

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI



Cu titlu de manuscris
C.Z.U: 621.315.592:620.3(043)

MONAICO ELENA

**STRUCTURI HIBRIDE METAL-SEMICONDUCTOR ÎN BAZA
NANOȘABLOANELOR DE InP ȘI GaAs PENTRU APLICAȚII
ELECTRONICE ȘI FOTONICE**

233.01 NANO-MICROELECTRONICĂ ȘI OPTOELECTRONICĂ

Teză de doctor în științe inginerești

Conducător științific:

TIGHINEANU Ion,

dr. hab., prof. univ.,

academician AȘM

Autor:

MONAICO Elena

CHIȘINĂU, 2023

© Monaico Elena, 2023

CUPRINS

ADNOTARE	6
ABSTRACT	7
АННОТАЦИЯ	8
LISTA TABELELOR	9
LISTA FIGURILOR.....	10
LISTA ABREVIERILOR.....	17
INTRODUCERE	18
1. OBȚINEREA NANOSTRUCTURILOR ÎN BAZA COMPUȘILOR SEMICONDUCTORI DIN GRUPA III-V ȘI TEHNICI DE FORMARE A REȚELELOR DE NANOFIRE ȘI NANOTUBURI METALICE	29
1.1 Nanostructurarea electrochimică a substraturilor semiconductoare de <i>n</i> -InP și <i>n</i> -GaAs.....	29
1.1.1 Tipul de pori în materiale semiconductoare	29
1.1.2 Interfața semiconductor-electrolit, curba de polarizare și modelul de formare a porilor în materiale semiconductoare	32
1.1.3 Impactul electrolitului asupra morfologiei și compoziției chimice ale straturilor poroase.....	35
1.2 Formarea templată a rețelelor de nanofire și nanotuburi metalice. Avantajele depunerii electrochimice în impulsuri	40
1.3 Obținerea rețelelor de nanofire semiconductoare prin corodarea cristalelor semiconductoare masive.....	42
1.4 Tehnologii de obținere a nanofirelor de Ga ₂ O ₃ cu bandă interzisă largă pentru diverse aplicații.....	47
1.5 Metode de obținere a membranelor metalice perforate pentru electronica flexibilă...51	
1.6 Concluzii la Capitolul 1.....	54
2. MATERIALE ȘI TEHNICI FOLOSITE PENTRU OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA MATERIALELOR NANOSTRUCTURATE.....	56
2.1 Echipamentul folosit pentru corodarea electrochimică a cristalelor semiconductoare.....	56
2.2 Corodarea electrochimică a cristalelor de InP și GaAs.....	58
2.3 Depunerea nanostructurilor metal–semiconductor	60

2.4	Investigarea morfologiei cu ajutorul microscopiei electronice și analiza compoziției chimice a nanostructurilor obținute	62
2.5	Caracterizarea structurală (XRD), fotoluminescență și fotoelectrică.....	66
2.6	Procese litografice, clasificarea, avantaje și neajunsuri. Fotolitografia folosită ca instrument pentru schimbarea direcției de propagare a porilor în structurile semiconductoare de InP.....	67
2.7	Contactarea nanofirelor de GaAs cu ajutorul litografiei cu flux laser	69
2.8	Instalația de tratament termic a straturilor poroase/nanofire semiconductoare.....	70
2.9	Concluzii la capitolul 2	71
3.	ELABORAREA TEHNOLOGIILOR DE OBȚINERE A NANOSTRUCTURILOR SEMICONDUCTOARE DE InP ȘI GaAs ÎN ELECTROLIT NEUTRU ȘI CU MORFOLOGIE DIRIJATĂ	72
3.1	Nanostructurarea cristalelor de <i>n</i> -InP și <i>n</i> -GaAs în electrolit neutru (NaCl).....	72
3.2	Fabricarea straturilor poroase de <i>n</i> -InP după design cu implicarea proceselor de fotolitografie	85
3.3	Nanostructurarea electrochimică a cristalelor de GaAs: de la straturi poroase spre nanostructuri uni-dimensionale (nanofire)	87
3.4	Rețele de nanofire de GaAs cu diametrul modulat datorită intersectării porilor cristalografici.....	92
3.5	Elaborarea fotodetectorului în baza nanofirului de GaAs.....	95
3.6	Transformarea nanofirelor de GaAs și InP în oxizi	99
3.7	Concluzii la capitolul 3	104
4.	NANOSTRUCTURI HIBRIDE METAL-SEMICONDUCTOR. POZIȚIONAREA DIRIJATĂ A METALULUI ÎN ȘABLOANE SEMICONDUCTOARE.....	106
4.1	Depunerea electrochimică controlată a metalelor nobile în șabloane semiconductoare fabricate prin corodarea electrochimică a substraturilor masive.....	106
4.1.1	<i>Impactul stratului de nucleere de la suprafață asupra uniformității depunerii electrochimice a metalului în interiorul stratului poros</i>	<i>107</i>
4.1.2	<i>Optimizarea parametrilor procesului de depunere electrochimică în impulsuri</i>	<i>109</i>
4.2	Depunerea electrochimică a nanotuburilor de Pt în șabloane semiconductoare de InP pentru aplicații fotonice	112
4.3	Poziționarea dirijată a nanostructurilor metalice de Au după direcții predefinite de designul stratului poros.....	115
4.3.1	<i>Depunerea după design pe suprafață.....</i>	<i>115</i>

4.3.2	<i>Dirijarea direcției de propagare a nanostructurilor metalice 1D</i>	119
4.4	Fabricarea nanomembranelor poroase de Au suspendate	120
4.5	Concluzii la capitolul 4	128
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI		130
BIBLIOGRAFIE		133
	Anexa 1. Celula electrochimică pentru nanostructurarea electrochimică a cristalelor semiconductoare elaborată și confecționată cu indicarea dimensiunilor.	166
	Anexa 2. Fotorăspunsul în funcție de timp la scară mărită măsurat la includerea și stingerea iluminării	167
	Anexa 3. Brevete de invenție.....	168
	Anexa 4. Diplome de apreciere a rezultatelor obținute la expoziții internaționale de invenție....	170
	Anexa 5. Lista lucrărilor științifice publicate la tema tezei.....	171
Declarația privind asumarea răspunderii		175
Curriculum Vitae.....		176

ADNOTARE

la teza cu titlul „**Structuri hibride metal-semiconductor în baza nanoșabloanelor de InP și GaAs pentru aplicații electronice și fotonice**” înaintată de competitora MONAICO Elena pentru conferirea gradului științific de doctor în științe inginerești, la specialitatea 233.01 ”Nano-microelectronică și optoelectronică”.

Structura tezei: Teza este scrisă în limba română și constă din introducere, patru capitole, concluzii generale și bibliografie din 325 titluri, fiind expusă pe 114 pagini text de bază conținând 60 figuri, 4 tabele și 5 formule. Rezultatele principale ale tezei sunt publicate în 19 lucrări științifice: 7 articole în reviste științifice din bazele de date Web of Science și SCOPUS; 1 articol în revista din Registrul Național al revistelor de profil din categoria B+; 7 lucrări prezentate și publicate la conferințe naționale și internaționale; 4 brevete de invenție.

Cuvinte-cheie: corodare electrochimică, straturi poroase, pori orientați după liniile de curent (CLO), electrodepunere, nanotuburi de Pt, membrane de aur.

Scopul lucrării: studiul comparativ al procesului de corodare electrochimică a substraturilor semiconductoare de InP și GaAs pentru identificarea particularităților de propagare a porilor, optimizarea procesului de anodizare pentru nanostructurarea în electrolit neutru și inofensiv mediului înconjurător (NaCl), prepararea structurilor hibride metal-semiconductor prin depunere electrochimică a metalelor în structurile poroase elaborate cu identificarea domeniilor lor de aplicare.

Obiectivele cercetării: optimizarea procesului de corodare electrochimică a substraturilor semiconductoare de *n*-InP și *n*-GaAs în electrolit de NaCl, compararea cu anodizarea în electroliți de HCl sau HNO₃; dirijarea direcției de creștere a porilor în șabloanele de InP; identificarea posibilităților de obținere a porilor CLO prin anodizarea substraturilor semiconductoare de GaAs; fabricarea rețelelor de nanofire de GaAs și testarea fotodetectorului în baza unui nanofir individual de GaAs; optimizarea procesului de depunere electrochimică în interiorul șabloanelor poroase semiconductoare, inclusiv depunerea localizată a aurului și obținerea nanomembranelor de Au prin metode electrochimice cu posibilitatea de dirijare a gradului de porozitate.

Noutatea și originalitatea științifică a rezultatelor: Au fost elaborate procedee tehnologice pentru dirijarea direcției de creștere a porilor (paraleli cu suprafața) în șabloanele de InP și a depunerii localizate a Au prin metode electrochimice. În premieră, prin corodarea electrochimică într-un singur pas tehnologic, au fost obținute nanofire de GaAs orientate perpendicular pe suprafața substratului. În premieră, au fost obținute nanomembrane de Au cu posibilitatea de dirijare a gradului de porozitate prin metode electrochimice.

Rezultatele obținute contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante legate de obținerea șabloanelor poroase cu morfologie și design dirijat prin înlocuirea electroliților acizi și alcalini, utilizarea cărora prezintă pericol pentru mediul înconjurător, cu electrolit neutru (NaCl) precum și obținerea structurilor hibride metal-semiconductor folosind electrodepunerea în regim de impuls ce oferă posibilități suplimentare de a dirija cu depunerea dirijată localizată în anumite porțiuni ale șablonului poros și permite obținerea controlată a nanodoturilor, nanofirelor, nanotuburilor și a membranelor metalice perforate.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării: Au fost identificate mecanismele de propagare a porilor în substraturi semiconductoare de InP și GaAs și de depunere electrochimică a metalelor în șabloanele poroase produse, care au permis dirijarea direcției de creștere a porilor, inclusiv a celor paraleli cu suprafața substraturilor și depunerea localizată a Au. A fost demonstrată folosirea nanofirelor de GaAs în calitate de fotodetector în regiunea IR al spectrului electromagnetic. Valoarea aplicativă a tezei este confirmată prin 4 brevete de invenție.

Implementarea rezultatelor științifice: Rezultatele obținute în baza nanomembranelor poroase de Au, procedeul de obținere a nanofirelor semiconductoare prin corodare electrochimică și fotodetectorul în baza nanofirului de GaAs au fost prezentate la expoziții internaționale de invenție și apreciate cu medalii de aur, argint și bronz.

ABSTRACT

of the thesis entitled "**Hybrid metal-semiconductor structures based on InP and GaAs nanotemplates for electronic and photonic applications**" presented by **MONAICO Elena** for obtaining the scientific degree of Doctor in Engineering Sciences at the specialty **233.01 "Nano-microelectronics and optoelectronics"**.

Thesis structure: The thesis is written in Romanian and consists of an introduction, four chapters, general conclusions and a bibliography of 325 titles, being exposed on 114 pages of basic text containing 60 figures, 4 tables and 5 formulas. The main results of the thesis are published in 19 scientific papers: 7 articles in scientific journals from the Web of Science and SCOPUS databases; 1 article in the journal from the National Register of profile journals in category B+; 7 papers presented and published at national and international conferences; 4 patents.

Keywords: electrochemical etching, porous layers, current line oriented pores (CLO), electrodeposition, Pt nanotubes, gold membranes.

Aim of the thesis: a comparative study of the electrochemical etching process of *n*-InP and *n*-GaAs semiconductor substrates to identify the particularities of pore propagation, the optimization of the anodization process for nanostructuring in neutral and environmentally friendly electrolyte (NaCl), the preparation of hybrid metal-semiconductor structures by electrochemical deposition of metals in elaborated porous structures with the identification of their fields of application.

Objectives: optimization of the electrochemical etching process of InP and GaAs semiconductor substrates in NaCl electrolyte, comparison with anodization in HCl or HNO₃ electrolytes; controlling the direction of pore growth in InP templates; identifying the possibilities of obtaining CLO pores by anodization in GaAs substrates; fabrication of GaAs nanowire arrays and photodetector testing based on a single GaAs nanowire; optimization of the electrochemical deposition process inside of porous semiconductor templates, including the localized deposition of gold and obtaining Au nanomembranes by electrochemical methods with the possibility to control the degree of porosity.

Novelty and scientific originality: Technological procedures for controlling the growth direction of the pores (parallel to the surface) in the InP templates and for the localized deposition of Au by electrochemical methods were developed. For the first time, through electrochemical etching in a single technological step, GaAs nanowires oriented perpendicular to the substrate surface were obtained. For the first time, Au nanomembranes with the possibility to control the degree of porosity via electrochemical methods were obtained.

The obtained results contribute to solving an important scientific problem related to obtaining of porous templates with controlled morphology and design by replacing acidic and alkaline electrolytes, the use of which presents a danger for the environment, with neutral electrolyte (NaCl) as well as obtaining metal-semiconductor hybrid structures using pulsed electrodeposition which offers additional possibilities to control a localized directed deposition in certain segments of the porous template and allows the controlled fabrication of nanodots, nanowires, nanotubes and perforated metal membranes.

The theoretical significance and applicative value of the thesis: The mechanisms of pore propagation in InP and GaAs semiconductor substrates and electrochemical deposition of metals in the produced porous templates were identified, which allowed controlling the direction of pore growth, including those parallel to the substrate surface and localized Au deposition. The use of GaAs nanowires as a photodetector in the IR region of the electromagnetic spectrum has been demonstrated. The applicative value of the thesis is confirmed by 4 invention patents.

Implementation of scientific results: The obtained results related to: porous Au nanomembranes, the method for semiconductor nanowires fabrication by electrochemical etching and the photodetector based on single GaAs nanowire were presented at international exhibitions of invention and appreciated with gold, silver and bronze medals.

АННОТАЦИЯ

на диссертацию на тему «**Гибридные металло-полупроводниковые структуры на основе наноматриц InP и GaAs для электронных и фотонных приложений**», представленную **МОНАЙКО Елена** на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности **233.01 «Нано- микроэлектроника и оптоэлектроника»**.

Структура диссертации: Диссертация написана на румынском языке и состоит из введения, четырех глав, общих выводов и библиографии из 325 наименований, представленной на 114 страницах основного текста, содержащего 60 рисунков, 4 таблицы и 5 формул. Основные результаты диссертации опубликованы в 19 научных статьях: 7 статьях в научных журналах из баз данных Web of Science и SCOPUS; 1 статья в журнале Национального реестра профильных журналов категории В+; 7 докладов представлены и опубликованы на национальных и международных конференциях; 4 патента на изобретения.

Ключевые слова: электрохимическое травление, пористые слои, поры, ориентированные вдоль линий тока (CLO), электроосаждение, платиновые нанотрубки, золотые мембраны.

Цель работы: сравнительное исследование процесса электрохимического травления полупроводниковых подложек InP и GaAs для выявления особенностей распространения пор, оптимизация процесса травления для наноструктурирования в нейтральном и экологически безвредном электролите (NaCl), подготовка гибридных структур металл-полупроводник путем электрохимического осаждения металлов в разработанные пористые структуры с определением областей их применения.

Задачи исследования: оптимизация процесса электрохимического травления полупроводниковых подложек *n*-InP и *n*-GaAs в электролите NaCl, сравнение с травлением в электролитах HCl или HNO₃; управление направлением роста пор в шаблонах InP; определение возможностей получения пор CLO путем травления полупроводниковых подложек GaAs; изготовление массивов нанонитей GaAs и тестирование фотоприемников на основе одной нанонити GaAs; оптимизация процесса электрохимического осаждения внутрь пористых полупроводниковых шаблонов, включая локализованное осаждение золота и получение наномембран из золота электрохимическими методами с возможностью управления степенью их пористости.

Новизна и научная оригинальность результатов: Разработаны технологические решения управления направлением роста пор (параллельно поверхности) в шаблонах InP и локализованного осаждения золота электрохимическими методами. Впервые методом электрохимического травления, за один технологический этап были получены нанонити GaAs, ориентированные перпендикулярно поверхности подложки. Впервые получены наномембраны золота с возможностью управления степенью пористости электрохимическими методами.

Полученные результаты способствуют решению важной научной задачи, связанной с получением пористых шаблонов с контролируемой морфологией и конструкцией путем замены кислых и щелочных электролитов, использование которых представляет опасность для окружающей среды, на нейтральные электролиты (NaCl), а также с получением металло-полупроводниковых гибридных структур с использованием импульсного электроосаждения, что дает дополнительные возможности управления локализованным осаждением в определенных сегментах пористой матрицы и позволяет контролируемо изготавливать наноточки, нанонити, нанотрубки и перфорированные металлические мембраны.

Теоретическая значимость и прикладная ценность диссертации: Выявлены механизмы распространения пор в полупроводниковых подложках InP и GaAs и электрохимического осаждения металлов в изготовленных пористых шаблонах, что позволило контролировать направление роста пор, в том числе параллельно поверхности подложки и локализованное осаждение золота. Продемонстрировано использование нанонитей GaAs в качестве фотоприемника в ИК-области электромагнитного спектра. Прикладная ценность диссертации подтверждена 4 патентами на изобретения.

