^5 \Omega\text{cm}$ în funcție de condițiile de creștere și răcire. Filme epitaxiale de ZnO au fost crescute pe suporturi de Si (111) prin

pulverizare rf magnetron folosind un strat tampon de GaN depus cu aceeași tehnologie [25]. Filmele demonstrează o morfologie fără crăpături. Pulverizarea rf magnetron a fost utilizată și pentru depunerea epitaxială a filmelor de ZnO pe diamant (111) la temperatura de 260 °C [57] și pe LiNbO₃ la temperatura de 550 °C [58].

- Filme de ZnO, ZnMgO și ZnO/GaN au fost crescute pe suporturi de safir prin depunere cu laser în impulsuri [59, 60]. Temperatura suportului era de 750 °C pentru ZnO/safir și 500 – 750 °C pentru ZnO/GaN/safir la o presiune O₂ de 10⁻⁵ – 10⁻⁴ Torr. Lărgimea măsurată a profilului liniei spectrului de raze X este ~612 arcsec pentru ZnO/safir și ~180 arcsec pentru ZnO/GaN. Filme epitaxiale de ZnO cu lărgimea profilului liniei spectrului de raze X de ~600 arcsec au fost crescute pe suporturi de safir folosind depunere cu laser ultraviolet în impulsuri la temperatura de 400 °C [61].
- Creșterea MOCVD este efectuată de regulă pe suporturi de safir cu intrări separate pentru precursori pentru a evita pre-reacțiile cu DEZn pentru Zn și O₂ [63, 64], O₂, N₂O sau H₂O [25] (cu sau fără plasmă), CO₂ [64, 65] (cu plasmă) sau alcool (butanol [66]) în calitate de oxidanți, și Ar, He sau N₂ în calitate de gaz purtător, la temperaturi în diapazonul 350 – 650 °C.

- într-un reactor orizontal [66]
- sau într-un reactor vertical cu funcțiune la presiune joase cu o viteză mare de rotație a purtătorului de plachetă, cu introducerea separată a precursorilor [62, 63]. A fost demonstrată posibilitatea obținerii conductibilității de tip n și p utilizând N₂O, NH₃ și N₂ (cu și fără activare în plasmă) pentru doparea cu N.

Datele referitoare la caracterizarea filmelor de ZnO prin metoda MOCVD sunt foarte limitate cu referință la proprietățile structurale, electrice și optice.

- Creșterea prin metoda Epitaxiei din Fascicul Molecular (MBE) a straturilor de ZnO și a soluțiilor solide cu Cd, Mg și Mn a fost realizată de câteva grupuri de cercetători ea fiind efectuată preponderent în două variante:
 - Laser-MBE (depunerea MBE asistată de laser în impulsuri în vid supra-înalt) pe suporturi de ScAlMgO₄ [67] sau safir [68] pentru ZnO și structuri cuantice ZnO/Mg_xZn_{1-x}O [25];
 - Depunerea MBE asistată de plasmă [69 – 72] în variante de tipul surselor cu radicali (RS-MBE) [73], sau cu rezonanță ciclotronică electronică (ECR-MBE) [74], în funcție de celula cu plasmă utilizată. Filme de ZnO au fost crescute pe suporturi de Si [75], sau safir, folosind straturi tampon de MgO [69, 70], GaN

[71], sau ZnS [72]. Au fost crescute și heterostructuri ca $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O/ZnO/Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ și $ZnO/ZnCdO/ZnO$ pe suporturi de safir (0001), $ScAlMgO_4$ (0001) (SCAM) și ZnO/GaN [25]. Temperatura de creștere era în diapazonul 275 – 600 °C.

Au fost prezentate mai multe date referitoare la caracterizarea filmelor de ZnO crescute prin metoda MBE în comparație cu MOCVD. Filmele crescute fără dopare sunt totdeauna de tip *n* cu concentrația purtătorilor strâns legată de calitate lor cristalografică: concentrația electronilor de $1,87 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ și mobilitatea de $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pentru filmele de ZnO crescute pe Si [75]; dar $n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $\mu = 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pentru filmele de ZnO depuse pe SCAM [42]; și $n = 2,1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $\mu = 98 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pentru filmele de ZnO depuse pe MgO/A_2O_3 [70].

Filme de ZnO de o calitate înaltă au fost crescute prin metoda ECR-MBE pe suporturi de Si(100) cu straturi tampon de ZnO crescute la temperaturi joase [76]. Pentru investigarea temperaturii optime a stratului tampon, au fost crescute straturi tampon cu grosimea de 1,1 μm la diferite temperaturi de 350, 450 și 550 °C, urmate de filme identice de ZnO cu grosimea de 0,7 μm crescute la temperaturi înalte (550 °C). S-a dovedit că stratul tampon crescut la temperatura de 450 °C îmbunătățește considerabil calitatea cristalină a filmelor de ZnO în comparație cu alte straturi. Rugozitatea filmului produs în aceste condiții este de 3,3 nm, în comparație cu 6,7 nm pentru filmul crescut cu un strat tampon depus la temperatura de 350 °C și 7,4 nm pentru filmul crescut cu un strat tampon depus la temperatura de 550 °C. Filmul crescut fără strat tampon avea rugozitatea de 6,8 nm. Analiza XRD a demonstrat orientarea preferențială a filmelor în direcția axei C. S-a sugerat că mecanismul de îmbunătățire a calității filmului superior de ZnO prin depunerea stratului tampon constă în generarea defectelor punctiforme în condiții de creștere la temperaturi joase, care interacționează cu dislocațiile și conduc la descreșterea densității dislocațiilor în filmul superior de ZnO.