Внедрение научных результатов: Полученные результаты по: пористым наномембранам золота, способу изготовления полупроводниковых нанонитей электрохимическим травлением и фотодетектора на основе единственной нанонити GaAs были представлены на международных выставках по изобретениям и отмечены золотыми, серебряными и бронзовыми медалями.

LISTA TABELELOR

Tabelul 1.1	Parametrii pentru compușii semiconductori InP și GaAs și oxizii acestora [46,47]	29
Tabelul 3.1	Rezultatele calculului parametrilor nanofirelor de GaAs cu pereți netezi: distanța între contacte 20 μm ; tensiunea aplicată 5 V; puterea iluminării 800 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-1}$	97
Tabelul 3.2	Rezultatele analizei EDX a compoziției chimice a nanofirelor și a substratului probei de GaAs supuse anodizării și tratamentului termic. Măsurătorile au fost efectuate în punctele ilustrate în Figura 3.18	101
Tabelul 3.3	Rezumatul maximelor al modelului de difracție reprezentat în Figura 3.19	102

LISTA FIGURILOR

Figura 1.1	Imagini SEM a straturilor poroase în compuşii semiconductori III-V cu formarea porilor cristalografici (rândul de sus) și pori CLO (rândul de jos pentru InP și GaP) [12]	30
Figura 1.2	Creșterea porilor în InP prin tranziția de la pori cristalografici la pori orientați de-a lungul liniilor de curent (a). Trecerea de la pori CLO la CO prin micșorarea intenționată a valorii tensiunii de anodizare [12]	31
Figura 1.3	(a) Reprezentarea schematică a diagramei benzilor în semiconductor de <i>n</i> -tip și electrolit. Formarea interfeței semiconductor-electrolit la echilibrul termodinamic (b) și (c) reprezentarea a trei straturi la interfața semiconductor și electrolit de NaCl [61]	33
Figura 1.4	Curba de polarizare măsurată pentru semiconductorii (a) GaAs și (b) InP [61]	34
Figura 1.5	Reprezentarea schematică a repartizării liniilor echipotențiale pentru substrat semiconductor acoperit cu un strat subțire de oxid (a) și la străpungerea stratului de oxid cu reorientarea liniilor de curent în (b) [12]	35
Figura 1.6	Imagini SEM a straturilor nanostructurate de GaAs anodizate în electrolit de H ₂ SO ₄ :DMF cu raportul de 1:3 la densitatea de curent 25 mA cm ⁻³ (a) și 250 mA cm ⁻³ (b) [80]	37
Figura 1.7	Reprezentarea schematică a vârfului unui por conform modelului de formare a porilor în trei pași în electrolit neutru (a) și orientarea porilor de-a lungul direcției <111>A folosind cristale de (100) GaAs [85]. (c) Demonstrarea experimentală a formării porilor CO în GaAs conform mecanismului propus schematic în (d) care reprezintă și secțiunile transversale pe diferite plane [87]	39
Figura 1.8	Reprezentarea schematică a formării nanofirelor prin depunerea templată [106]	40
Figura 1.9	Reprezentarea schematică a obținerii șabloanelor AAO, umplerii prin ALD urmată de descompunerea șablonului. (b-d) Imagini SEM ale nanotuburilor și nanofirelor depuse prin ALD în AAO. Imagini foto ale șabloanelor biologice: aripă de fluture (e) și (f) – șabloane vegetale) și imagini SEM ale structurilor tridimensionale obținute după depunerea ALD [107]	41
Figura 1.10	(a) Reprezentarea schematică a mecanismului de formare a nanofirelor prin tehnologia MacEtch și (b) imaginea SEM a rețelelor de nanofire de GaAs [140]. (c) Reprezentarea schematică a corodării izotrope față de corodarea anizotropă [142]	43
Figura 1.11	(a) Împachetarea hexagonală a porilor în Si cu suprapunerea lor la tensiuni ridicate. Triunghiurile negre reprezentând spațiile scheletului poros transformate în nanofire. (b) Imaginea SEM cu demonstrarea experimentală a reprezentării din (a). Imaginea SEM a nanofirelor de Si cu diametrul de 30 nm produse prin anodizarea electrochimică a substratelor de Si [153]	45
Figura 1.12	(a) Curba de polarizare măsurată pe placheta de n-GaAs în soluție de KOH. (b) Imaginea SEM vederea de sus a nanofirelor de GaAs obținute la tensiunea de corodare de 3 V. (c) Reprezentarea schematică a mecanismului de formare a nanofirelor de GaAs prin anodizare [158]	46

Figura 1.13	(a) Reprezentarea schematică a procesului de tranziție de la pori la rețele de nanofire. (b) Imaginea SEM în secțiune transversală a nanofirelor de GaAs după anodizarea cristalelor de (111)B GaAs în electrolit de H ₂ SO ₄ :HCl [160]	47
Figura 1.14	(a) Procesul de transformare a substratului de GaAs în Ga ₂ O ₃ în reactor în timpul tratamentului termic [176]. (b) Mecanismul de creștere a nanofirelor de Ga ₂ O ₃ prin oxidarea termică a GaAs funcționalizat cu dote de Ag [178]. (c) Imaginea SEM a interfeței substrat GaAs/nanofire de Ga ₂ O ₃ obținute la 1000 °C [178]	49
Figura 1.15	Prezentarea schematică de formare a stratului poros de Au prin dealierea electrochimică. Insertul reprezintă imaginea SEM a stratului de Au nanostructurat [215]	51
Figura 1.16	(a) Fluxul tehnologic de obținere a membranei poroase de Au folosind oxidul de grafen ca șablon de sacrificiu. (b) Imaginea obținută cu ajutorul microscopului optic după procesul de corodare a Au (partea stângă) și corodarea Au prin scheletul oxidului de grafen (partea dreaptă) [223]	52
Figura 2.1	(a) Reprezentarea schematică a celulei electrochimice folosite pentru corodarea electrochimică a cristalelor de InP și GaAs. (b) Imaginea celulei electrochimice asamblate compusă din: electrodul de referință (c); partea de jos în care se fixează proba semiconductoare (d) și partea de sus ce asigură agitarea electrolitului și contraelectrodul de platină (e). (f) Imaginea probei corodate de InP: centrul de culoare neagră reprezintă suprafața expusă la electrolit	57
Figura 2.2	(a) Schema bloc a generatorului de impulsuri. (b) Secvența de impulsuri și durata între ele în timpul depunerii electrochimice a Pt în nanoșabloane semiconductoare poroase. (c) Reprezentare schematică a instalației pentru depunerea electrochimică în impulsuri a nanostructurilor metalice în șabloane semiconductoare poroase	60
Figura 2.3	Reprezentarea schematică a camerei depunerii din plasmă a instalației Cressington Sputter Coater 108 Auto	62
Figura 2.4	Reprezentarea schematică și principiul funcționării microscopului electronic cu scanare [245]	64
Figura 2.5	Interacțiunea electronilor primari cu suprafața probei cu generarea semnalelor de la diferite adâncimi a probei (a). Generarea razelor X utilizate pentru detectarea compoziției chimice (b) [242]	65
Figura 2.6	Reprezentarea schematică simplificată a diferitor tehnologii litografice: (a) – litografia de nanoimprint; (b) - litografia de nanoimprint cu UV; (c) – fotolitografia și (d) – litografia cu flux de electroni [201]. (e) – Imaginea instalației Karl Süss AG de fotolitografie folosite în cadrul tezei pentru transferul desenului de pe mască pe suprafața substratului de InP	68
Figura 2.7	(a) Ilustrarea schematică a instalației μPG 101 [252]. (b) Imaginea luată cu ajutorul microscopului optic a nanofirului de GaAs cu fotorezist dezvoltat în locul depunerii ulterioare a contactelor metalice	70
Figura 2.8	Reprezentarea schematică a instalației de tratament termic a rețelelor de nanofire semiconductoare	70
Figura 3.1	Imagini SEM în secțiune transversală a probei de <i>n</i> -InP poroase măsurată înainte (a) și după (b, c) îndepărtarea stratului de nucleere. Corodarea a fost efectuată în soluție apoasă de 3,5 M NaCl (a, b) și 1,7	73

- M NaCl (c). Inserturile reprezintă stratul de nucleere în secțiune transversală la o scară mărită (a), curba de polarizare (b), vedere de sus a porilor CLO după înlăturarea stratului de nucleere în (c) și imaginea SEM a probei de *n*-InP până la corodare la aceeași scară ca și imaginea SEM după corodare din (d) [253]. Influența concentrației electrolitului de 1,75 M NaCl (d) și 3,5 M NaCl (e) asupra morfologiei scheletului poros de InP
- Figura 3.2** (a) Evoluția grosimii stratului poros și a vitezei de corodare în funcție de durată anodizării a cristalului de *n*-InP în electrolit de 3,5 M NaCl și 5 % HCl [254]. (b) Dependența diametrului porilor în șabloanele de InP după anodizare în dependență de concentrația electrolitului de NaCl: tensiunea de corodare 5 V, temperatura 22 °C 75
- Figura 3.3** (a) Reprezentarea schematică a cristalului de GaAs în secțiune transversală cu indicarea suprafețelor ce au fost supuse procesului de anodizare și (b) curba de polarizare ridicată înaintea procesului de anodizare cu rata de scanare de 10 mV·s⁻¹ [258] 76
- Figura 3.4** Imagini SEM în secțiune transversală a straturilor poroase de GaAs pentru trei regimuri de anodizare în electrolit de 1,75 M NaCl: (a) regim galvanostatic pe suprafața (111)A GaAs; (b) regim galvanostatic pe suprafața (111)B GaAs; (c) regim potențiostatic pe suprafața GaAs (111)B. Suprafața se află în partea stângă a imaginilor SEM. Graficele inserate reprezintă curenții aplicați (a, b) și potențialul aplicat (c) în timpul anodizării. Imaginile morfologiei stratului poros sunt rotite cu 90 ° și suprapuse cu graficele inserate pentru a evidenția formarea straturilor poroase cu grad de porozitate diferit [246] 77
- Figura 3.5** (a,b,c) Imagini SEM la scară mărită a morfologiei cu grad diferit de porozitate din Figura 3.4b, după corodarea electrochimică în regim galvanostatic a suprafeței (111)B GaAs. (d,e) Imagini SEM la scară mărită a straturilor poroase obținute prin corodarea electrochimică în regim potențiostatic din Figura 3.4c. (f) Dependența curentului în timp la corodarea electrochimică cu aplicarea consecutivă a tensiunilor de 3 V, 2 V și 1 V pentru imaginile din Figura 3.4c [246] 78
- Figura 3.6** (a) Imaginea SEM în secțiune transversală a unui strat poros de GaAs produs pe cristal de *n*-GaAs (100) anodizat într-un electrolit de 5% H₂SO₄ în regim galvanostatic la curent constant $j = 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ timp de 60 de minute. Pentru nucleerea uniformă a porilor, suprafața a fost preliminar supusă anodizării în impulsuri cu o amplitudine a impulsului $j=300 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ și o durată a impulsului $t=0,8 \text{ s}$ [11]. (b) Imaginea SEM a stratului poros obținut prin anodizarea substratului de GaAs (111)B în electrolit de 1,75 M NaCl în regim potențiostatic la tensiunea aplicată de 3 V. (c) O structură poroasă cu două straturi obținută prin schimbarea tensiunii aplicate de la 3 V la 2 V în timpul anodizării în electrolit de 1,75 M NaCl [57] 80
- Figura 3.7** (a) Imagine SEM a porilor de pe suprafața unui cristal de GaAs obținuți la tensiunea aplicată de 3 V. (b) Morfologia porilor în clivajul dintre straturile poroase cu diferite grade de porozitate obținute la tensiunea de anodizare de 3 V și 2 V. (c) Analiza formei porilor de la interfață dintre cele două straturi poroase [57] 81
- Figura 3.8** (a) Imaginea SEM în secțiune transversală care ilustrează tranziția unui por cu dimensiuni mari către un por cu dimensiuni mici la comutarea 83

- tensiunii de anodizare de la 3 V la 2 V. Insertul reprezintă vedere frontală. (b) Dependența tensiunii și curentului în timp în procesul de tranziție de la tensiunea de 3 V la 2 V [57]
- Figura 3.9** (a) Imaginea SEM a porilor produși în substratul de GaAs(111)B la tensiunea de anodizare aplicată de 2 V. (b) Imagine SEM a porilor obținuți în regim tranzitoriu de anodizare cu comutarea tensiunii aplicate de la 2 V la 3 V. Diagrama tensiunii (c) și a curentului (d) în timpul comutării tensiunii în trepte de la 2 V la 2,5 V și la 3 V [57] 84
- Figura 3.10** (a) Reprezentarea schematică în vedere de sus și sub unghi a design-ului măștii utilizate pentru corodare. Imagini SEM ale suprafeței probei de InP după corodarea electrochimică folosind abordarea cu mască în formă de pătrat din (a): (b) – vedere de sus după înlăturarea stratului de fotorezist, (c) – vedere în secțiune transversală înclinată din (b) [263]. (d) Imaginea SEM a stratului poros obținut prin corodarea electrochimică folosind mască FL cu formă neregulată [262]. (e) Simularea distribuției liniilor de curent cu mască FL pe suprafața semiconductorului 86
- Figura 3.11** (a) Imagine SEM ce demonstrează obținerea nanofirelor de GaAs întrerupte pe suprafața (111)B corodată în electrolit de 1,75 M NaCl la tensiunea aplicată de 6 V. (b) Caracteristicile curent-tensiune înregistrate înaintea procesului de corodare a substratului de (111)B GaAs în electrolit de 1 M HNO₃ (curba 1) și 1,75 M NaCl (curba 2) (viteza de scanare 50 mV·s⁻¹) [246] 88
- Figura 3.12** (a) Imagine SEM în secțiunea transversală a unei probe de (111)B GaAs anodizate la potențialul de 3 V timp de 20 minute în electrolit de 1 M HNO₃. (b, c) Imagini SEM a vederii de la suprafață [246] 89
- Figura 3.13** (a) Spectrele de FL ale probei de GaAs masive (curba 1) și a nanofirelor de GaAs obținute prin corodarea electrochimică (curba 2), măsurate la 10 K. Spectrul XRD al rețelelor de nanofire de GaAs obținute până la corodare (b) și (c) după anodizarea substratului de (111)B GaAs în 1 M HNO₃ la tensiunea de 3 V timp de 20 min [246] 92
- Figura 3.14** (a, b) Reprezentarea schematică și imagini SEM ale substraturilor de *n*-GaAs anodizate în electrolit de 1,75 M NaCl la tensiunea de 4 V cu orientare cristalografică (100) sau (111)A în (a) și (111)B în (b), rezultând în formarea porilor înclinați și perpendiculari. (c) Caracteristica curent-tensiune măsurată la începutul anodizării a substratului de GaAs cu orientarea (111)B în electrolit de 1 M HNO₃. Insertul din (c) reprezintă imaginea SEM a cristalului de GaAs anodizat la potențialul aplicat de 3 V în electrolit de NaCl. (d) Imaginea SEM a probei de GaAs anodizate la tensiunea de 4 V rezultând în formarea de nanofire cu pereți netezi. (e) Imaginea SEM a rețelelor de nanofire cu diametru modulat obținute după anodizare în electrolit de 1 M HNO₃ la tensiunea de 4,7 V. (f) Imaginea SEM a nanofirelor de GaAs segmentate: la începutul anodizării se aplică un potențial de 4,7 V, apoi corodarea electrochimică este realizată la tensiunea de 4 V rezultând în formarea nanofirelor de GaAs netede. (g) Imaginea SEM a nanofirului de GaAs individual perforat [262,275] 93
- Figura 3.15** (a) Imaginea la microscopul optic a regiunilor deschise în fotorezist pe substrat de sticlă pentru depunerea contactelor metalice pe un nanofir de GaAs selectat. Insertul din (a) reprezintă o fotografie reală cu cinci 95

	nanofire de GaAs contactate pe același substrat de sticlă. (b,c,d) Fotorăspunsul în funcție de timp măsurat la includerea și stingerea iluminării cu radiație infraroșie cu densitatea de excitare de $800 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a trei fotodetectoare fabricate în baza nanofirelor de GaAs cu dimensiunea în secțiune transversală de 400 nm (b), 270 nm (c) și 200 nm (d) [246]	
Figura 3.16	Caracteristicile curent-tensiune ale nanofirelor de GaAs cu diferite dimensiuni în secțiune transversală - 400 nm (a), 270 nm (b) și 200 nm (c) pentru fotodetectorii confecționați în baza nanofirului de GaAs cu designul prezentat în Figura 3.15. Măsurările au fost efectuate la temperatura de 300 K înregistrate la întuneric (curba 1) și iluminare (curba 2). Densitatea de excitare a radiației IR de $800 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ [246]	96
Figura 3.17	Imaginea obținută la microscopul electronic de scanare pe o probă obținută în urma procesului de corodare timp de 20 minute a plachetei de GaAs cu orientarea cristalografică (111)B în electrolit de 1 M HNO_3 cu aplicarea unei tensiuni de 4 V (a) și a nanofirelor de Ga_2O_3 obținute după tratament termic la temperatura de 900 °C timp de 60 minute în atmosfera de flux de Ar cu un conținut scăzut de oxigen (3 %) a probei anodizate (b) [290]	100
Figura 3.18	(a) Spectrogramele EDX (dispersiei energetice a razelor X) măsurate în diferite puncte (în secțiune transversală) ale probei de GaAs supuse anodizării urmate de tratament termic [290]	101
Figura 3.19	Difractograma XRD (difracția cu raze X) a probei de GaAs supuse anodizării urmate de tratament termic [290]	102
Figura 3.20	(a) Imaginea obținută prin intermediul microscopului electronic de scanare pe o probă obținută prin corodare unei plachete de InP cu orientarea cristalografică (100) și concentrația electronilor de $1,3\cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ în electrolit de 5% HCl la aplicarea tensiunii de anodizare de 15 V. (b) Difractograma XRD a probei de InP supuse anodizării urmate de tratament termic în atmosfera de flux de Ar cu un conținut scăzut de oxigen [290]	103
Figura 4.1	Reprezentarea schematică a echipamentului și a procesului tehnologic pentru corodarea electrochimică a substraturilor semiconductoare precum și depunerea electrochimică în impulsuri a nanostructurilor metalice în șabloane semiconductoare poroase. Fluxul de lucru a procesului tehnologic este prezentat pentru cristalele de <i>n</i> -InP [295]	106
Figura 4.2	(a) Reprezentarea schematică a formării stratului poros auto-organizat. (b) Imaginea SEM în secțiune transversală a nanotuburilor de Pt segmentate depuse în șablon de InP poros cu un strat de nucleare superior ($U = -16 \text{ V}$; $t_{\text{on}} = 100 \mu\text{s}$; $t_{\text{off}} = 1 \text{ s}$). (c) Imaginea SEM cu vedere de sus după îndepărtarea stratului superior de nucleare prin corodarea chimică umedă în $\text{HCl}:\text{H}_3\text{PO}_4$ (1:1) timp de 10 s. (d) Imaginea SEM cu vedere de sus după îndepărtarea stratului superior de nucleare prin corodarea chimică umedă timp de 25 s [295]	108
Figura 4.3	Depunerea electrochimică în impulsuri cu poziționare controlată a speciilor de metal în șabloane semiconductoare poroase de InP la diferiți parametri de depunere: (a) – tensiunea aplicată continuă care duce la depunerea pe suprafața șablonului ($t_{\text{off}} = 0$); (b) – depunerea pe și sub suprafață la o durată mică a pauzei aplicate între impulsuri (t_{off}); (c) – depunerea selectivă a metalului în partea inferioară a porilor prin	110

aplicarea unei amplitudini mici a tensiunii impulsului; și (d) – depunerea uniformă de-a lungul întregii grosimi șablonului poros la valori optimizate ale duratei impulsului, pauzei între impulsuri și amplitudinii tensiunii, rezultând în formarea nanotuburilor de Pt. În rândul (I) este reprezentarea schematică a consecutivității impulsurilor aplicate; în rândul (II) – reprezentarea schematică a pătrunderii speciilor de metal în interiorul porilor în funcție de parametrii impulsului. Liniile albastre ilustrează liniile de curent; în rândul (III) – reprezentarea schematică a metalului depus în șablonul de InP poros, iar rândul (IV) demonstrează depunerea selectivă prin imaginile SEM măsurate în secțiuni transversală [295]

- Figura 4.4** Imagini SEM în secțiune transversală a nanotuburilor de Pt în înveliș de semiconductor InP după depunerea electrochimică cu parametri ai electrodepunerii de $U = -16$ V; $t_{on} = 100$ μ s; $t_{off} = 1$ s pentru diferite durate al electrodepunerii: (a) – 1 h; și (b) – 2.5 h [295] 111
- Figura 4.5** (a) Imaginea SEM în secțiune transversală a compozitului metal-semiconductor în bază de GaP poros /Pt cu adâncimea de 100 μ m; (b) Reprezentarea schematică a structurii dispozitivului varicap; (c) Secvența de impulsuri și pauză între ele în timpul electrodepunerii în șablonul de GaP poros în doi pași, pentru asigurarea depunerii uniforme a nanotuburilor de Pt și depunerea contactului superior în același proces tehnologic [295] 112
- Figura 4.6** (a) Imagine SEM cu vedere de sus a stratului poros de InP după înlăturarea stratului de nucleere, obținut prin corodarea în 1,75 M NaCl la tensiunea de 5 V timp de 3 min. (b) Imagine SEM cu vederea în secțiune transversală a structurii hibride InP/Pt după depunerea electrochimică a Pt în șablonul din imaginea (a) [253] 114
- Figura 4.7** Imagini SEM în secțiune transversală: (a) nanofire de InP obținute prin corodarea electrochimică rapidă a substraturilor de InP la tensiunea de 15 V timp de 3 s; (b) Structura miez-înveliș de InP/Pt pe InP poros [295] 115
- Figura 4.8** Imagini SEM vedere de sus a straturilor poroase de *n*-InP cu pori paraleli cu suprafața, după procesul de depunere electrochimică a dotelor de Au în partea stângă (a) 100 impulsuri, (b) 300 de impulsuri și vederea stratului de InP poros protejat de depunerea electrochimică (partea dreaptă). (c) Imagine SEM după înlăturarea stratului de suprafață din imaginea (b) [263,319] 116
- Figura 4.9** Reprezentarea schematică a procesului de anodizare fără (a) și cu aplicarea măștii de FR rezultând în formarea porilor paraleli cu suprafața (b). (c) Demonstrarea experimentală a abordării din (b) stratul de la suprafață fiind de două ori mai subțire decât scheletul poros. (d) Reprezentarea schematică a procesului de depunere electrochimică în impulsuri, care explică depunerea dotelor de Au de-a lungul unor direcții predefinite [263] 118
- Figura 4.10** Imagini SEM vedere de sus după depunerea electrochimică a Pt și înlăturarea măștii de FR (a) și vedere mărită (b) a stratului poros de InP după corodarea electrochimică. Săgețile roșii indică pereții nanotuburilor de Pt (a), pe când liniile roșii trasate indică depunerea nanotuburilor de Pt de-a lungul unor direcții de propagare predefinite [263,319] 120

- Figura 4.11** Reprezentarea schematică a procesului tehnologic pentru fabricarea nanomembranei de Au pe un substrat semiconductor poros cu posibilitatea de transfer pe un alt substrat [198]. Insertul prezintă mecanismul de electrodepunere în salturi a unui monostrat de nanodoturi de Au [6] 121
- Figura 4.12** Curbele de polarizare măsurate la începutul procesului de anodizare în electrolit de 1M HNO₃ cu o rată de scanare de 50 mV/s pentru GaAs (100) (curba neagră - 1) și GaAs cu film de Au obținut prin depunerea electrochimică în impulsuri cu durata impulsului de 300 μs (curba albastră - 2) și 50 μs (curba roșie - 3). Curba (4) - măsurări pe substrat de GaAs acoperit cu un strat de Au pulverizat cu grosimea de 50 nm [198] 122
- Figura 4.13** (a) Imagini SEM a nanomembranei de Au detașată de pe substratul poros de GaAs (partea care face contact cu substratul înainte de detașare). (b) Partea superioară a nanomembranei de Au. (c) Imagine SEM a substratului poros de GaAs după detașarea nanomembranei de Au [198] 124
- Figura 4.14** Analiza cu dispersia energiei razelor X a membranei de Au pe stratul de GaAs poros (stânga). Analiza EDX a membranei de Au transferate pe grila TEM (dreapta) [198] 125
- Figura 4.15** (a) Imagine SEM generală a nanomembranei de Au pliate pe substrat poros de GaAs. (b) Imagine SEM din (a) mărită obținută cu detectorul electronilor secundari. (c) Imagine SEM înregistrată cu ajutorul detectorului electronilor reflectați care demonstrează efectul de încărcare [198] 126
- Figura 4.16** (a) Imaginea SEM a nanomembranei de Au obținute prin depunere cu o durată a impulsului de 10 μs și 300 μs în (b). (c) Imaginea SEM mărită a nanomembranei obținute prin depunerea cu o durată a impulsului de 300 μs, care demonstrează formarea porilor cu un diametru mediu de aproximativ 100 nm [198] 127

LISTA ABREVIERILOR

- AAO – oxid de alumina anodizat (anodic alumina oxide, eng.)
- ALD – depunerea straturilor atomare (Atomic Layer Deposition, eng.)
- CE – contra electrod (counter electrode, eng.)
- CFI – circuit fonic integrat (integrated photonic circuit, eng.)
- CI – circuitelor integrate
- CLO – pori orientați după liniile de curent („*curro pores*” sau current line oriented pores, eng.)
- CNSTM – Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor
- CO – pori orientați cristalografic („*crysto pores*” sau crystallographic oriented pores, eng.)
- DEI – depunerea electrochimică în impulsuri (pulsed electrochemical deposition, eng.)
- EDX – Analiza energiilor razelor X dispersate (Energy Dispersive X-Ray Analysis, eng.)
- FIB – flux focalizat de ioni (Focussed Ion Beam, eng.)
- FL – fotolitografie (Photography, eng.)
- FWHM – lățimea maximului la jumătate din înălțime (Full Width at Half Maximum, eng.)
- HVPE – epitaxie din fază hidridă de vapori (Hidride Vapor Phase Epitaxy, eng.)
- MacEtch – corodarea chimică asistată de metal (metal assisted chemical etching, eng.)
- MBE – epitaxie prin fascicul molecular (Molecular Beam Epitaxy, eng.)
- MOSFET – tranzistor cu efect de câmp metal-oxid-semiconductor (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor, eng.)
- MSA – mecanismul de străpungere în avalanșă (breakdown mechanism, eng.)
- NIM – materiale cu indice de refracție negativ (negative index materials, eng.)
- PFP – pragul de formare a porilor (pore formation potential, eng.)
- RE – electrodul de referință (reference electrode, eng.)
- SE – electroni secundari (secondary electrons, eng.)
- RSS – regiune de sarcină spațială (space charge region SCR, eng.)
- SEI – interfața semiconductor-electrolit (semiconductor-electrolyte interface, eng.)
- SEM – microscopie electronică cu scanare (Scanning Electron Microscopy, eng.)
- TEM – microscopie electronică de transmisie (Transmission Electron Microscopy, eng.)
- t_{on} – durata impulsului
- t_{off} – pauza dintre impulsuri
- VLS – metoda de creștere vapori-lichid-solid (vapor-liquid-solid method, eng.)
- WE – electrodul de lucru (working electrode, eng.)
- W – strat sărăcit de sarcină
- XPS – spectroscopie fotoelectronică cu raze X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, eng.)
- XRD – difracția razelor X (X-ray Diffraction, eng.)

INTRODUCERE

Materialele la scară nanometrică au atras atenția datorită proprietăților sale remarcabile în comparație cu aceleași materiale în formă masivă [1]. Reducerea la scară nanometrică poate fi efectuată prin diferite tehnologii cu implicarea abordărilor de „jos-în-sus” sau de „sus-în-jos” [2,3]. O atenție sporită față de o clasă a materialelor nanostructurate, și anume straturile poroase, a fost acordată după descoperirea luminiscentei în Si poros de către Canham în 1990 [4], datorită introducerii porilor prin metoda electrochimică de către Lehman și Goesele [5]. Corodarea electrochimică a substraturilor semiconductoare fiind una cost-eficientă, simplă și accesibilă ce nu necesită echipament sofisticat este pe larg utilizată în procesele de fabricare a nanostructurilor semiconductoare [6]. Formarea straturilor poroase prin metode electrochimice a fost studiată destul de intens în decurs de trei decenii, rezultatele fiind sistematizate în monografiile lui Zhang [7] și Lehman [8]. Impactul porozității în Si poros asupra proprietăților optice cu identificarea potențialelor aplicații a fost elucidat de către Kochergin și Föll în monografie [9]. Siliciul este folosit pe larg în microelectronică, cu toate acestea, Si are bandă interzisă mică indirectă de 1,12 eV la 300 K (1110 nm) ce limitează domeniul de aplicare, în special în fonică, la regiunea infraroșie a spectrului electromagnetic [10].

Compușii semiconductori oferă mai multe posibilități de aplicare în optoelectronică și fonică datorită benzii interzise mai largi. Analiza literaturii de specialitate ne relevă faptul că compușii semiconductori din grupa III-V au fost pe larg studiați în vederea introducerii porozității prin anodizare. O varietate largă de morfologii obținute datorită diversității compoziției chimice a compușilor semiconductori III-V în comparație cu Si poros, au fost raportate în articolele de sinteză de către Prof. Föll și colegii în anul 2003 [11] și 2010 [12]. Ulterior și compușii semiconductori II-VI au fost supuși procesului de nanostructurare electrochimică, rezultatele fiind comparate cu cele ale compușilor semiconductori din grupa III-V și sistematizate în lucrarea de sinteză recentă [6].

Efectuând o analiză a evoluției tehnologiilor, începând de la electronica cu tuburile de vid (1904), inventarea joncțiunii p-n prin anii 1940 ai secolului trecut și a tranzistorului (1947), până la producerea saltului în tehnologii prin elaborarea tranzistorului cu efect de câmp metal-oxid-semiconductor (MOSFET) prin anii 1960 având dimensiuni de 20 μm , se atestă salturi în dezvoltarea tehnologiilor în intervale destul de mari. În anul 2021 în echipamente electronicii de zi cu zi putem întâlni tranzistoare non-planare cu efect de câmp cu poarta tridimensională (FinFET) la dimensiune de 7 nm. Pentru o avansare în frecvența de lucru și productivitate a microprocesoarelor este necesară integrarea la o scară și mai mică a elementelor electronice fiind

întâmpinate dificultăți în limitarea tehnologiilor existente, dar și de proprietățile materialului de Si din care sunt confecționate elementele.

De menționat faptul că compușii semiconductori oferă avantaje semnificative față de Si și anume: mobilitate a electronilor mai înaltă ($8500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (GaAs) față de $1450 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$); bandă interzisă mai largă; proprietăți optice avansate datorită benzii interzise directe, etc.

Un studiu al impactului diferitor materialele ca canal în dispozitivele FinFET a arătat că GaAs și GaN sunt cele mai eficiente materiale [13]. Simulările ne demonstrează că GaAs oferă un raport de comutare ($I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$) de ordinul 10^3 și un curent de scurgere mai mic, precum și alți parametri cu o performanță mai înaltă datorită scăderii capacităților parazitare [14,15], atingând lungimea și lățimea canalului de 30-40 nm și respectiv 3 nm la o grosime a oxidului de 1 nm [16].

Recent, compania Japoneză de telecomunicații *Nippon Telegraph and Telephone Corporation* a prezentat un cip prototip în bază de InP, menit pentru a mări substanțial viteza de comunicații până la 2 Tbps în centrele de date și prin fibrele optice submarine [17], la moment schimbul de date fiind limitat la 100 Gbps, fiind premise de trecere industrială la 400 Gbps. Performanța dată este obținută datorită elaborării tehnologiei de fabricare a tranzistorului bipolar cu heterojuncțiune în bază de fosfură de indiu ce permite de a îmbunătăți performanța amplificatoarelor în circuitele integrate cu lățimea de bandă de 100 GHz [18].

Actualmente tot mai multe cercetări sunt focusate pe elaborarea nanostructurilor și aplicarea lor în fonică. Anterior se specula în jurul întrebării: dacă fotonica va substitui electronica tradițională? Acum întrebarea se reformulează în felul următor: când fotonica va înlocui electronica? Circuitele electronice funcționează în regiunea frecvențelor de kHz – GHz, iar circuitele fonice permit de a trece la regiunea de THz [19,20]. La moment, fotonica trece aceiași pași ca și microelectronica, dar cu o întârziere de circa 30 ani, elaborarea lentilelor integrate, laserelor, fibre optice, prisme, unele elemente fiind deja incorporate pe același circuit fonic integrat (CFI) așa ca lasere, modulate, ghiduri de undă, etc [21,22].

Printre cele mai des utilizate substraturi pentru CFI se regăsește InP, SiN și Si, ultimul fiind pe larg utilizat din cauza tehnologiei deja existente. De menționat că procedurile tehnologice așa ca procesele fotolitografice, anodizare, electrodepunerea, nu diferă mult de cele utilizate în circuitele integrate electronice tradiționale. CFI în bază de InP oferă posibilitate de integrare a dispozitivelor cheie așa ca elemente active de generare, amplificare (lasere, amplificatoare optice în bază de semiconductori, modulate, fotodetectori) [23], precum și elemente pasive (ghiduri de undă, interconexiuni, filtre, etc) [24], potrivite pentru aplicații în comunicații și detecție [25,26], fiind în detalii descrise în lucrarea lui Smit și colegii [27].