- Folosind epitaxia cu fascicule de radicali (RBE), la temperatura de 150 – 950 °C cu bombardarea radicalilor singlet $O(\downarrow\uparrow)$ extrași din plasma de oxigen cu ajutorul unui filtru magnetic au fost crescute filme de ZnO de tip *n* și *p* ($p = 4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $\mu \sim 23 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) sau semi-izolatoare pe suporturi de materiale calcogenide de Zn ($ZnTe$, $ZnSe$, ZnS , ZnO) fără a prezenta date referitoare la proprietățile lor structurale [77, 78].

În lucrarea de sinteză Zhang ș. a. [79] sunt analizate metodele de producere a straturilor nanostructurate de ZnO pentru aplicații în celule solare sensibilizate cu coloranți. Se arată, că

filmele nanostructurate de ZnO sunt avantajoase pentru astfel de celule solare datorită suprafeței mari, crearea căilor directe pentru curgerea curentului și capacitatea înaltă de absorbție a luminii asigurată de centrele de împrăștiere a luminii. În lucrare se pune accent pe filmele formate din nanoparticule, filme nanoporoase, filme formate din alte structuri așa ca nanolamele, nanocordoane, nanotetrapode, dar și masive de nanofire, nanoace, nanotuburi, nanoflori și structuri dendritice. Straturile formate din nanoparticule sunt de regulă produse prin depunerea sol-gel sau pulverizarea electrostatică, iar straturile nanoporoase se produc prin depunerea electrochimică sau din băi chimice. Avantajul depunerii electrochimice constă în posibilitatea de a dirija cu orientarea, morfologia și grosimea stratului la un cost modest prin schimbarea parametrilor de depunere (tensiunea aplicată, densitatea curentului, temperatura, etc.). Depunerea din băi chimice constă din următorii pași: (i) formarea acetatului de zinc $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, prin hidroliza acetatului de zinc dihidrat în metanol; (ii) depunerea acetatului de zinc pe un suport la temperatura de 60 °C prin nucleere heterogenă; (iii) tratamentul termic la temperaturi mai mari decât 150 °C. În mod similar poate fi utilizat carbonatul de zinc hidroxid folosind o soluție de nitrat de zinc hexahidrat și uree în apă. Straturile formate din nanolamele pot fi produse printr-un proces de creștere hidrotermică a nanoparticulelor anterior crescute prin metoda hidrotermică. Nanocordoane au fost preparate prin depunere electrochimică cu adaosul eterului cetilic de polioxietilen la electrolit în calitate de surfactant. Straturile de nanotetrapode sunt de regulă produse prin depunere chimică din vapori.

Anexa 3. Aspecte teoretice ale fotoluminescenței în ZnO

Generarea purtătorilor liberi

În regim de excitare optică lineară (intensitate joasă), fotonul cu energie mai mare decât banda interzisă a materialului creează o pereche electron–gol. Intensitatea de excitare în probă la adâncimea z este determinată de legea Beer.

$$\frac{dI_{exc}(z)}{dz} = -\alpha_1 I_{exc}(z) \Rightarrow I_{exc}(z) = I_{exc}(0)e^{-\alpha_1 z}, \quad (A3.1)$$

unde $I_{exc}(0)$ este intensitatea radiației la suprafața probei ($z = 0$) și α_1 este coeficientul de absorbție la lungimea de undă de excitație. În cazul ZnO $\alpha_1 \sim 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ pentru energia fotonilor mai mare decât banda interzisă. Radiația incidentă este atenuată exponențial cu o adâncime de penetrare de ordinul $\alpha_1^{-1} \sim 50 \text{ nm}$.

Deoarece densitatea purtătorilor de sarcină este neomogenă, ei fiind concentrați la suprafață, are loc difuzia electronilor și golurilor de la suprafață în volum. Probele de ZnO investigate în această lucrare au conductibilitate de tip n cu o concentrație a electronilor de ordinul $10^{16} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Pentru un regim de excitare moderat, $n_{exc} \ll 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, distribuția spațială de echilibru a electronilor liberi nu este perturbată esențial de către fotoexcitare, așa că distribuția spațială inițială și difuzia purtătorilor minoritari (golurilor) determină răspunsul optic al probei.

Pentru nanostructurile de ZnO este importantă și recombinarea de suprafață deoarece cel puțin o dimensiune a nanostructurilor este comparabilă cu o adâncime de penetrare optică ($\sim 50 \text{ nm}$) și lungimea de difuziune a golurilor ($\sim 20 \text{ nm}$) [112].

O aproximație rezonabilă pentru densitatea purtătorilor minoritari fotogenerată p este obținută din ecuația de difuziune uni-dimensională, ținând cont de recombinarea de suprafață și profilul spațial al fotoexcitării într-o probă cu grosimea d .

$$\frac{d^2 p}{dz^2} - \frac{p}{L_D^2} + \frac{\alpha_1 I_{exc}(0)}{D_p \hbar \omega_{exc}} e^{-\alpha_1 z} = 0, \quad (A3.2)$$

cu condițiile de frontieră

$$D_p \left. \frac{dp}{dz} \right|_{z=0} = S_p p(z=0), \quad (A3.3)$$

$$D_p \left. \frac{dp}{dz} \right|_{z=d} = -S_p p(z=d). \quad (A3.4)$$

Utilizând aceste ecuații poate fi calculată distribuția spațială a densității purtătorilor de sarcină pentru diferite dimensiuni ale probelor și rapoarte ale vitezei recombinării de suprafață (S_p) și coeficientul de difuziune (D_p).