Arseniura de galiu, de asemenea reprezintă o platformă promițătoare pentru elaborarea CFI și a elementelor care sunt lipsite de neajunsurile în domeniul opticii caracteristice pentru Si [28], fiind demonstrate deja elaborarea componentelor importante așa ca: ghiduri de undă [29], surse și detectoare integrate cu un singur foton [29–31], convertoare [32,33], lasere Fabry Perot cu o eficiență a injecției de 98,8 % [34]. Recent a fost raportată formarea ghidurilor de undă prin tratarea termică localizată, ce duce la ajustarea indicelui de refracție în dispozitive în baza de GaAs [35].

Ghiduri de undă anterior au fost raportate și în baza structurilor poroase de InP folosind procese fotolitografice (FL) [36]. Datorită formării la tensiuni joase de anodizare a porilor orientați cristalografic (CO) și a porilor orientați după liniile de curent (CLO) obținuți la tensiuni mai înalte, are loc schimbarea indicelui de refracție în funcție de gradul de porozitate. De remarcat faptul că în pofida similitudinilor între compuşii semiconductori InP și GaAs, în ultimul nu au fost obținuți pori CLO, care la o distanță mare au proprietatea de a se auto-ordona fără procese FL [11].

Direcția de formare a structurilor hibride metal-semiconductor de asemenea este cercetată intens datorită proprietăților lor remarcabile ce nu sunt caracteristice materialelor folosite separat [6]. În cazul substraturilor semiconductoare, umplerea cu metal poate fi efectuată prin depunerea electrochimică fiind o metodă rentabilă. Studiul comparativ al electrodepunerii în regim galvanostatic și impulsuri de curent a depunerii metalului pe substraturi planare a demonstrat o calitate mai înaltă a straturilor depuse în impulsuri. Acest lucru poate fi explicat prin reducerea contaminării cu impurități și permite de a reduce rata gazelor ocluse pentru regimul de depunere în impulsuri [37,38]. Analiza mai detaliată a relevat că granulele de metal depus posedă un diametru mai mic la aplicarea unei pauze mai îndelungate între impulsuri ce forțează inițierea unui număr mai mare de puncte de nucleere pentru formarea dotelor metalice [37,38].

Datorită diversității de morfologii ce pot fi obținute în șabloanele semiconductoare, inclusiv pori cu un factor de aspect de 1000 de ori sau mai mare, ca rezultat al depunerii electrochimice tradiționale în regim galvanostatic apar neclarități cum de determinat corect suprafața internă imensă ale structurilor poroase. Astfel depunerea electrochimică în impulsuri este potrivită pentru șabloanele semiconductoare în special pentru matrice cu diametrul porilor mai mici de 100 nm, fiind necesară o optimizare temeinică a parametrilor procesului de depunere pentru atingerea acestui obiectiv.

De o importanță majoră este elaborarea tehnologiilor cost-eficiente menite pentru fabricarea membranelor nanostructurate autoportante (eliberate de pe substrat) din Au ce posedă conductibilitate electrică, cu o suprafață mare având o flexibilitate bună care este necesară pentru aplicații medicale și biomedicale menite pentru monitorizarea sănătății, circuite și ecrane flexibile, electronica de piele, dispozitive inteligente portabile, etc [39–44].

Criza legată de insuficiența apei tinde să se agraveze în următoarele decenii, stimulând echipele de cercetare de a dezvolta tehnologii de purificare a apei la prețuri reduse și cu o cantitate infimă de substanțe chimice pentru a diminua poluarea și mai mare a mediului înconjurător [45]. Cu toate acestea, se tinde de a dezvolta tehnologii verzi de producere a materialelor nanostructurate, ce nu dăunează mediului înconjurător. Luând în considerare că, de regulă, pentru introducerea porilor în semiconductori se folosesc electroliți în baza acizilor agresivi (HF, HCl, HBr, H₂SO₄, ș.a.) [6], se propune de a înlocui acești electroliți cu unii neutri, fiind necesar un studiu sistematic comparativ al procesului de formare a porilor, optimizării din punct de vedere al morfologiei, concentrației electrolitului și a vitezei de corodare.

Reieșind din analiza efectuată mai sus, a fost formulat **scopul lucrării** ce constă în studiul comparativ al procesului de corodare electrochimică a substraturilor semiconductoare de InP și *n*-GaAs, optimizarea procesului de anodizare pentru nanostructurarea în electrolit neutru (NaCl) și inofensiv mediului înconjurător, examinarea posibilităților de obținere a porilor orientați după liniile de curent în GaAs, formarea structurilor hibride metal-semiconductor cu identificarea domeniilor lor de aplicare.

Pentru realizarea acestui scop au fost stabilite **obiectivele de bază** care urmează a fi soluționate:

- optimizarea procesului de corodarea electrochimică a substraturilor semiconductoare InP și *n*-GaAs în electrolit de NaCl, compararea cu anodizarea în electroliți de HCl și HNO₃;
- dirijarea direcției de creștere a porilor în șabloanele de InP și a depunerii localizate a aurului prin metode electrochimice;
- anodizarea substraturilor semiconductoare de GaAs în regim potențiostatic și galvanostatic cu creșterea și scăderea în trepte a tensiunii de anodizare cu scopul identificării obținerii porilor CLO;
- fabricarea rețelelor de nanofire de GaAs prin anodizarea substraturilor semiconductoare de GaAs; studiul influenței tipului electrolitului, tensiunii de anodizare asupra morfologiei obținute; contactarea nanofirului individual de GaAs și studiul fotorăspunsului;
- optimizarea procesului de depunere electrochimică în interiorul șabloanelor în baza compușilor semiconductori; identificarea abordărilor cost-eficiente de depunere controlată pe suprafață precum și în anumite segmente ale adâncimii;
- obținerea nanomembranelor de Au prin metode electrochimice cu posibilitatea de dirijare a gradului de porozitate.

Ipoteza de cercetare:

Semiconductorii InP și GaAs sunt printre cele mai importante materiale pentru progresul electronicii și fotonicii. Nanostructurarea acestor materiale, inclusiv producerea rețelelor de pori și introducerea formațiunilor metalice în interiorul lor deschid noi oportunități pentru crearea elementelor electronice, optoelectronice și fotonice. Cercetările anterioare au demonstrat posibilitățile producerii șabloanelor poroase cu morfologie și design dirijat prin prelucrarea electrochimică în electroliți acizi și alcalini a plachetelor din aceste materiale. Pentru dezvoltarea în continuare a acestui domeniu de cercetare se propune înlocuirea electroliților acizi și alcalini, utilizarea cărora prezintă pericol pentru mediul înconjurător, cu electroliți neutri, de exemplu soluții de NaCl. Un alt element constă în înlocuirea depunerii metalelor în interiorul porilor în regim de curent continuu, utilizată anterior preponderent, cu depunerea în regim de impuls, ceea ce oferă posibilități suplimentare de a dirija cu depunerea dirijată localizată în anumite porțiuni ale șablonului poros, care ar asigura producerea dirijată a nanofirelor, nanotuburilor, membranelor metalice perforate etc. Anterior s-a demonstrat că în plachetele de InP pot fi introduse rețele de pori cu propagare în direcții cristalografice sau în direcția liniilor de curent, iar în GaAs pori îndreptați în direcția liniilor de curent nu au fost observați. Totodată, anume interacțiunea acestor pori conduce la fenomene de auto-ordonare a porilor, la propagarea porilor în direcția paralelă suprafeței plachetei semiconductoare și producerea rețelelor de pori cu design predestinat. Explorarea în continuare a acestor posibilități prezintă un interes deosebit pentru aplicații fotonice și reprezintă al treilea element al ipotezei de cercetare. Al patrulea element al ipotezei de cercetare va fi axat pe elaborarea condițiilor tehnologice de anodizare, care ar conduce la producerea rețelelor de nanofire semiconductoare complementare la rețelele de nanopori, care ar lărgi în continuare posibilitățile de aplicare în domeniul nanoelectronicii, optoelectronicii și fotonicii.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese

Pentru realizarea obiectivelor propuse în lucrare au fost folosite metode tehnologice electrochimice cost-eficiente și anume:

- obținerea șabloanelor de InP a fost realizată prin corodarea electrochimică a cristalelor masive de InP în electrolit neutru în bază de NaCl. Studiul comparativ al vitezei de corodare în electrolit de 3,5 M NaCl și 1,4 M HCl a fost efectuat prin obținerea unui set de probe la durate diferite de anodizare cu investigarea grosimii stratului poros format în secțiune transversală a probei cu ajutorul microscopiei electronice;

- nanostructurarea electrochimică în regim potențiostatic și galvanostatic a substraturilor de *n*-GaAs în electrolit de NaCl a fost efectuată anume pe cristale cu orientarea cristalografică (111) pentru a putea fi comparată morfologia obținută pe ambele suprafețe. Studiul influenței diferitor electroliți asupra morfologiei a demonstrat obținerea nanofirelor de GaAs într-un singur pas tehnologic;
- procesul de fotolitografie cu mască în formă de pătrat a fost utilizată pentru a predefini spațiul restrâns sub masca FL cu scopul de autoorganizare forțată a porilor. Creșterea porilor paraleli cu suprafața substratului, cu masca FL depusă, a fost confirmată prin simulările procesului de corodare electrochimică cu ajutorul softului specializat QuickField 6.6 Student Edition limitată la 255 noduri a plasei, care a demonstrat redistribuirea liniilor echipotențiale aliniată perpendicular la liniile de curent;
- depunerea electrochimică în impulsuri a fost aleasă ca metodă de formare a nanostructurilor metalice. Prin optimizarea parametrilor impulsului a fost demonstrată formarea nanofirelor și nanotuburilor metalice de Pt în șabloane semiconductoare de InP, precum și depunerea selectivă a nanopunctelor metalice de Au;
- contactarea nanofirelor de GaAs a fost efectuată prin litografia cu flux laser fiind mai accesibilă în comparație cu depunerea contactelor metalice cu ajutorul razelor focusate de ioni (FIB);
- transformarea nanofirelor de GaAs în nanofire de Ga₂O₃ a fost realizată prin tratamentul termic în atmosferă de argon cu o cantitate scăzută de oxigen ce ne asigură transformarea selectivă a nanofirelor față de substratul de GaAs;
- nanomembranele perforate de Au autoportante au fost obținute prin combinarea metodelor electrochimice și anume, depunerea electrochimică în impulsuri ce ne asigură formarea membranei poroase în dependență de parametrii impulsului aplicat, urmată de corodarea electrochimică menită eliberării membranei de pe substrat;
- caracterizarea structurilor elaborate a fost efectuată cu ajutorul microscopiei electronice, spectroscopia razelor X cu dispersie de energie, difracția razelor X, spectroscopia optică și fotoelectrică.

Rezultate științifice principale înaintate spre susținere

1. Corodarea electrochimică a cristalelor de *n*-InP și *n*-GaAs în electrolit neutru în baza NaCl demonstrează un comportament similar cu nanostructurarea în electrolit de HCl din cauza folosirii aceleiași anion Cl⁻ în procesul de anodizare.

2. În dependență de modificarea concentrației electrolitului de NaCl de la 1 M până la 5 M la tensiunea de anodizare de 5 V a cristalelor de *n*-InP cu concentrația purtătorilor de sarcină $n=1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, are loc reducerea diametrului porilor de la 170 nm până la 40 nm, cu păstrarea împachetării hexagonale a porilor ce duce la auto-ordonare.
3. Anodizarea substraturilor de *n*-GaAs cu orientarea (111) și concentrația purtătorilor de sarcină $n=2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ în electrolit de 1,75 M NaCl la tensiunea de 3 V pe suprafața (111)B, rezultă în formarea porilor cristalografici orientați perpendicular pe suprafața cristalului, pe când pe suprafața (111)A are loc formarea porilor cristalografici înclinați față de suprafață la aceiași parametri de corodare.
4. Studiul comparativ al anodizării în regimul potențiostatic sau galvanostatic în cristalele de *n*-GaAs a demonstrat posibilitatea obținerii doar a porilor cristalografici ce au o formă triunghiulară în secțiunea transversală.
5. Formarea nanofirelor de GaAs cu diametrul modulat are loc prin anodizarea substraturilor de (111) GaAs ($n=2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) pe suprafața (111)B, datorită creării condițiilor optime de formare simultană a porilor cristalografici orientați perpendicular și a celor înclinați pe suprafața GaAs ce se intersectează reciproc (la tensiunea de 4,7 V). Modularea diametrului poate fi realizată selectiv prin trecerea de la tensiunea de 4,7 V la 4 V în timpul anodizării.
6. La corodare prin masca fotolitografică în formă de pătrat cu dimensiunea de $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ are loc formarea unei morfologii speciale datorită anodizării din toate cele patru laturi ale măștii și a procesului de auto-organizare anume a porilor orientați după liniile de curent în spațiul limitat sub masca fotolitografică.
7. Fotodetectorii elaborați prin contactarea nanofirului de GaAs, cu pereți netezi, au demonstrat un fotorăspuns de 50 și 100 $\text{mA} \cdot \text{W}^{-1}$ pentru nanofirele cu diametrul de 200 nm și respectiv 400 nm și detectivitatea de $1,2 \times 10^9 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ la puterea de excitare de 800 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.
8. Nanofirele de GaAs elaborate sunt transformate, prin tratament termic la 900 °C în flux de Ar cu 3 % conținut de oxigen, în nanofire de Ga_2O_3 cu bandă interzisă largă ($E_{g\text{Ga}_2\text{O}_3} = 4,9 \text{ eV}$), ele fiind atașate pe suport semiconductor cu bandă interzisă îngustă ($E_{g\text{GaAs}} = 1,42 \text{ eV}$) Diametrul nanofirelor poate fi ajustat de la 50 nm până la 500 nm.
9. Depunerea electrochimică în impulsuri a Au și Pt în regiuni dorite ale șabloanelor poroase de InP ($n=1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) este efectuată prin optimizarea parametrilor impulsului de tensiune, cu îndepărtarea preventivă a stratului de nucleere de la suprafață. Depunerea metalului pe suprafața superioară este realizată prin aplicarea tensiunii de $U=-16 \text{ V}$, durata

- impulsului de 300 μs (t_{on}) și interval scurt între impulsuri de ordinul 10 ms (t_{off}). Formarea nanotuburilor de Pt de-a lungul întregii lungimi a porilor este realizată la parametrii impulsului optimizați din punct de vedere al reîmprospătării eficiente a electroliților și evitării epuizării acestuia în pori ($t_{\text{on}}=100 \mu\text{s}$ și $t_{\text{off}}=1 \text{ s}$).
10. Structuri hibride metal-semiconductor alcătuite din nanotuburi de Pt în înveliș de InP, obținute la corodarea electrochimică la tensiunea de 5 V în electrolit de 1,75 M NaCl, sunt caracterizate prin ordonare hexagonală a porilor ce formează linii paralele de pori, care la detașare a câteva rânduri de InP/Pt prin clivare pot fi folosite ca lentile plate.
 11. Depunerea în impulsuri de tensiune cu valoare de -12 V liniilor metalice ce constau din dote de Au cu diametrul de 20 nm are loc de-a lungul porilor paraleli cu suprafața, amplasați sub un strat subțire de la suprafață, caracterizat prin conductibilitate mai joasă decât în InP poros și masiv la depunerea electrochimică în impulsuri de tensiune cu valoare de -12 V.
 12. Nanomembranele de Au suspendate ce posedă flexibilitate și conductibilitate electrică sunt obținute în doi pași folosind metode electrochimice. La prima etapă are loc depunerea peliculei subțiri nanogranulate de Au cu grosimea mai mică de 100 nm alcătuită din dote cu diametrul de 20-30 nm pe substrat semiconductor de GaAs. Variația duratei impulsurilor de tensiune catodică în timpul depunerii oferă posibilitatea de a introduce nanopori în pelicula de Au, al cărui diametru este dirijabil prin durata impulsului în intervalul de la zeci la sute de nanometri. A doua etapă tehnologică constă în corodarea anodică în electrolit de 1 M HNO₃ la tensiunea de 3 V a substratului de (100) GaAs ($n=2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) și formarea unui strat poros de GaAs sub membrana de Au.
 13. Nanomembranele de Au pot fi detașate de stratul poros de GaAs, la aplicarea tensiunii de anodizare de 4 V în cazul corodării electrochimice a substraturilor de GaAs cu o concentrație de electroni liberi de $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ în electrolit de 1 M HNO₃.

Aprobarea rezultatelor științifice

Rezultatele de bază ale tezei au fost prezentate și discutate la 7 conferințe internaționale și naționale: The 7th International Colloquium “Physics of Materials” (PM-7), 10 — 11 November 2022, Bucharest, Romania; The International Scientific Conference “Materials and Structures of Modern Electronics” MSME-2022, 12 — 14 October 2022, Minsk, Belarus; The 9th International Conference Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP 2018), Chisinau, Republic of Moldova, September 25-28, 2018; The 9th International Conference on Microelectronics and

Computer Science, Chisinau, Republic of Moldova, October 19-21, **2017**; The 5-th International Conference "Telecommunications, Electronics and Informatics", Chişinău, Republic of Moldova, May 20-23, **2015**; și în *Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților UTM*, ediția anului **2015** și **2010**.

Rezultatele au fost expuse la expozițiile ale saloanelor internaționale de invenții și au fost apreciate cu medalii: În: *EUROINVENT edițiile 2020, 2021 și 2022*, Iași, Romania, **2 Medalii de aur și 1 medalie de bronz**; În: "INVENTICA edițiile 2021 și 2022" Iași, România. **Medalie de aur și argint**; În: The VIth International Fair of Innovation and Creative Education for Youth (ICE-USV), Suceava, ROMANIA, 2022. **Medalie de argint și bronz**; În: *Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Invenției PROINVENT 2021*, ediția a XIX-a, 20-22 octombrie 2021, Cluj-Napoca, România, **Medalie de aur**.

Publicații științifice

Rezultatele principale la tema tezei au fost publicate în 19 lucrări științifice, după cum urmează: 7 articole în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS, trei fiind în calitate de prim autor (5 cu factor de impact în *Coatings*, *Electrochemistry Communications*, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, *Beilstein Journal of Nanotechnology* și *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters (RRL)*); 1 articol în revista națională de categoria B+ (*Journal of Engineering Science*); 7 lucrări prezentate și publicate în culegerile lucrărilor conferințelor internaționale și naționale, inclusiv 2 de singur autor; 4 brevete de invenție înregistrate la AGEPI, Republica Moldova. Lista publicațiilor la tema lucrării este prezentată la sfârșitul tezei și a rezumatului.

Volumul și structura tezei

Teza este alcătuită din introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie (325 titluri) și 5 anexe, expusă pe 177 pagini (114 pagini text compartimentele de bază), 60 figuri, 4 tabele, 5 formule.

Sumarul capitolelor tezei

În **Introducere** sunt descrise succint rezultatele obținute în domeniu la tema tezei fiind analizate atât articole științifice cât și articole de sinteză ce au permis de a depista unele lacune în procesul de nanostructurare electrochimică a compușilor semiconductori.

În **capitolul 1** este efectuată o analiză a literaturii ce include rezultate despre nanostructurarea electrochimică a cristalelor semiconductoare de *n*-InP și *n*-GaAs. Sunt descrise morfologiile și diversitatea de pori ce pot fi obținuți prin anodizare în acești doi compuși semiconductori. Din analiza efectuată este evidențiat un aspect important în motivarea alegerii

studiului comparativ al materialelor n -InP și n -GaAs, care constă în absența porilor orientați după liniile de curent în GaAs, porii având o secțiune transversală triunghiulară. Sunt descrise interfața semiconductor-electrolit, curbele de polarizare și modelul de formare a porilor în materiale semiconductoare. Un studiu minuțios este dedicat influenței tipului electrolitului asupra morfologiei obținute.

În continuare sunt descrise abordările de obținere a rețelelor de nanofire și nanotuburi metalice prin depunerea templată în nanoșabloane. Sunt descrise dezavantajele nanoșabloanelor dielectrice și evidențiate avantajele nanoșabloanelor semiconductoare ce posedă conductibilitate electrică. Din varietatea de tehnologii folosite pentru umplerea șabloanelor, este argumentată aplicarea tehnologiei de formare a rețelelor de nanofire și nanotuburi metalice anume prin depunerea electrochimică în impulsuri.

Un compartiment special este dedicat studiului literaturii și elucidării rezultatelor formării nanofirelor semiconductoare prin corodarea electrochimică a cristalelor semiconductoare masive. Abordarea dată exclude folosirea temperaturilor înalte, precum și a diferitor gaze transportatoare, evitând contaminarea nanofirelor în timpul creșterii, ce ar conduce la înrăutățirea proprietăților. Din studiul efectuat s-a constatat că la moment sunt elaborate astfel de metode, însă ele constau din mai mulți pași tehnologici ce includ corodarea chimică pentru micșorarea diametrului nanofirelor.

La final sunt descrise tehnologiile complexe de obținere a membranelor metalice din Au, care sunt importante pentru dezvoltarea electronicii flexibile. În baza sintezei literaturii de specialitate au fost identificate problemele ce necesită o investigație mai minuțioasă, a fost formulat scopul și stabilite obiectivele lucrării.

În **capitolul 2** sunt descrise tehnicile principale precum corodarea electrochimică și depunerea electrochimică în impulsuri, folosite pentru obținerea straturilor poroase, nanotuburilor și nanofirelor metalice. O atenție sporită este acordată optimizării designului celulei electrochimice. Sunt descrise detaliat materialele folosite în cardul acestei lucrări. Pentru realizarea tezei de asemenea au fost folosite tehnicile așa ca fotolitografia clasică, fotolitografia cu laser, iar transformarea nanofirelor de GaAs sau InP în oxizi a avut loc conform descrierii și instalației prezentate la finele capitolului. În afară de abordări tehnologice, sunt descrise tehnicile SEM, EDX, XRD și fotoluminescența, folosite pentru caracterizarea materialelor elaborate.

În **capitolul 3** sunt prezentate rezultatele corodării electrochimice a cristalelor de n -InP și n -GaAs în electrolit neutru (NaCl). A fost identificată concentrația optimală a electrolitului, tensiunea aplicată pentru păstrarea auto-ordonării porilor în straturile poroase de InP. Implicarea proceselor fotolitografice cu mască în formă de pătrat a dat posibilitate de a controla direcția de

creștere a porilor ce sunt paraleli cu suprafața cristalului de InP datorită caracteristicii porilor orientați după liniile de curent de a nu se intersecta între ei.

Este prezentat un studiu minuțios al corodării electrochimice a substraturilor semiconductoare de *n*-GaAs în electrolit de NaCl în regim potențiosstatic și galvanostatic. A fost stabilită orientarea cristalografică (111)B ca una potrivită pentru obținerea porilor cristalografici, caracteristici pentru GaAs, dar care nu se intersectează la parametri optimizați al procesului de corodare. Studiul prezentat demonstrează posibilitatea de obținere a porilor cu formă diferită de cea triunghiulară, inclusiv circulară, însă studiul efectuat relevă faptul că acești pori sunt pori orientați cristalografic. Se descrie tehnologia elaborată pentru obținerea nanofirelor de GaAs cu pereți netezi, care sunt orientate perpendicular pe suprafața cristalului, prin anodizare într-un singur pas tehnologic. Este demonstrată posibilitatea de obținere a nanofirelor de GaAs perforate și cu diametrul modulat prin optimizarea tensiunii de corodare. În baza unui singur nanofir de GaAs a fost elaborat fotodetector, rezultatele fiind prezentate pentru 3 detectoare cu diametru diferit al nanofirului. Pentru a extinde aria de aplicare a nanofirelor semiconductoare de GaAs, a fost demonstrată transformarea lor în oxid de galiu. Oxidarea selectivă doar a nanofirelor de GaAs cu păstrarea substratului de GaAs este asigurată prin conținutul scăzut de oxigen în fluxul cu amestec de Ar și O₂.

În **capitolul 4** este efectuată optimizarea parametrilor depunerii electrochimice în impulsuri, utilizată pentru obținerea structurilor hibride metal-semiconductor în baza nanoșabloanelor poroase elaborate în capitolul 3. Au fost stabiliți parametrii principali ce influențează depunerea controlată a nanodotelor, nanofirelor sau nanotuburilor metalice. Structurile hibride metal-semiconductor cu auto-ordonare se propune de a folosi ca lentile plate pentru aplicații fotonice. Sunt descrise abordările pentru poziționarea dirijată a nanostructurilor metalice de Au după direcții predefinite de designul stratului poros.

La finele capitolului 4 este descrisă tehnologia de elaborare a nanomebranelor perforate și flexibile de Au cu posibilitatea de transferare pe diferite substraturi. Tehnologia dată constă din doi pași tehnologici, având loc depunerea unui strat subțire de Au pe substrat de GaAs prin depunerea electrochimică în impulsuri la prima etapă, ulterior procesul este urmat de corodarea electrochimică a substratului de GaAs prin stratul depus de Au. Este demonstrat că parametrul duratei impulsului influență puternic porozitatea membranei de Au.

1. OBTINEREA NANOSTRUCTURILOR ÎN BAZA COMPUȘILOR SEMICONDUCTORI DIN GRUPA III-V ȘI TEHNICI DE FORMARE A REȚELELOR DE NANOFIRE ȘI NANOTUBURI METALICE

1.1 Nanostructurarea electrochimică a substraturilor semiconductoare de *n*-InP și *n*-GaAs

1.1.1 Tipul de pori în materiale semiconductoare

În afară de discuțiile în partea introductivă a lucrării referitor la importanța compușilor semiconductori InP și GaAs în electronică și fonică, alegerea acestor doi compuși semiconductori pentru studiu este motivată de morfologii complet diferite care pot fi obținute prin anodizare, în pofida faptului că posedă aceeași structură cristalină, o mică diferență a valorii benzilor interzise, etc. Parametrii de bază a materialelor studiate (InP și GaAs) în cadrul tezei sunt sistematizate în Tabelul 1.1, precum și parametrii materialelor care au fost obținute în urma tratamentului termic al nanofirelor de InP și GaAs.

Tabelul 1.1. Parametrii pentru compușii semiconductori InP și GaAs și oxizii acestora [46,47]

Parametrii	InP	GaAs	In ₂ O ₃	β-Ga ₂ O ₃
Structura cristalină	Blenda de zinc		cubic	monoclinic
Banda interzisă la 300 K (E _g), [eV]	1,34 directă	1,42 directă	3,0	4,85
Mobilitatea electronilor, [cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹]	5400	8500	120	100
Mobilitatea golurilor, [cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹]	200	450	–	–
Constanta dielectrică,	12,5	13,1	4,08	10,2
Afinitatea electronilor, [eV]	4,38	4,07	3,7	4,0
Densitatea, [g·cm ⁻³]	4,81	5,32	7,179	5,95
Parametrii rețelei cristaline, [nm]	a=5,8688	a=5,6534	a=1,018	a=1,2232 b=0,3041 c=0,5801 β=103,73°
Coeficientul de dilatare termică, [K ⁻¹]	4,60×10 ⁻⁶	5,73×10 ⁻⁶	7,26×10 ⁻⁶	1,54×10 ⁻⁶ , 3,37×10 ⁻⁶ , 3,15×10 ⁻⁶ pentru a, b, și c, respectiv
Indicele de refracție	3,1	3,3	2,1	1,86
Conductivitatea termică, [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	68	52	10	8,8
Tipul de pori obținuți prin anodizare	CLO și CO	doar CO	–	–

Din compușii semiconductori III-V, cele mai intens studiate materiale sunt InP, GaAs și GaP, având orientarea cristalografică (100) sau (111) iar nivelul de dopare fiind în limitele 10¹⁶ – 10¹⁸ cm⁻³. Nanostructurarea electrochimică a compușilor semiconductori de regulă este efectuată

pe cristale de n -tip, în care conductibilitatea electrică este efectuată prin electroni, spre deosebire de substraturile de Si, în care a fost raportată formarea porilor atât în cristale de n -tip cât și în p -tip, ultimele fiind nanostructurate cu lumină asistată [9,48].

Până în prezent a fost stabilit că în compușii semiconductori se pot forma prin anodizarea cristalelor semiconductoare trei tipuri de pori: *pori cristalografici* notați în literatura de specialitate prin “*crysto*” sau CO; *pori orientați după liniile de curent* “*curro*” sau CLO; și *pori fractali* după cum este descris mai detaliat în lucrările de sinteză din Ref. [6,11]. În Figura 1.1 sunt prezentate imaginile SEM în secțiune transversală cu porii CO și CLO formați în InP, GaP și GaAs după procesul de corodare electrochimică, din care se observă că porii CO au tendința de a se forma sub un unghi față de suprafața substratului, în timp ce porii CLO se propagă perpendicular pe suprafață.

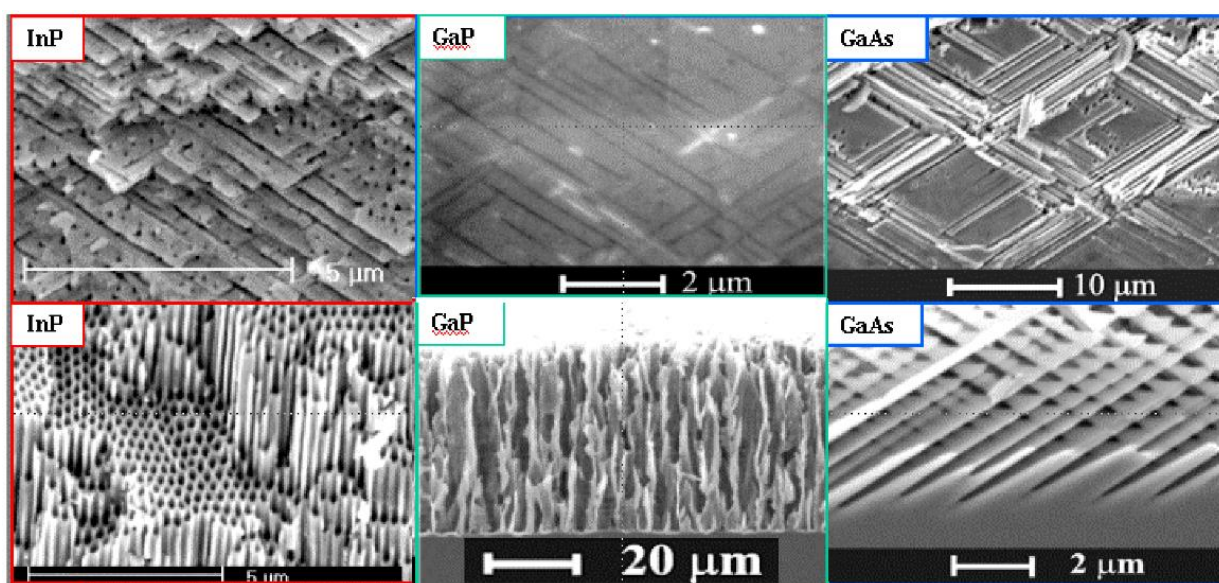


Fig. 1.1. Imagini SEM a straturilor poroase în compușii semiconductori III-V cu formarea porilor cristalografici (rândul de sus) și porii CLO (rândul de jos pentru InP și GaP) [12]

Porii CO și CLO sunt mai intensiv studiați și raportați datorită faptului că ei pot fi controlați prin parametrii corodării electrochimice (tensiunea, densitatea curentului, tipul și concentrația electrolitului, temperatura) dar și orientarea cristalografică a substraturilor în special în GaAs. Un exemplu potrivit este InP, în care la începutul procesului de corodare are loc formarea porilor CO, apoi după o anumită adâncime, când nu este posibilă ramificarea porilor cristalografici are loc creșterea porilor CLO după cum este ilustrat în Figura 1.2a. Ramificarea porilor CO este o caracteristică interesantă ce nu este prezentă în porii CLO, și constă în nuclearea altui por din porul primar având direcție de creștere de-a lungul direcției $\langle 111 \rangle_B$ cu un unghi de 109° . În continuare porii se propagă la adâncimi mari formând un strat auto-organizat, dacă nu sunt introduse schimbări în procesul de anodizare. Micșorarea intenționată a tensiunii de anodizare în timpul

corodării, duce la tranziția de la pori CLO la CO (vezi Figura 1.1b). De menționat că revenirea la valoarea mai ridicată a tensiunii duce la revenirea mecanismului de formare a porilor CLO [12]. Efectuând nanostructurarea cu trecerea forțată și consecutivă de la pori CO la CLO permite de a fabrica structuri cu pori modulați în adâncime [49]. Astfel, tranziția de la un tip de pori la altul poate fi efectuată la o anumită valoare de prag a densității curentului aplicat, pragul fiind dependent în mare măsură concentrația purtătorilor de sarcină în substrat, concentrația și temperatura electrolitului.

În studiile anterioare a fost propusă explicarea formării porilor CLO în compușii semiconductori II-VI având un procentaj al gradului de ionicitate în legăturile chimice cu mult mai mare decât în compușii III-V [50,51].