Formarea excitonilor liberi

ZnO este un semiconductor cu structura wurtzit și bandă interzisă directă, cu tranziții bandă-bandă dipol permise și o putere a oscilatorului mare. Ca rezultat, excitonii se formează ușor și se cuplează puternic cu câmpul radiației, care este caracterizată de câmpul electric E și vectorul de undă k . Banda de conducție este construită în principal din stări de tip s cu simetrie Γ_7 , iar banda de valență este formată stări de tip p și este despicată în trei sub-benzi datorită câmpului cristalin și interacțiuni spin-orbită. Tranzițiile respective ale excitonilor liberi din banda de conducție către aceste trei sub-benzi de valență sunt notate cu A (pentru golurile ușoare), B (pentru golurile grele) și C (pentru banda despicată de câmpul cristalin). Ordinea stărilor câmpului cristalin și a celor spin-orbită a fost timp îndelungat subiect de discuție în literatura de specialitate. În urma discuțiilor s-a ajuns la concluzia că ordinea sub-benzilor de valență este A- Γ_9 , B- Γ_7 , și C- Γ_7 (Figura A3.1) [12].

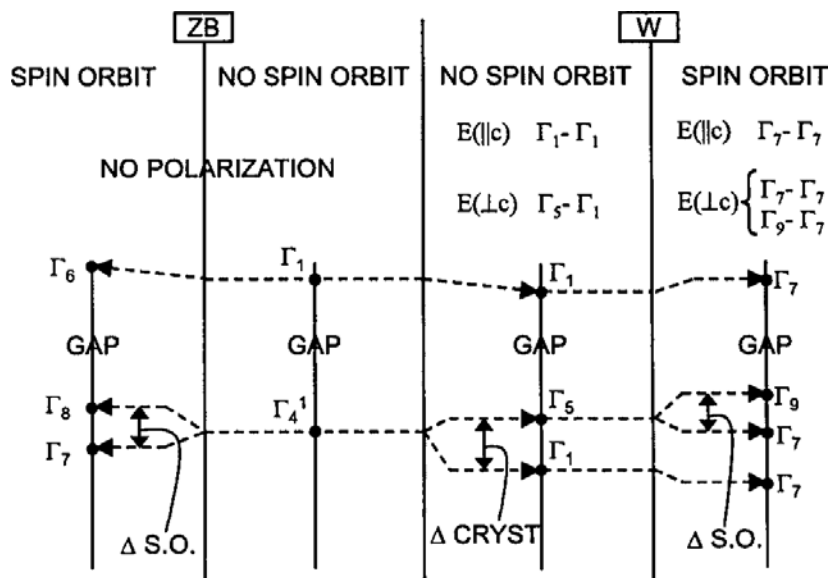


Fig.A3.1. Structura benzilor energetice și regulile de selecție pentru structurile zinc blende și wurtzit [113]

Teoria grupurilor sugerează că produsul direct al reprezentărilor grupurilor pentru benzile cu această simetrie (Γ_7 pentru banda de conducție, Γ_9 pentru banda de valență A, Γ_7 pentru banda de valență B, și Γ_7 pentru banda de valență C) va avea ca rezultat următoarea simetrie a stării fundamentale a excitonilor:

$$\Gamma_7 \times \Gamma_9 \rightarrow \Gamma_5 + \Gamma_6, \quad (\text{A3.5})$$

$$\Gamma_7 \times \Gamma_7 \rightarrow \Gamma_5 + \Gamma_1 + \Gamma_2. \quad (\text{A3.6})$$

Conform legilor de selecție, excitonii Γ_5 și Γ_1 sunt permiși pentru polarizarea $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ și $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, respectiv, iar excitonii Γ_6 și Γ_2 sunt interziși. Așadar toți trei excitoni sunt permiși în polarizarea σ ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ și $\mathbf{k} \perp \mathbf{c}$), dar excitonul C este foarte slab. Excitonul C este puternic permis în polarizarea π ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ și $\mathbf{k} \perp \mathbf{c}$), însă excitonul A este interzis iar excitonul B este slab observat în această polarizare. În polarizarea α ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ și $\mathbf{k} \parallel \mathbf{c}$) toți trei excitoni pot fi observați. Separarea energetică dintre excitonii A și B (~ 10 meV) este mai mică decât separarea excitonilor B și C (~ 40 meV), dar toți trei excitoni au o energie de legătură $E_b^X \sim 60$ meV. Excitonul C este observat cu greu în spectrele de luminescență, deoarece se află în regiunea continuumului excitonilor A și B și este puternic atenuat.

Deoarece excitonii în ZnO au o putere mare a oscilatorului, procesele excitonice sunt descrise mai exact în cadrul polaritonilor excitonici, adică a stărilor mixte a excitonilor și fotonilor. Polaritonii excitonici apar în rezultatul cuplării dispersiei pătratice a excitonilor cu dispersia lineară a fotonilor (Figura A3.2). Atunci când temperatura rețelei ($k_B T_L \gg 8 - 25$ meV) și lățimea liniei excitonice ($\sim 30 - 120$ meV) sunt mai mari decât despicarea longitudinal-transversală a excitonilor ($\Delta LT = 2$ meV; 10 meV; 12 meV pentru excitonii A-, B-, și C-, respectiv), procesele polaritonice nu se manifestă direct în spectrele de luminescență. Însă, conceptul fundamental al teoriei polaritonilor excitonici (schimbul de energie dintre perechile electron-gol corelate prin interacțiunea Coulomb și fotoni) rămâne relevant pentru propagarea și luminescența excitonilor liberi.

După formarea polaritonului excitonic, el se propagă în probă și poate fi capturat de către defecte sau poate fi împrăștiat pe impurități sau fononi. Datorită efectelor de reabsorbție, probabilitatea de a ajunge la suprafața probei este mai mare pentru excitonii formați la suprafața materialului în limitele “adâncimii de evadare”, definită ca valoarea inversă a coeficientului de extincție la energia excitonului [$\alpha^{-1}(E_{exc}) \sim 70$ nm pentru ZnO]. În cazul când excitonul ajunge la suprafața probei, probabilitatea de emisie a luminii din material este redusă mai departe de către reflecția la interfața probă-aer.