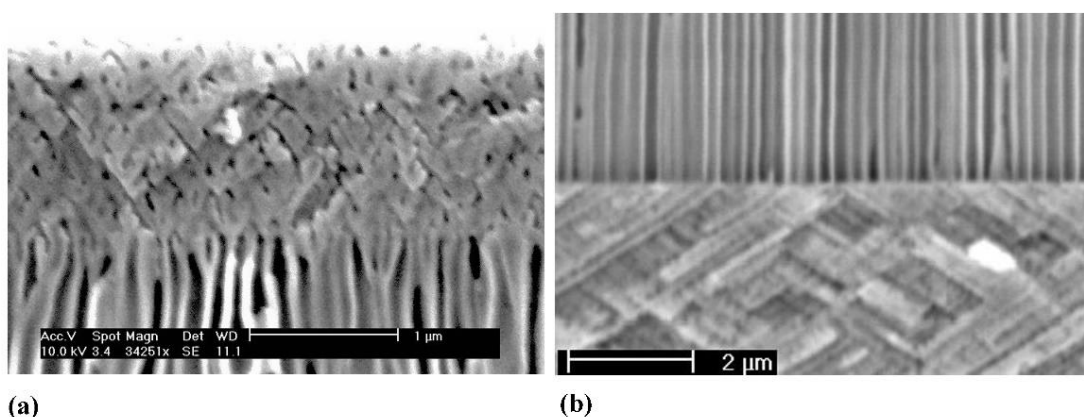


Fig. 1.2. Creșterea porilor în InP prin tranziția de la pori cristalografici la pori orientați de-a lungul liniilor de curent (a). Trecerea de la pori CLO la CO prin micșorarea intenționată a valorii tensiunii de anodizare [12]

Porii fractali nu au găsit o aplicație pronunțată în procesele de nanofabricare din cauză că acest tip de pori sunt formați aleatoriu, având morfologii spectaculoase, însă fiind imposibil de obținut morfologii ce se repetă. Din analiza literaturii de specialitate, se atestă că numai pori CLO pot fi obținuți în compușii semiconductori II-VI (CdSe, ZnSe) [52–55], spre deosebire de compușii III-V în care pori CLO și CO pot fi obținuți, cu excepția GaAs în care nu au fost obținuți pori CLO [6,11,56,57]. O caracteristică interesantă a porilor CO constă în faptul că porii se pot intersecta între ei, fapt demonstrat în cristale de GaAs [58], spre deosebire de porii CLO care trebuie să mențină 2 regiuni de sarcină spațială (W) între 2 pori vecini [6]. Raportarea porilor ce se intersectează în GaAs [58] a permis de a fabrica structuri fotonice tridimensionale [59]. Mai mult decât atât, în cristalele de (100) GaAs au fost raportate morfologii ce constau din pori numiți “tetrahedron-like pores” ce constau din lanțuri de tetraedre, formarea lor fiind puternic influențată de densitatea curentului și concentrația electrolitului [60].

Propagarea porilor CLO are loc în direcția liniilor de curent, fiind întotdeauna perpendiculari pe liniile echipotențiale, un rol important jucând și efectuarea contactului electric în partea de jos a probei care ne asigură ca liniile de curent să fie perpendiculare pe suprafața probei.

1.1.2 Interfața semiconductor-electrolit, curba de polarizare și modelul de formare a porilor în materiale semiconductoare

Sunt cunoscute mai multe tipuri de joncțiuni cum ar fi: interfața dintre doi semiconductori diferiți ce formează heterojoncțiune; interfața metal-semiconductor care în dependență de diferența lucrului de ieșire a electronilor din metal și semiconductor va rezulta în contact Ohmic sau Schottky; și ultima dar nu mai puțin importantă, este interfața semiconductor-electrolit (ISE) (Figura 1.3a).

În continuare se va discuta cazul semiconductorului de *n*-tip scufundat în electrolit, în care are loc trecerea electronilor din semiconductor în electrolit până se stabilește echilibrul $E_F = E_{\text{redox}}$ ce va duce la încovoierea în sus a benzilor de conducție și de valență, conform Figura 1.3b. Ca rezultat, regiunea din semiconductor de lângă ISE, va conține mai puțini electroni decât restul material masiv, formându-se regiune de sarcină spațială (RSS) (marcată SCR în Figura 1.3c). Pentru semiconductor de *n*-tip stratul poate fi: (i) strat de epuizare – alcătuit din ionii dopați; (ii) strat de acumulare – alcătuit din electroni mobili; și (iii) strat de inversie – alcătuit din goluri mobile. Regiunile date fiind similare cu cazul joncțiunii *p-n*, fiind mai detaliat descrise în [61].

Deoarece nanostructurarea electrochimică de regulă se petrece cu aplicarea potențialului din exterior, spre deosebire de corodarea fotoelectrochimică în care purtătorii de sarcină sunt induși sub acțiunea luminii, este important de a se clarifica unde va cădea potențialul aplicat, fie pe semiconductor, pe electrolit sau pe ambele regiuni.

Interfața semiconductor-electrolit anterior a fost descrisă de modelul propus de către Grahame [62]. Ulterior modelul a fost completat cu modele ce iau în considerație ionii rigizi de la interfață (Helmholtz) și modelul Gouy-Chapman cu stratul dublu de difuzie [63–65]. În cazul nostru, pentru electrolit de NaCl, stratul Helmholtz este format din ionii absorbiți la suprafața semiconductorului (OH^-) și ionii de semn opus atrași la suprafață (Na^+), fiind analizat ca o capacitate formată din două placi încărcate de semn opus. Al doilea strat încărcat Gouy-Chapman este mai puțin importantă, căderea de tensiune fiind localizată între RSS și stratul Helmholtz.

În cazul când se aplică potențial în polarizarea ce cauzează trecerea forțată a electronilor din electrolit în semiconductor (golurile se deplasează spre interfață), avem un proces anodic. În general, ce înseamnă gol, lipsa electronului, sau putem zice că legătura chimică este ruptă

reacționând cu moleculele nucleofile (OH^-) din electrolit. Astfel, când toate legăturile atomului vor fi substituie cu legături cu moleculele nucleofile, atomul va putea fi dizolvat chimic în electrolit, ulterior procesul se reia de la început pentru dizolvarea altui strat [61].

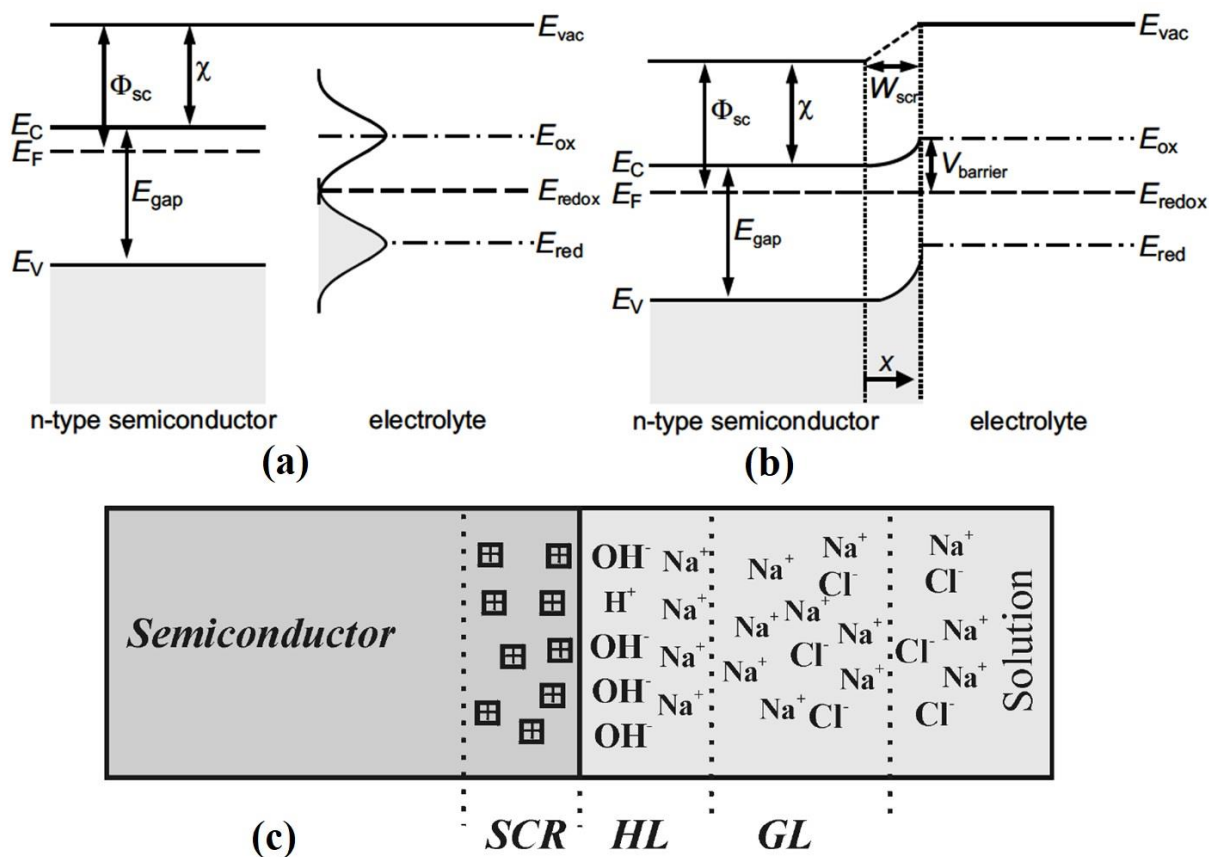


Fig. 1.3. (a) Reprezentarea schematică a diagramei benzilor în semiconductor de n -tip și electrolit. Formarea interfeței semiconductor-electrolit la echilibrul termodinamic (b) și (c) reprezentarea a trei straturi la interfața semiconductor și electrolit de NaCl [61]

De regulă, găurile prin intermediul cărora are loc corodarea electrochimică, sunt generate prin mecanismul de străpungere în avalanșă (MSA) ce presupune depunerea potențialului pozitiv la probă ce are o valoare mai mare decât pragul de formare a porilor (PFP). Ca o altă posibilitate fiind iluminarea cu lumină cu energii mai mare decât banda interzisă a semiconductorului.

Informație mai exactă despre procesele de disoluție a semiconductorului la interacțiunea cu electrolitul poate fi oferită de către curbele de polarizare (I-V) măsurate înaintea procesului de corodare electrochimică. Să examinăm cazul semiconductorului de n -tip fără iluminare cu aplicarea potențialului pozitiv la probă simultan cu înregistrarea curbelor de polarizare (Figura 1.4), ce va cauza migrarea golurilor spre interfața semiconductor-electrolit. Cu începutul aplicării potențialului, curentul este mic, fiindcă golurile reprezintă purtători de sarcină minoritari în semiconductor de n -tip. Cu creșterea în continuare a potențialului aplicat, în dependență de tipul

și concentrația electrolitului, temperatură, nivelul de dopare a semiconductorului, etc., are loc o creștere semnificativă a curentului atingând un maxim.

Este considerat că creșterea curentului este datorată de procesele de străpungere în avalanșă din RSS. La valori destul de mari a câmpului electric, care este localizat în RSS, purtătorii de sarcină liberi din SCR sunt accelerați. Ca urmare, sunt formate perechile electron-gol prin ciocniri ale purtătorilor de sarcină accelerați cu electronii din banda de valență, fiind accelerați de câmpul electric intern și creează condiții pentru crearea de noi perechi electron-gol [61]. De regulă, mecanismul de străpungere în avalanșă are loc de la defectele de pe suprafață, inițiind dizolvarea materialului din jur. Anodizarea induce noi defecte și ca urmare mecanismul de străpungere în avalanșă se petrece la valori mai mici a tensiunii aplicate după cum a fost raportat anterior [66].

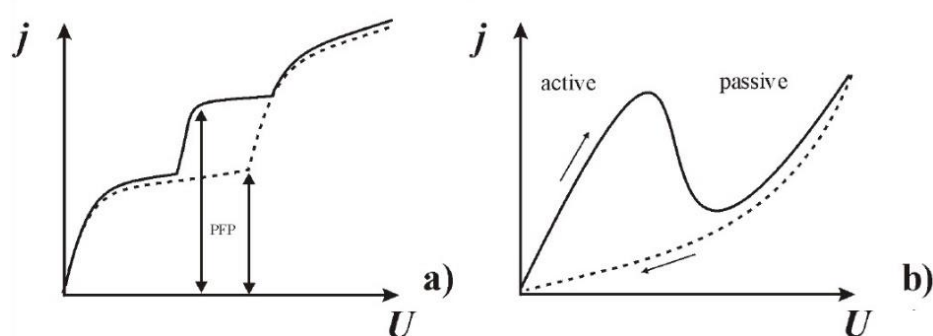


Fig. 1.4. Curba de polarizare măsurată pentru semiconductorii (a) GaAs și (b) InP [61]

Regiunea sarcinilor săracite poate fi calculată folosind relația de mai jos [6].

$$W = \sqrt{\frac{2 \cdot \varphi_0 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_s}{q \cdot N_D^+}} \quad (1.1)$$

unde φ_0 reprezintă potențialul de contact, $\epsilon_0 \epsilon_s$ – constanta dielectrică a materialului, N_D^+ – concentrația donatorilor ionizați în semiconductor.

Reieșind din considerentul că în jurul fiecărui por format, trebuie să fie o regiune de sarcină spațială, lățimea între doi pori va fi egală cu cel puțin două RSS sau $2W$. Astfel, folosind cristale cu concentrația purtătorilor mai înaltă, putem obține straturi poroase cu grosimi a pereților porilor mai mici.

Reacțiile petrecute în procesele de nanostructurare prin metode electrochimice de regulă sunt prin oxidoreducere și formarea RSS este importantă din punct de vedere a pasivării pereților și conservarea loc contra descompunerii chimice. Totuși, trebuie de menționat că la tensiuni destul de ridicate a procesului de anodizare, are loc electropoleirea stratului poros format.

Luând în considerație că Si este mai des studiat în comparație cu semiconductorii din grupa III-V, pe lângă corodarea electrochimică în electrolit în baza de HF care este un oxidant puternic

a permis de a formula modelul exploziilor de curent “current burst model” propus de echipa prof Föll [67], explicând auto-oscilațiile observate în straturile poroase de Si, precum și aplicat explicării formării porilor. Simulările repartizării liniilor echipotențiale în semiconductor Si cu un strat nativ de oxid este prezentat în Figura 1.5a. La început căderea de tensiune are loc pe stratul de oxid. Între timp are loc dizolvarea chimică. În momentul când grosimea oxidului este destul de mic, are loc străpungerea oxidului cu reorientarea planurilor echipotențiale și respectiv a liniilor de curent (vezi Figura 1.5b). Anume posibilitatea de a reorienta liniile de curent va fi folosită în teză pentru a forma o auto-aranjare spectaculoasă a porilor, discutată în Capitolul 3.

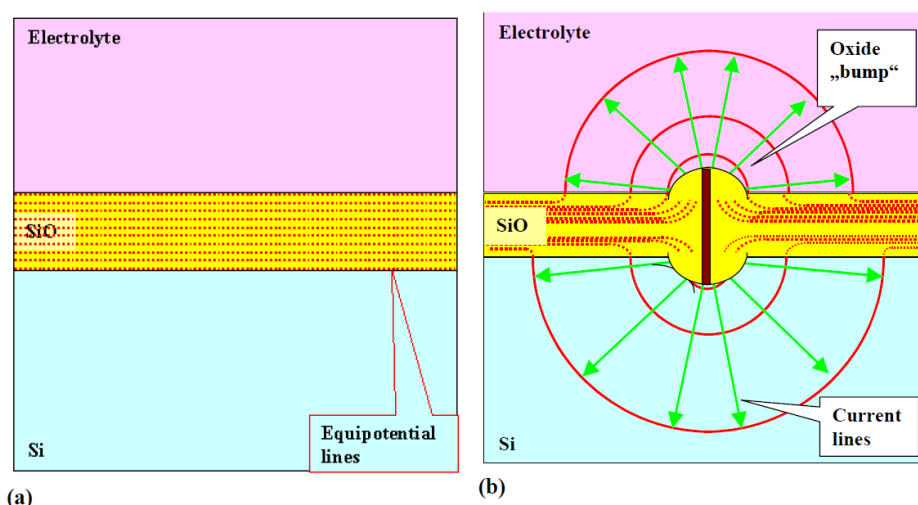


Fig. 1.5. Reprezentarea schematică a repartizării liniilor echipotențiale pentru substrat semiconductor acoperit cu un strat subțire de oxid (a) și la străpungerea stratului de oxid cu reorientarea liniilor de curent în (b) [12]

1.1.3 Impactul electrolitului asupra morfologiei și compoziției chimice ale straturilor poroase

Elaborarea de noi structuri semiconductoare cu morfologii ce nu au fost raportate anterior și ar putea aduce schimbări și îmbunătățiri în proprietățile lor, impune comunitatea științifică să caute soluții eficiente ce constau în elaborarea de tehnologii noi, sau cel puțin optimizarea parametrilor procesului electrochimic. Un impact semnificativ asupra morfologiei în rezultatul corodării electrochimice, în afară de tensiunea aplicată, îl are natura electrolitului. Diferiți electroliți au fost folosiți pentru nanostructurarea electrochimică a compușilor semiconductori (spre exemplu, HF, HBr, H₂SO₄, HCl, ș.a.) [6,11].

Electrolitul în baza HF, este pe larg folosit nu numai în nanostructurarea electrochimică a Si, dar și a compușilor semiconductori InP și GaAs. Trebuie de menționat că spre deosebire de materialul ce constă doar din atomii unui singur element (Si), în cazul compușilor semiconductori

situația devine mult mai complicată, întrucât alegerea electrolitului nepotrivit, sau a concentrației, poate duce la formarea unui strat nanostructurat dar cu o deviere substanțială de la stoichiometrie.

Recent, a fost raportat un studiu de corodare electrochimică în impulsuri comparativ ale cristalelor de (100) GaAs de *n*-tip și *p*-tip cu concentrația purtătorilor de sarcină $(1-7) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ la diferite durate de anodizare (20 – 60 min) în electrolit ce conține HF:HCl:C₂H₅OH:H₂O₂:H₂O [68]. Autorii au aplicat impulsuri cu durate de 20 ms având amplitudinea de 1,5 V fiind suficientă pentru introducerea porozității în cristale cu așa nivel de dopare înalt. Morfologia raportată pe ambele tipuri este complet diferită fiind în formă de canale orizontale pe suprafață pentru *p*-tip și formarea straturilor poroase în formă de nanofire în cazul cristalelor de *n*-tip. Un studiu mai profund cu ajutorul tehnicilor XPS și Raman au arătat că electrolitul implicat în nanostructurarea electrochimică duce la formarea structurilor poroase ce sunt formate preponderent din arsenolit (As₂O₃) pentru cristalele de *p*-tip și îmbogățite cu Ga₂O₃ folosind substraturi de *n*-tip [68].

Nadaff în studiul său a demonstrat o îmbunătățire a proprietăților structurale și optice a substraturilor de *p*-tip (100) GaAs anodizate în electrolit ce conține HF, demonstrând o mărire de 40 ori în magnitudine a benzii de fotoluminescență verde măsurată la temperatura camerei, în comparație cu straturile poroase obținute în electrolit ce nu conține HF [69]. Caracterizarea prin XRD, XPS și împrăștierea micro-Raman a arătat de asemenea că straturile poroase obținute în electrolit ce conține HF sunt îmbogățite cu As₂O₃. Pe de altă parte, nanostructurarea cristalelor de *n*-tip (100) GaAs în electrolitul în bază de HF a demonstrat apariția a două picuri în spectrul de FL la temperatura camerei și anume: banda de fotoluminescență albastră-verde ce poate fi atribuită la diferite grade de cuantificare dimensională în nanocristalitele de GaAs, iar banda de fotoluminescență verde-galbenă este legată și puternic influențată de prezența As₂O₃ și Ga₂O₃ în straturile poroase obținute la diferite durate de anodizare [70]. Obținerea de As₂O₃ în straturile nanostructurate de *n*-GaAs în electrolit în baza de HCl care au demonstrat o deplasare spre albastru a benzilor de fotoluminescență la 540 nm a fost raportată de către Li și Bohn [71]. Formarea straturilor poroase de GaAs concomitent cu microcristalite de As₂O₃ a fost raportată și de alte grupuri de cercetare [72,73]. A fost stabilită legitatea de formare a oxidului în rezultatul corodării electrochimice a cristalelor de *p*-tip GaAs în electrolit de HF. Astfel, la densități mari de anodizare are loc formarea oxidului de arsen, iar la timp îndelungat a corodării electrochimice se obține straturi poroase cu conținut mărit de oxid de galiu [74].

Morfologia și proprietățile optice ale straturilor poroase poate fi puternic influențată și prin implantarea cu ioni de Fe cu energia de 2 MeV a substraturilor de *n*-GaAs [75]. Ținând cont de faptul că implantarea cu ioni introduce schimbări în rezistența electrică a substraturilor semiconductoare din cauza creării defectelor în rețeaua cristalină, supunerea substraturilor iradiat

la corodarea electrochimică, care este sensibilă la conductibilitatea electrică, va avea ca efect atacarea diferită a suprafețelor iradiate și celor neiradiate. În afară de formarea morfologiei diferite, are loc o îmbogățire a straturilor poroase cu As_2O_3 pentru cristalele iradiate și cu Ga_2O_3 pentru cele neiradiate. Formarea microcristalitelor de oxid ca rezultat al corodării electrochimice, poate găsi aplicații în tratamentul celulelor de cancer, datorită efectelor citotoxice ale As_2O_3 [76,77], precum și aplicabilitatea Ga_2O_3 în senzori chimici [78] și fotodetectori UV [79].

Totuși, electrolitul HF este periculos pentru țesutul uman deoarece este foarte toxic, iritant și coroziv, efectele fiind vizibile nu imediat la expunere. La moment, multe laboratoare de cercetare au implementat reguli stricte referitor la protocolul de depozitare și lucrul cu acest acid. Mai mult decât aceasta, în unele laboratoare este strict interzisă lucrul cu HF.

Un alt electrolit des întrebuințat pentru nanostructurarea electrochimică a cristalelor de *n*-GaAs este acidul clorhidric (HCl), fiind raportate morfologii ce constau din pori cristalografici, ce posedă formă triunghiulară, discutați mai detaliat în Capitolul 1.1.1. Un studiu mai complex, cu scopul de a obține pori CLO a fost efectuat în diferiți electrolizi în bază de HCl, HF, H_2SO_4 cu adaos de Dimetilformamidă (DMF) timp de 10 min. Cele mai potrivite rezultate fiind obținute în acid sulfuric (vezi Figura 1.6), fiind evidențiată impactul densității de curent asupra morfologiei obținute [80].

În pofida faptului că morfologia dată nu este trivială pentru GaAs, porii dați nu pot fi numiți CLO, deși porii prezintă formă circulară. În realitate, este greu de numit așa morfologii ca porii, mai degrabă fiind observată o structură asemănătoare unei burete. Mai mult decât atât, autorii nu au investigat formarea stratului poros în adâncime, fiind utilă prezentarea imaginilor în secțiune transversală și un studiu la durate de anodizare mai îndelungate.

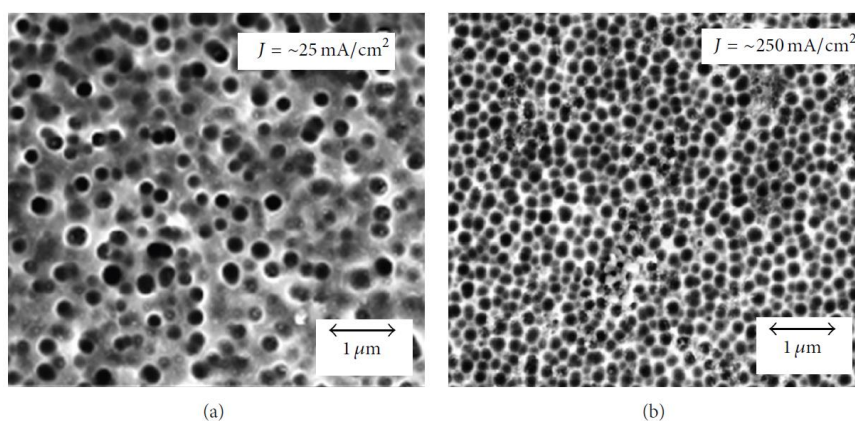


Fig. 1.6. Imagini SEM a straturilor nanostructurate de GaAs anodizate în electrolit de H_2SO_4 :DMF cu raportul de 1:3 la densitatea de curent 25 mA cm^{-3} (a) și 250 mA cm^{-3} (b)

[80]

Deși în cristalele de InP supuse anodizării au fost raportați pori CO și CLO, un interes major persistă în identificarea unor legități de creștere a porilor în diferiți electroliți, dar și mai important de a identifica posibilități de nanostructurare în electroliți neutri. Influența diferitor electroliți în baza HCl, HF, HBr, HNO₃ asupra morfologiei cu optimizarea concentrației electrolitului, tensiunii de anodizare sau a densității de curent aplicat a fost efectuat în lucrarea [81].

Formarea straturilor poroase de InP în electrolit de KOH a fost raportat de grupul prof Lynch [82], efectuând un studiu exhaustiv la diferite temperaturi (10 °C până la 50 °C) și concentrații ale electrolitului de la 2,5 până la 17 mol·dm⁻³ [83]. Ulterior au fost raportate o serie de lucrări dedicate mecanismului de formare a porilor în electrolit neutru și influenței parametrilor electrochimici asupra morfologiei [84–87].

Conform rezultatelor experimentale se consideră că formarea porilor CO este datorată dizolvării controlate având diferite viteze de corodare la diferite fațete. Conform Figurii 1.7a, mecanismul de formare a porilor în InP luând în considerație mecanismul de străpungere în avalanșă examinat mai sus pentru Si, fiind necesară formarea golurilor pentru semiconductor de *n*-tip. Buckley și colegii [85], au explicat modelul prin trei pași, în care formarea golurilor are loc la capătul porului la prima etapă sub acțiunea câmpului electric înalt și o rază a curburii mici (săgeata 1 de culoare albastră în Figura 1.7a). Se presupune că în următorul pas are loc difuzia golurilor spre suprafață, indicată cu săgeata 2 de culoare roșie, în caz contrar corodarea electrochimică avea să fie limitată doar pe o porțiune foarte mică la vârful porului. În pasul 3 are loc petrecerea reacțiilor electrochimice (săgețile verzi în Figura 1.7a), în care are loc oxidarea locală a InP și formarea speciilor ce sunt supuse descompunerii în electrolit [85]. Importanța alegerii electrolitului potrivit a fost discutată mai sus și de regulă sunt folosite ridicarea curbelor de polarizare care vor furniza informații despre procesele ce au loc la interfața semiconductor-electrolit.

La densități a curentului destul de mici, procesul se petrece destul de lent și permite găurilor să difundeze către locurile de reacție preferate din punct de vedere cristalografic. Ca urmare, corodarea se va petrece de-a lungul fațetei {111}A al cristalului, ce posedă viteza de dizolvare mai lentă, formând o figură piramidală cu un vârf egal cu vârful porilor (vezi Figura 1.7b). Creșterea porilor CO cel mai bine se observă dacă examinăm în secțiune transversală un domeniu poros format (Figura 1.7c), de regulă fiind obținuți la durate scurte de corodare sau nivele de dopare de ordinul $n \sim 10^{17}$ cm⁻³. Formarea domeniului poros are loc de la primul nucleu de la suprafață și crește în formă triunghiulară de-a lungul direcției <111> cu ramificări între porii principali. Astfel, dacă considerăm că porii inițiați de primul nucleu de la suprafață se propaga de-a lungul tuturor celor

opt direcții $\langle 111 \rangle$ observăm formarea unui domeniu ce reprezintă jumătate de cub. Luând în considerație că planurile cu cea mai mare rată de corodare sunt $\{111\}_B$, direcțiile se reduc de la opt la patru $\langle 111 \rangle_A$. După o anumită durată de anodizare, acești patru pori primari formează vârfurile unui tetraedru cu o ramificare ulterioară creând pori secundari, astfel evoluționând în timp prin crearea porilor terțiari și cuaternari care umplu volumul tetraedrului conform Figurii 1.7d [87].

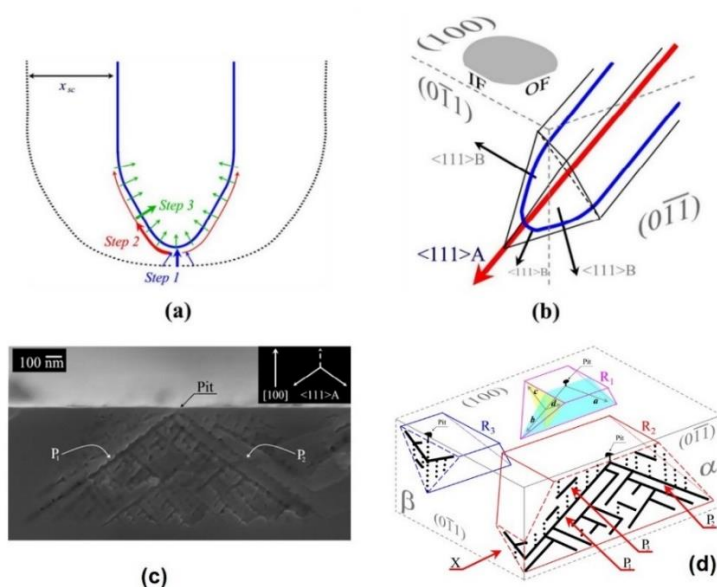


Fig. 1.7. Reprezentarea schematică a vârfului unui por conform modelului de formare a porilor în trei pași în electrolit neutru (a) și orientarea porilor de-a lungul direcției $\langle 111 \rangle_A$ folosind cristale de (100) GaAs [85]. (c) Demonstrarea experimentală a formării porilor CO în GaAs conform mecanismului propus schematic în (d) care reprezintă și secțiunile transversale pe diferite plane [87]

1.2 Formarea templată a rețelelor de nanofire și nanotuburi metalice. Avantajele depunerii electrochimice în impulsuri

În ultimul deceniu, obținerea nanomaterialelor funcționale a devenit un subiect de interes major datorită ariei lor extinse de aplicare în special în electronică, optoelectronică, fonică, celule fotovoltaice, fotocataliză, conversia și stocarea energiei [88,89]. Diferite abordări au fost elaborate pentru a obține structurile metalice ce posedă formă de nanofire și nanotuburi dar de o importanță majoră este și aranjarea nanoparticulelor [90–96]. Forma și dimensiunile nanostructurilor metalice de regulă sunt determinate de șablonul în care are loc depunerea metalului, metoda templată fiind cea mai răspândită [97–99]. Ca șabloane de regulă sunt folosite membrane cu canale induse obținute prin bombardarea cu ioni accelerați în bază de materiale anorganice și polimeri organici [100,101], sau șabloane de oxid de alumina anodizat (AAO) fabricate prin corodarea

electrochimică a foliilor de aluminiu [98,99,102–104], ultimele fiind caracterizate de o ordonare înaltă și împachetare hexagonală perfectă a porilor. Ordonarea porilor este asigurată de anodizarea în doi pași, în prima etapă fiind introduși porii în folia de aluminiu la o distanță de zece micrometri fiind atinsă auto-ordonarea în adâncime, ulterior acest strat produs este înlăturat cu ușurință în soluție de NaOH, fiind lăsate urme concave în folia de Al de la porii dizolvați. Etapa a doua de anodizare se pornește de la nucleele ordonate formate în prima etapă, având loc creșterea ulterioară a porilor cu o ordonare înaltă [105]. Diferite abordări pot fi utilizate pentru umplerea porilor formând nanofire cu diametre definite de diametrul porilor după cum este prezentat în Figura 1.8.

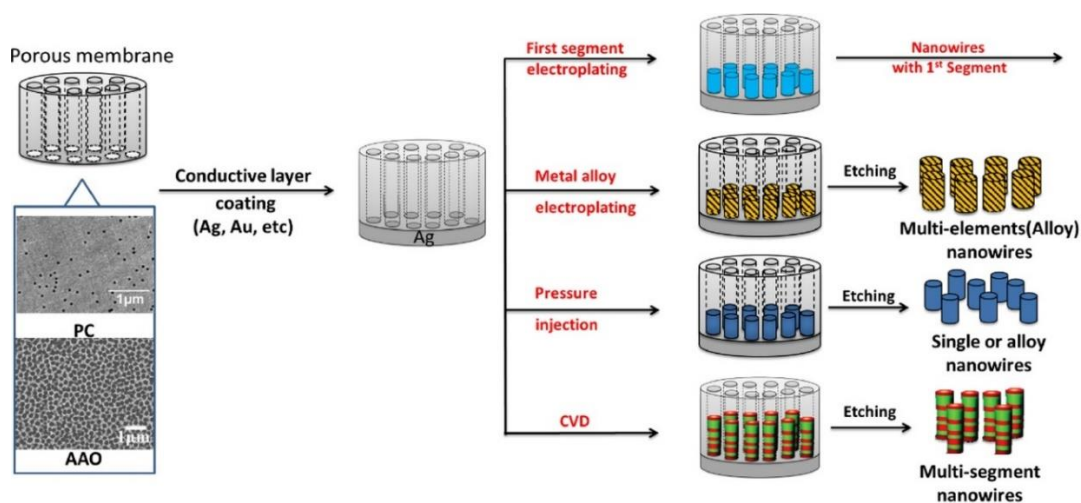


Fig. 1.8. Reprezentarea schematică a formării nanofirelor prin depunerea templată [106]

Mai accesibilă și des utilizată fiind depunerea electrochimică ce oferă un control al depunerii prin ajustarea parametrilor electrodepunerii [97]. Șabloanele de AAO prezintă un interes sporit datorită aranjării periodice a porilor ce rezultă în obținerea nanostructuri metalice ordonate periodic, fiind vital pentru unele aplicații. Mecanismul de formare a AAO fiind studiat mai bine de 20 de ani a permis de a optimiza procesul tehnologic, fiind unul destul de simplu, mai mult decât atât, membrane poroase de AAO fiind deja comercial accesibile pe piața internațională. Însă, lipsa conductibilității electrice a șabloanelor AAO reprezintă un dezavantaj esențial în procesele de nanofabricare. Din aceste considerente, de regulă sunt obținute nanofire cu depunerea preventivă a unui contact metalic pe partea inferioară a AAO. În dependență de electrolitul folosit, se pot depune nanofire de un singur component sau aliaje. Pereții dielectrici favorizează creșterea de la contactul metalic de jos spre suprafața AAO, iar schimbarea electrolitului sau a potențialului de depunere permite de a forma nanofire multisegmentate (vezi Figura 1.8).