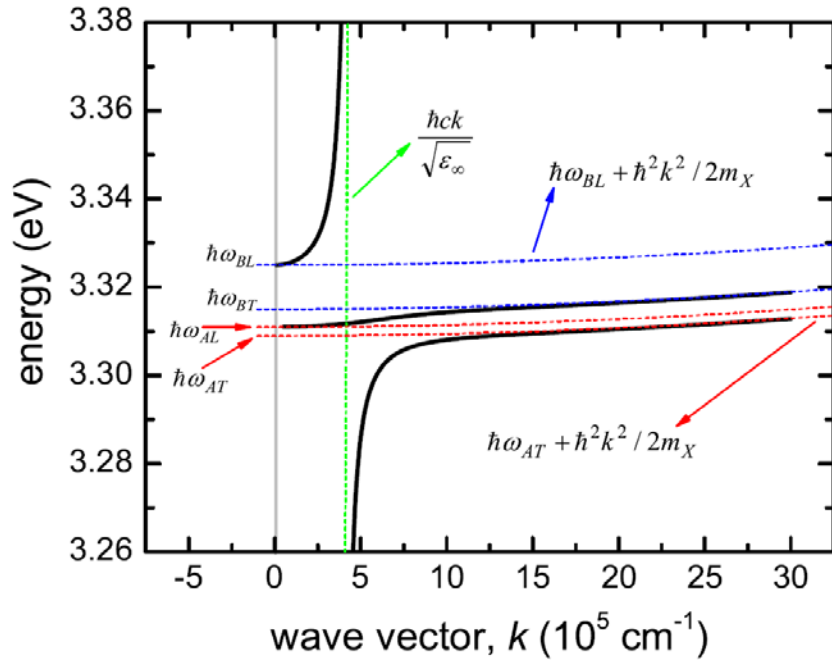


Fig.A3.2. Dispersia excitonilor polaritonici A și B.

Cantitatea mică de excitoni liberi, care sunt emiși din probă trebuie să aibă o distribuție care reflectă (i) distribuția de tip Maxwell–Boltzmann a excitonilor și (ii) funcția-formă $S(h\nu)$, care corespunde conservării energiei în tranzițiile radiative:

$$I_X(h\nu) \propto S(h\nu - E_X) e^{-h\nu/k_B T_X} \quad (\text{A3.7})$$

unde E_X este energia rezonanței excitonice și $h\nu$ este energia fotonului emis. După cum s-a menționat mai sus, În ZnO există practic doi excitoni (A și B). Atunci când experimentele sunt efectuate la temperaturi $k_B T_L$ mai mari decât energia de separare dintre excitonii A și B ($E_X^B - E_X^A \sim 10$ meV), iar această energie de separație la rândul ei este foarte mică în comparație cu energia excitonilor ($E_X^B, E_X^A \sim 3,31$ eV la temperatura camerei), semnalul optic măsurat conține contribuția de la ambii excitoni. De aceea ne putem referi simplu la un exciton cu energia efectivă E_X .

În cazul cuplării moderate exciton–fonon (valabil pentru ZnO) funcția–formă $S(h\nu)$ este Gaussiană cu deviația standard σ . Ceea ce rezultă într-o bandă excitonică cu formă Gaussiană, dar deplasată spre roșu de la rezonanța excitonică E_X cu $\sigma^2/k_B T_X$. Această deplasare spre roșu poate fi prezentată prin substituția funcției-formă Gaussiană $S(h\nu - E_X)$ și rearanjarea termenilor:

$$I_X(h\nu) \propto e^{-(h\nu - E_X)^2 / 2\sigma^2} e^{-h\nu/k_B T_X} = e^{-[h\nu - (E_X - \sigma^2/k_B T_X)]^2 / 2\sigma^2} e^{-(E_X - \sigma^2/2k_B T_X)/k_B T_X} \quad (\text{A3.8})$$

Parametrul Gaussian σ este funcție de temperatură și de energia fononilor, dar este de ordinul $k_B T_X$. Deci, poziția liniei excitonului este în limitele $(E_X - k_B T_X) \leq h\nu_{max} < E_X$.

Luminescența excitonilor legați

La temperaturi destul de joase a rețelei cristaline ($T_L \leq 230$ K) excitonii adesea sunt localizați pe defecte sau impurități datorită legăturii Coulomb a unui purtător din perechea electron–gol cu defectul sau impuritatea. Linia de luminescență a excitonilor legați este deplasată spre roșu în raport cu energia excitonului liber cu o valoare, care corespunde energiei de localizare E_{loc} a excitonului pe impuritate/defect. Cel mai des în ZnO se manifestă excitonii legați pe o impuritate sau defect, care joacă rolul unui donator neutru cu energie de activare joasă, dar se observă și excitoni legați pe donori ionizați sau pe acceptori neutri după cum este ilustrat schematic în Figura A3.3.

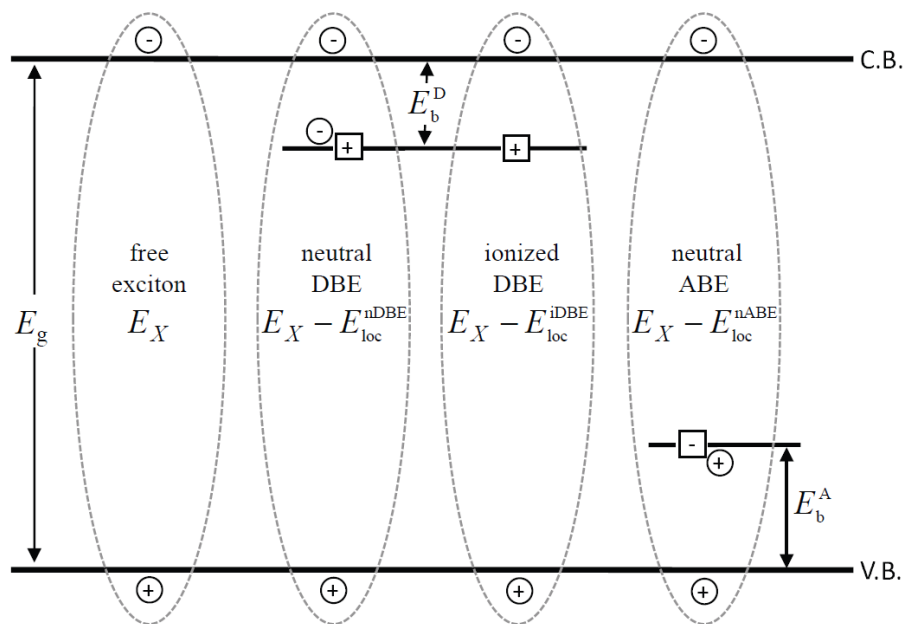


Fig.A3.3. Ilustrarea schematică a excitonilor legați în ZnO.

Anexa 4. Luminescența ZnO în domeniul vizibil al spectrului

Luminescența ZnO în domeniul vizibil al spectrului are de regulă câteva componente: verde, galbenă și roșie. Deși un număr enorm de lucrări a fost dedicat investigațiilor luminescenței verzi (în jurul 2,5 eV) în ZnO, natura centrelor responsabile de această emisie rămâne controversată. În primele lucrări această luminescență era atribuită impurității de Cu. Ulterior au apărut dovezi ale legăturii acestei luminescențe cu vacanțele de oxigen V_O . Aceste controverse ar putea fi explicate, dacă am presupune că, de fapt, pot exista câteva benzi de luminescență cu origine diferită în acest diapazon spectral. A fost propus un model, conform căruia o bandă de luminescență verde cu o structură fină este atribuită impurității de Cu, iar o bandă nestructurată este atribuită defectelor native așa ca vacanțelor de oxigen [12].

Dingle [128] a propus un model, care explică structura fină a benzii de luminescență cauzată de impuritatea cuprului. Conform acestui model, defectul Cu_{Zn} în starea fundamentală (în întuneric) este un acceptor neutru cu un gol pe orbita electronică 3d (configurația electronică $3d^9$). În stare excitată (după excitare cu energia fotonilor mai mare decât 2,9 eV) golul este transferat de pe orbita d (care devine $3d^{10}$) către orbitalii sp^3 , unde el devine slab legat. Dingle a presupus că nivelul fundamental al acceptorului de Cu este situat în apropierea benzii de conducție. Reieșind din poziția liniei zero–fononice (2,86 eV) s-a ajuns la concluzia că starea excitată trebuie să fie situată la 0,4 eV deasupra benzii de valență. Procesul de luminescență implică transferul orbitalilor Zn–O către un nivel localizat puternic ecranat pe orbita 3d a atomului de Cu. Din punct de vedere al terminologiei semiconductorilor starea fundamentală a defectului Cu_{Zn} reprezintă ionul Cu^{2+} în starea T_2 cu un nivel energetic situat la 0,2 eV sub banda de conducție, iar starea excitată, care reprezintă Cu^+ plus un gol, are nivelul energetic situat la 0,4 eV deasupra benzii de valență. Banda de luminescență verde structurată provine de la tranziția din starea (Cu^+, h) către starea $Cu^{2+} T_2$.

Garces cu coautorii [129] studiind luminescența cristalelor de ZnO înainte și după tratament termic la 900 °C au observat transformarea benzii largi de luminescență verzi în jurul a 500 nm fără structură într-o bandă structurată cu maximum la 510 nm identică cu banda de luminescență investigată de Dingle. Acești autori au ajuns la concluzia existenței a două mecanisme distincte, care conduc la formarea benzilor de luminescență verde, în ambele fiind implicată impuritatea de Cu, dar cu două stări de sarcină Cu^+ și Cu^{2+} înaintea excitării optice. Banda de luminescență structurată este explicată prin modelul propus de Dingle pentru Cu^{2+} , iar banda de luminescență fără structură este asociată cu tranzițiile donor–acceptor de pe un nivel donor către nivelul acceptor Cu^+ .

Printre modelele alternative ale benzii verzi nestructurate de luminescență în ZnO putem menționa cele care implică acceptorul V_{Zn} , defectul complex care implică Zn_i , O_{Zn} sau V_O (vezi lucrarea [12] și referințele respective). Diferiți autori au sugerat diferite modele de tranziții electronice, care explică această bandă de luminescență, așa ca tranziția de pe nivelul donor V_O către banda de valență (adică tranziția de tip D–h), de pe nivelul donor VO sau alt donor către nivelul acceptorului adânc V_{Zn} (tranziție de tip DA), din banda de conducție către acceptorul V_{Zn} (tranziție de tip e–A), sau dintre două stări ale defectului VO (tranziție intracentrală). Aici trebuie să menționăm că tranziția de tip D–h este puțin probabilă într-un semiconductor de tip n.

Banda galbenă de luminescență de la 2,2 eV este de regulă atribuită impurității de Li [12], mecanismul luminescenței fiind asociat cu tranziția DA, care include un donor cu energie de activare joasă și acceptorul de Li. Luminescența galbenă a fost atribuită de către unii autori și oxigenului interstițial O_i [130].

Cât privește banda de luminescență roșie de la 1,75 eV, nu au fost făcute propuneri concludente cu referință la natura chimică a defectelor responsabile pentru această bandă de luminescență. Au fost unele sugestii despre legătura a două benzi de luminescență la 700 nm și 750 nm cu vacanțele de oxigen V_O conform schemei prezentate în Figura A4.1 [131]. Însă, conform calculelor efectuate de către Van de Walle [132], V_O are un singur nivel ($2+ / 0$) situat în banda interzisă la aproximativ 2,7 eV mai sus de banda de valență.

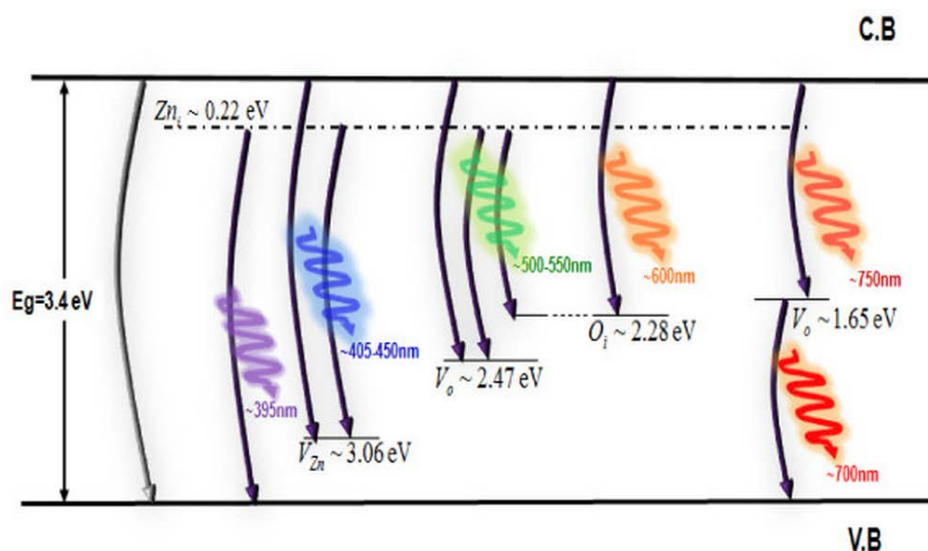


Fig.A4.1. Schema nivelelor energetice și tranzițiilor electronice responsabile de luminescența vizibilă în ZnO conform datelor din lucrarea [131]

Emisia violetă cu maximumul în jur de 395 – 415 nm este atribuită tranzițiilor de pe nivelul defectelor Zn_i către banda de valență [130, 133], iar luminescența albastră din diapazonul 440 –

490 nm este asociată cu stările extinse Zn_i , care sunt situate puțin mai jos de stările simple Zn_i , și care sunt formate în rezultatul reacțiilor de ionizare a defectelor, care au loc în timpul tratamentului termic [133].

O altă schemă a implicării defectelor și tranzițiilor electronice în benzile de luminescență din domeniul vizibil al spectrului a fost propusă pentru probele de ZnO crescute prin depunere electrochimică cu diferite surse de ioni OH^- . S-a presupus că în luminescența verde, galbenă și infraroșie sunt implicate defectele extrinseci de tipul ionilor hidroxizi OH^- capturați la suprafața filmelor texturate cunoscute ca defecte H-I (v. Figura A4.2).

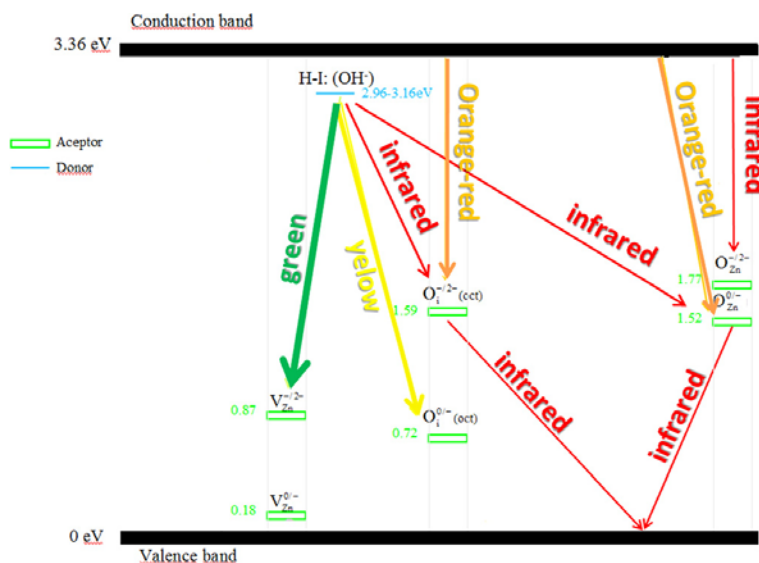


Fig.A4.2. Schema nivelelor energetice și tranzițiilor electronice responsabile de luminescența vizibilă în ZnO conform datelor din lucrarea [134]

Willander și coautorii au făcut recent o analiză a nivelelor adânci ale defectelor în ZnO din diferite surse bibliografice și rezultatul acestei analize este prezentat în Figura A4.3, iar natura chimică a defectelor responsabile pentru diferite benzi de luminescență din regiunea vizibilă a spectrului conform analizei datelor bibliografice efectuată de către acești autori este prezentată în Tabelul A4.1.

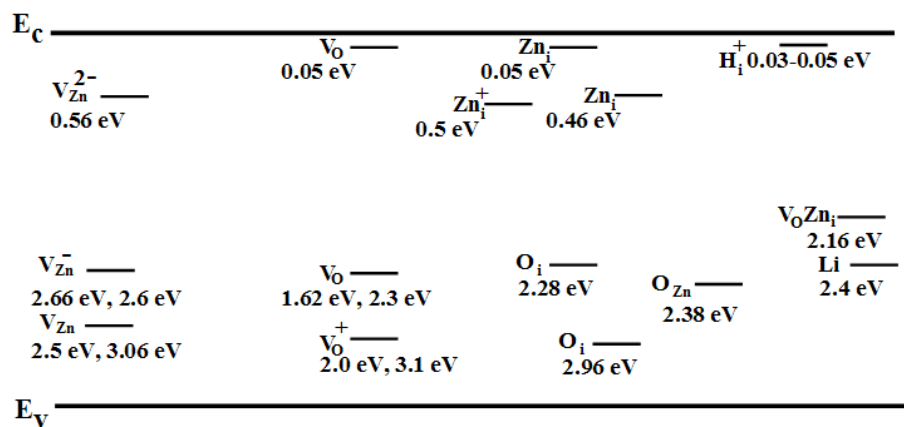


Fig.A4.3. Nivelele energetice ale diferitor defecte în ZnO [135]

Tabelul A4.1. Natura chimică a defectelor responsabile pentru diferite benzi de luminescență din regiunea vizibilă a spectrului conform datelor din lucrarea [135]

Emission color (nm)	Proposed deep level transition
Violet	Zn_i to V.B.
Blue	Zn_i to V_{Zn} or C.B. to V_{Zn}
Green	C.B. to V_O , or to V_{Zn} , or C.B. to both V_O and V_{Zn}
Yellow	C.B. to Li , or C.B. to O_i
Orange	C.B. to O_i or Zn_i to O_i
Red	Lattice disorder along the c-axis (<i>i.e.</i> due to Zn_i)

Anexa 5. Lista lucrărilor științifice și metodico-didactice la tema tezei

ale dlui Alexandru Burlacu
numele, prenumele, gradul științific,
cercetător științific în Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii "D.Ghițu"
funcția care o deține, instituția în care activează

Lucrări științifice la tema tezei:

Contribuții din materialele simpoziunelor, conferințelor

1. **BURLACU, A.** Rapid thermal annealing of electrochemically grown ZnO. În: *Abstracts of 10th International Conference of Young Researchers*, 23 noiembrie 2012, Chișinău, Moldova. p. 101. ISBN 978-9975-4434-4-9.
2. RUSU, E.; **BURLACU, A.**; ZALAMAI, V.; URSAKI, V.; PRILEPOV, V. Production and Comparative Study of ZnO films Obtained by Magnetron Sputtering, MOCVD and Electrochemical Deposition. În: *The Proceedings of 4th International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics*, Chișinău, Republica Moldova, 17-20 Mai, 2012, Vol. 1, 98-105.
3. ZALAMAI, V.; **BURLACU, A.**; POSTOLACHE, V.; RUSU, E. V.; URSAKI, V. V.; TIGINYANU I. M. Nanostructured ZnO produced from ZnTe for random laser applications. In: *International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics*, September 13-17, 2010 Chisinau, Moldova, Book of Abstracts, p. 190.
4. **BURLACU, A.** Electrochemically grown ZnO rods and microstructures. In: *Conferința Fizicienilor din Moldova CFM - 2009 Abstracts* Chișinău, R. Moldova 26 – 28 Noiembrie 2009 p. 34.
5. **BURLACU, A.** The effects of deposition potential and H₂O₂ concentration on electrochemically grown ZnO. In: *Proc. of the 6th International Conference on Microelectronics and Computer Science*, Vol. 1, pp. 118-121, Chișinău, Republic of Moldova, October 1-3, 2009.
6. RUSU, E.; **BURLACU, A.**; STRATAN, GH.; URSAKI, V. Growth of ZnO nanostructures with controlled morphology by MOCVD and vapour transport methods. Proceeding of International Symposium "Trends in organic electronics and hybrid photovoltaics", Eforie Nord, Romania, 12-14 June 2008, p.153-158.
7. RUSU, E.; **BURLACU, A.**; URSAKI, V.; STRATAN, GH.; PURICA, M.; BUDEANU, E.; MONAICO, E. ZnO micro/nano structures obtained by MOCVD and vapour

transport technique: growth and characterization. In: *CAS 2007 Proceedings*, Vol.2, IEEE Catalog number: 07TH8934, pp. 327-331 (2007)

8. **BURLACU, A.** MOCVD growth and characterization of ZnO nanorods. In: *Proc. of the 5th International Conference on Microelectronics and Computer Science*, Vol. 1, pp. 78-81, September 19-21, 2007, Chisinau, Moldova.

Articole din reviste naționale

1. **BURLACU, A.** Control of morphology and luminescence of nanostructured ZnO layers for laser applications. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*. Vol. 15, N3-4, pp 164-175, 2016.
2. ZALAMAI, V.; **BURLACU, A.**; POSTOLACHE, V.; RUSU, E. V.; URSAKI, V. V.; TIGINYANU, I. Nanostructured ZnO produced from ZnTe for random laser applications. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*. Vol. 9, N3-4, pp 308-313, 2010.

Articole din reviste cu factor de impact

1. ZALAMAI, V.V.; URSAKI, V.V.; TIGINYANU, I.M.; **BURLACU, A.**; RUSU, E.V.; KLINGSHIRN, C.; FALLERT, J.; SARTOR, J.; KALT, H. **Impact of size upon lasing in ZnO microtetrapods**. *Applied Physics B*. 2010, 99(1-2), 215–222. ISSN 0946-2171 print/ISSN 1432-0649 online. doi: 10.1007/s00340-009-3868-2 (IF: 1,992).
2. URSAKI, V. V.; ZALAMAI, V. V.; TIGINYANU, I. M.; **BURLACU, A.**; RUSU, E. V.; KLINGSHIRN, C. **Refractive index dispersion deduced from lasing modes in ZnO microtetrapods**. *Applied Physics Letters*, Vol. 95, 171101 (2009).
3. URSAKI, V. V.; ZALAMAI, V. V.; **BURLACU, A.**; KLINGSHIRN, C.; MONAICO, E.; TIGINYANU, I. M. **Random lasing in nanostructured ZnO produced from bulk ZnSe**. *Semicond. Sci. Tech.* Vol. 24, 085017 (2009).
4. URSAKI, V.V.; ZALAMAI, V.V.; **BURLACU, A.**; FALLERT, J.; KLINGSHIRN, C.; KALT, H.; EMELCHENKO, G.A.; REDKIN, A.N.; GRUZINTSEV, A.N.; RUSU, E.V.; TIGINYANU, I.M. **Guided mode lasing in ZnO nanorod structures**. *Superlattices and Microstructures*, Vol. 46, no 3, pp. 513-522, (2009).
5. URSAKI, V. V.; ZALAMAI, V. V.; **BURLACU, A.**; FALLERT, J.; KLINGSHIRN, C.; KALT, H.; EMELCHENKO, G. A.; REDKIN, A. N.; GRUZINTSEV, A. N.; RUSU E.V.; TIGINYANU, I. M. **A comparative study of guided modes and random lasing in ZnO nanorod structures**. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 42, 095106 (2009).

6. URSAKI, V. V.; **BURLACU, A.**; RUSU, E.V.; POSTOLAKE, V.; TIGINYANU, I. M. **Whispering gallery modes and random lasing in ZnO microstructures.** *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, Vol. 11, 075001 (2009).
7. **BURLACU, A.**; URSAKI, V.V.; SKURATOV, V.A.; LINCOT, D.; PAUPORTE, T.; ELBELGHITI, H.; RUSU, E.V.; TIGINYANU, I.M. **The impact of morphology upon the radiation hardness of ZnO layers.** *Nanotechnology*, Vol. 19, 215714 (2008).
8. **BURLACU, A.**; URSAKI, V.V.; LINCOT, D.; SKURATOV, V.A.; PAUPORTE, T.; RUSU, E.; TIGINYANU, I.M. **Enhanced radiation hardness of ZnO nanorods versus bulk layers.** *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters*, Vol. 2, no 2, pp. 68-70 (2008).
9. URSAKI, V.V.; RUSU, E.V.; SARUA, A.; KUBALL, M.; STRATAN, G.I.; **BURLACU, A.**; TIGINYANU, I.M. **Optical characterization of hierarchical ZnO structures grown with a simplified vapour transport method.** *Nanotechnology*, Vol. 18, 215705 (2007).
10. URSAKI, V.V.; TIGINYANU, I.M.; **BURLACU, A.**; ZALAMAI, V.; JITARI, V.F. **Luminescence properties of a ZnO-In₂O₃ nanocomposite.** *Physica Status Solidi (c)*, Vol. 3, no 8, pp. 2754-2757. Paper presented at the 15th Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds, Kyoto, Japan, March 6-10, 2006 (Abstract Booklet).

Brevete de invenții

1. URSACHI, V.; RUSU, E.; STRATAN, Gh.; **BURLACU, A.**; TIGHINEANU, I. *Procedeu de obținere a microlaserului aleatoriu.* Brevet de invenție MD 3789. 2009-08-31.
2. ENACHI, M.; URSACHI, V.; TIGHINEANU, I.; **BURLACU, A.** *Procedeu de obținere a microlaserului aleator.* Brevet de invenție MD 3714. 2009-05-31.
3. RUSU, E.; URSACHI, V.; STRATAN, Gh.; **BURLACU, A.**; TIGHINEANU, I.; CULIUC, L. *Procedeu de obținere a oxidului de zinc nanostructurat.* Brevet de invenție MD 3320. 2008-01-31.

DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

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

Numele de familie, prenumele Burlacu Alexandru

Semnătura

Data

Curriculum Vitae

1. Numele: **Burlacu**
2. Prenumele: **Alexandru**
3. Data și locul nașterii: 20 martie 1984, mun. Chișinău
Republica Moldova
4. Studii **Superioare**
5. Limba maternă româna
6. Cunoașterea altor limbi bine: engleza slab: franceza, rusa



7. Date privind activitatea generală de muncă, inclusiv studiile în instituțiile de învățământ

Luna, anul		Unitatea, instituția	Funcția	Sediul unității, instituției
Încadrării (înmatriculării)	Concedierii (absolvirii), transferului			
Septembrie 2001	Iunie 2005	Facultatea Calculatoare, Informatică și Microelectronică a Universității Tehnice a Moldovei	student, specialitatea Microelectronică, diploma seria AL Nr. 0086865	Str. Studenților 7, corpul de studii nr. 3, mun. Chișinău, Republica Moldova
2002	2005	Secția de proiectare a sistemelor informaționale a Centrului Științific de Producție „Tehnologii Informaționale și Sisteme”	tehnician	Bd. Cuza-Vodă mun. Chișinău, Republica Moldova
Noiembrie 2005	Noiembrie 2008	Institutul de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei	doctorand, specialitatea Fizica și ingineria semiconductorilor	str. Academiei 5, mun. Chișinău, Republica Moldova
Ianuarie 2009	Februarie 2011	IETI al AȘM	Cerc. Șt. St.	Str. Academiei 3/3, mun. Chișinău, Republica Moldova
1 Martie 2011	prezent	IEN „D. Ghițu” al AȘM	Cerc. Șt.	Str. Academiei 3/3, mun. Chișinău, Republica Moldova