Odată ce șabloanele AAO sunt umplute cu nanofire din materialul depus, șablonul este supus dizolvării selective pentru eliberarea nanofirelor în electrolit și astfel fiind necesară

implicarea tehnicilor costisitoare pentru transferarea și poziționarea pe anumite suporturi. O altă etapă și mai complicată constă în elaborarea contactelor la nanofire.

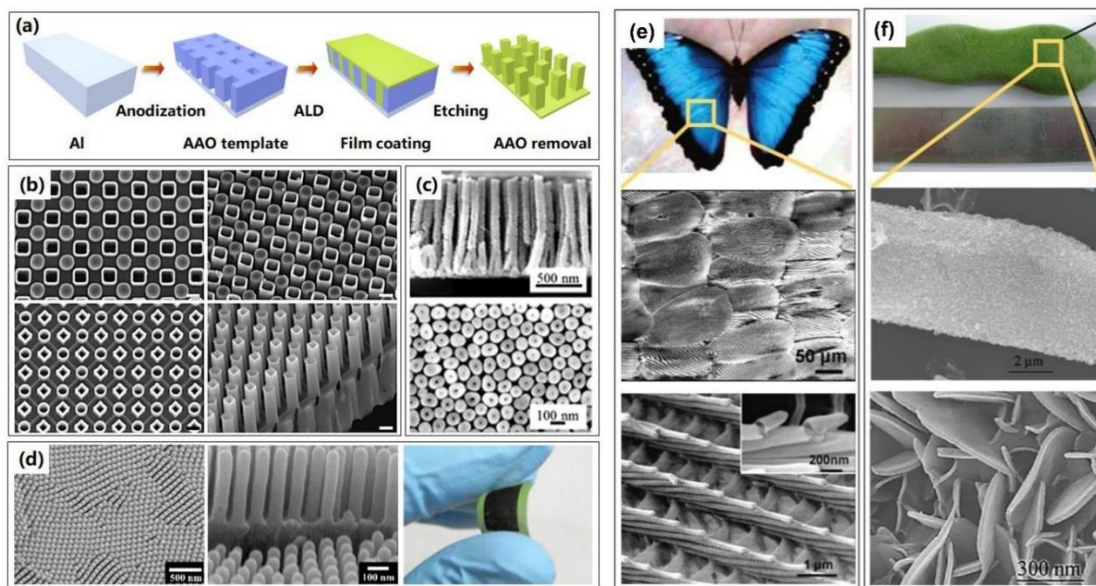


Fig. 1.9. Reprezentarea schematică a obținerii șabloanelor AAO, umplerii prin ALD urmată de descompunerea șablonului. (b-d) Imagini SEM ale nanotuburilor și nanofirelor depuse prin ALD în AAO. Imagini foto ale șabloanelor biologice: aripă de fluture (e) și (f) – șabloane vegetale) și imagini SEM ale structurilor tridimensionale obținute după depunerea ALD [107]

O atenție merită de atras asupra procedurii de obținere a nanotuburilor în șabloane de oxid de aluminiu anodizate, fiind necesară o funcționalizare suplimentară și activare a suprafeței interioare a șabloanelor AAO înainte de depunerea metalelor în cazul depunerii electrochimice, fiind neevitată contaminarea nanotuburilor depuse, sau aplicarea tehnicii depunerii straturilor atomare (ALD) fiind posibilă depunerea indiferent de conductibilitatea electrică a șablonului după cum este prezentat în Figura 1.9a-c. Tehnica depunerii straturilor atomare lărgeste considerabil varietatea de șabloane ce pot fi folosite, dintre care fac parte: șabloane rigide (fibre de celuloză, nanotuburi de carbon, particule de silica); șabloane moi (din polimeri formate prin FL, litografie electronică, auto-asamblare), șabloane biologice în bază de aripi de fluture, ochi de muscă, fibre de bumbac, câteva exemple fiind prezentate în Figura 1.9e,f conform Ref. [107].

Dezavantajul major al șabloanelor enumerate mai sus constă în lipsa conductibilității electrice, care poate fi depășit în șabloanele poroase semiconductoare. Anterior a fost raportată elaborarea șabloanelor poroase în baza compușilor semiconductori în bază de Si, InP, GaP, CdSe, ZnSe obținute prin anodizare în electroliți acizi [6,11], inclusiv și cu formă specifică a porilor în cristale de GaP [108,109]. Depunerea electrochimică reprezintă o metodă eficientă și simplă pentru

umplerea șabloanelor semiconductoare, dar atingerea unei depuneri uniforme de-a lungul pereților rămâne o provocare, având loc o depunere pronunțată a metalului pe suprafața șabloanelor.

Depunerea electrochimică în impulsuri (DEI) ar putea soluționa problema depunerii uniforme în interiorul porilor [110]. Pena și Roy în studiul său comparativ al depunerii electrochimice cu curent continuu și în impulsuri a Cu pe substraturi planare, au demonstrat că dimensiunile granulelor pot fi reduse în regimul de depunere în impulsuri, fiind posibilă nucleerea granulelor noi cu dimensiuni mai mici, și cu o uniformitate mai înaltă a stratului depus [37]. Mai mult decât atât, rezistivitatea electrică a straturilor depuse prin impulsuri s-a dovedit a fi mai mică în comparație cu cele depuse la curent continuu, demonstrând și proprietăți mecanice superioare. Boukhouiete și Creus de asemenea au raportat o îmbunătățire a morfologiei și proprietăților electrice ale straturilor depuse de Ni în regim de impulsuri comparativ cu depunerea continuă și o reducere a contaminării cu impurități și a ratei mai mici de gaze ocluse datorită pauzei îndelungate între impulsuri [38]. Avantajele DEI a fost discutată și în cazul depunerii straturilor de Ni modificate cu conținut de oxid de grafen, oferind posibilitate de control al mai multor parametri ai impulsului, asigurând o distribuție mai uniformă a particulelor în timpul procesului de depunere [111]. Reieșind din aceste considerente se poate de afirmat că depunerea electrochimică în impulsuri este o abordare potrivită mai ales pentru șabloanele semiconductoare cu diametre mai mici de 100 nm, în care pereții scheletului poros dispun de conductivitate electrică.

1.3 Obținerea rețelelor de nanofire semiconductoare prin corodarea cristalelor semiconductoare masive

În ultimul deceniu o atenție sporită a fost acordată obținerii și studiului rețelelor de nanofire semiconductoare, nanotuburi precum și structurile miez-înveliș în bază de InP [112–116], GaAs [117–119], GaN [120–127] și ZnO [128–130] care au demonstrat aplicabilitate în calitate de LED-uri [122–124,127], celule solare [113,114,119,131], lasere [118], senzori în regiunea UV și THz al spectrului electromagnetic [116,126,129,130] și alte aplicații electronice și fotonice [117,120,128].

Nanofirele cu dimensiuni dirijate ale diametrului și lungimii pot fi obținute prin tehnologiile de fabricare clasificate în „sus-în-jos” sau „jos-în-sus”. Deseori abordarea de „sus-în-jos” constă în dizolvarea materialului masiv folosind o combinație de proceduri ca fotolitografia, depunerea dotelor metalice ce servesc ca catalizator urmată de corodarea chimică (MacEtch) [132–136] sau fără utilizarea metalului catalitic [137–139]. Nanocoloane ordonate de GaAs cu diametrul de 500-1000 nm au fost raportate folosind abordarea MacEtch aplicată pe plachete de GaAs cu orientarea cristalografică (100) și concentrația purtătorilor de sarcină de $1-4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [140]. Prin

procese fotolitografice cu șablon pe suprafața plachetei a fost depusă masca de Au cu diametrul orificiilor de 500 nm. Menirea stratului de Au este de a servi ca catalizator în procesul de corodarea chimică. MacEtch a fost pentru prima dată aplicată pe Si și raportată de către Li și Bohn [141], prin corodare în soluție de HF și H₂O₂ folosind Au, Pt sau aliaj de Au/Pd ca catalizator generând goluri libere, de către agentul oxidant, ce difuzează din metal în semiconductor. Ulterior are loc oxidarea semiconductorului și descompunerea oxidului în medii acide, rezultând în corodarea verticală după cum este prezentat în Figura 1.10a,b [140].

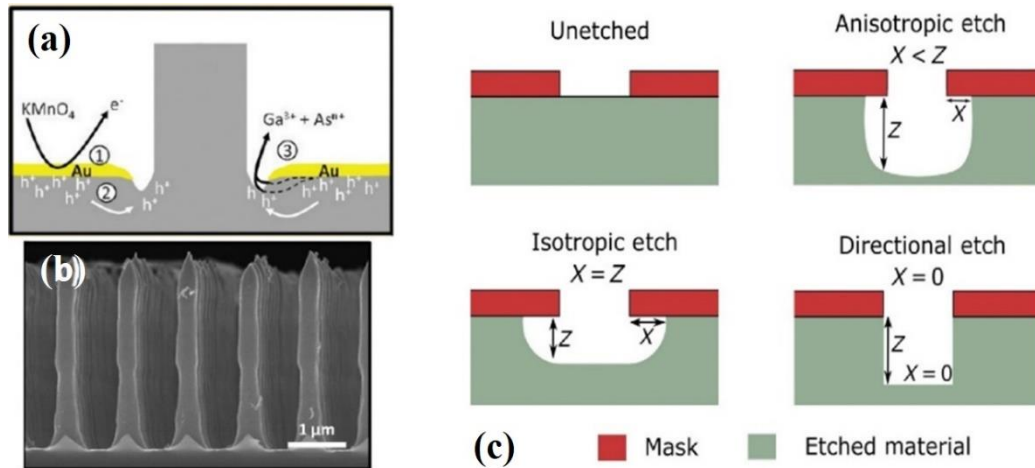


Fig. 1.10. (a) Reprezentarea schematică a mecanismului de formare a nanofirelor prin tehnologia MacEtch și (b) imaginea SEM a rețelelor de nanofire de GaAs [140]. (c) Reprezentarea schematică a corodării izotrope față de corodarea anizotropă [142]

O optimizare importantă constă în identificarea condițiilor optime ce va asigura o rată de corodare foarte mare în regiunile cu metal față de cele fără metal pentru a asigura o corodare anizotropă care nu este dependentă de orientarea cristalografică (Figura 1.10c). Corodarea direcționată în adâncime depinde foarte mult de potențialele de reducere ale metalelor nobile folosite ca catalizatori [142,143]. Spre deosebire de MacEtch a Si cu H₂O₂ ca agent de oxidare, GaAs sa dovedit a fi corodat în H₂O₂ indiferent de suprafața acoperită sau nu cu metal catalizator [144].

Asoh și colegii [145], a propus un proces combinat ce include corodarea electrochimică în electrolit de HCl prin ferestre de fotorezist deschise pe suprafață cu scopul de a introduce pori în cristalele de (111) GaAs, urmat de corodarea chimică anizotropă menită de a lărgi diametrul porilor. Ca rezultat, au fost obținute coloane triunghiulare de GaAs cu diametrul de 200 nm, fiind ajustat prin durata corodării chimice anizotrope, atingând lungime de 45 μm cu o ordonare pe suprafață destul de înaltă. Introducerea în procesul tehnologic a unui proces suplimentar și anume oxidarea anodică izotropă a permis de a obține nanostructuri cu morfologii cu formă dirijată și

anume: rețele de coloane cu formă triunghiulară; rețele de coloane cu forma de prismă; șabloane de pori cu formă rotundă; și șabloane poroase cu vârfuri de ac [146]. Cu toate acestea, procesul tehnologic fiind destul de complex și cu implicarea proceselor fotolitografice.

Pentru a obține ordonări a nanostructurilor deseori procesele fotolitografice sunt efectuate cu ajutorul litografiei cu flux de electroni, oferind o rezoluție ce nu poate fi obținută prin fotolitografia tradițională, însă are o viteză de procesare mult mai lentă, costuri ridicate și arii limitate după cum mai detaliat este descris în Capitolul 2.6 [147–149].

În comparație cu procesul de „sus-în-jos”, abordarea de „jos-în-sus” constă în creșterea atom după atom a nanostructurilor pe substrat prin metoda vapor-lichid-solid [3,150]. A fost raportat că forma și diametrul de 10 nm pot fi controlate prin descompunerea termică a nanofirelor de GaAs în procesul de creștere [151]. Analiza literaturii de specialitate ne relevă faptul că obținerea nanofirelor are loc prin evaporarea fizică sau tratament în plasmă cu utilizarea metalelor catalitice [152], cu ajutorul echipamentului și materialelor ce au cost ridicat.

Metodele electrochimice permit de a obține rețele de nanofire cu cost redus și cu o rată de corodare mult mai mare. Printre primele lucrări ce raportează posibilitățile de obținere a nanofirelor prin metode electrochimice, o atenție sporită trebuie de atras formării nanofirelor de Si în electrolit de HF fără iluminare [153]. Autorii, luând în considerație faptul că diametrul porilor depinde de mărimea tensiunii aplicate, au identificat condițiile optime pentru suprapunerea porilor după cum este prezentat în Figura 1.11a,b. Ca rezultat a fost posibilă fabricarea a peste 4 miliarde de nanofire de Si cu lungime de 100 μm pe o suprafață anodizată de 15 cm^2 timp de 30 min într-un singur pas tehnologic (Figura 1.11c). Ulterior un studiu mult mai complex din punct de vedere a investigației concentrației și temperaturii electrolitului, densității de curent aplicat asupra procesului electrochimic de formare a firelor de Si în electrolit de HF prin intermediul macroporilor a fost efectuat de către Jang și colegii [154]. Autorii în studiul lor au raportat impactul materialului contactului din spate a probei (Pt, Al, Ti/Au sau Ag) asupra morfologiei și vitezei de formare a firelor de Si, atingând valori de 0,58 $\mu\text{m min}^{-1}$ pentru Pt și cea mai mică rată de corodare fiind obținută pentru contactul din Ag (0,38 $\mu\text{m min}^{-1}$). Mărirea temperaturii și concentrației electrolitului duce la sporirea vitezei de corodare până la 0,85 $\mu\text{m min}^{-1}$ dar și la o limitare a lungimii nanofirelor din cauza scăderii stabilității mecanice a acestora [154]. Obținerea nanofirelor de Si, de asemenea, a fost raportată folosind cristale de *p*-Si cu conductibilitate electrică mai mică (30 – 50 Ohm cm) supuse corodării electrochimice în electrolit de HF, procesul fiind urmat de o post-corodare în KOH sau TMAH (hidroxid de tetrametilamoniu) [155]. Nanofirele cu diametrul de 200 nm fiind dezordonate pe suprafață sunt caracterizate cu un raport de aspect în jur de 500.

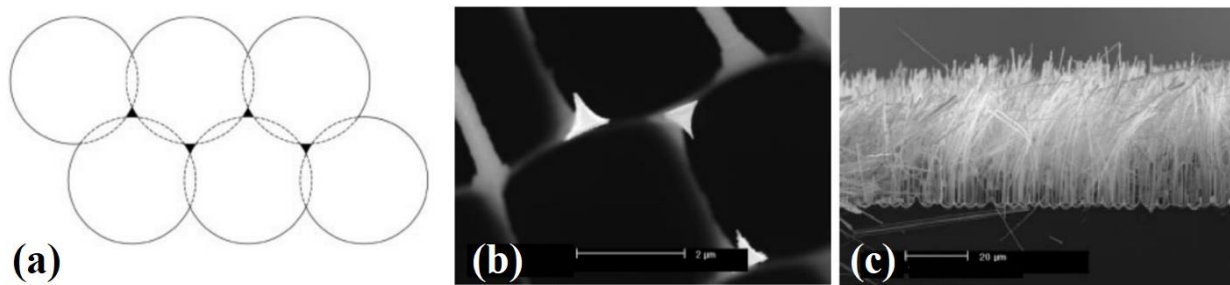


Fig. 1.11. (a) Împachetarea hexagonală a porilor în Si cu suprapunerea lor la tensiuni ridicate. Triunghiurile negre reprezentând spațiile scheletului poros transformate în nanofire. (b) Imaginea SEM cu demonstrarea experimentală a reprezentării din (a). Imaginea SEM a nanofirelor de Si cu diametrul de 30 nm produse prin anodizarea electrochimică a substratelor de Si [153]

Formarea nanofirelor prin anodizarea cristalelor masive dar în electrolit de HCl a fost demonstrată de către Fang și colegii [156] și în cazul substraturilor de *n*-Ge, având bandă interzisă mai îngustă decât a Si. Mecanismul de formare a nanofirelor prin corodare electrochimică nu diferă mult de cazul Si, fiind petrecuți următorii pași: inițierea porilor cu o densitate mare pe suprafață; creșterea stabilă a porilor la densități critice a curentului sau valori optime ale tensiunii apropiate regimului de electropoleire; dizolvarea pereților porilor rămânând unele porțiuni ale scheletului poros în formă de fire. Reducerea diametrului nanofirelor de Ge sub 100 nm a fost posibilă prin combinarea a două metode și anume corodarea electrochimică și corodarea chimică asistată de metal [157].

Compușii semiconductori oferă proprietăți mult mai avansate în comparație cu Si și Ge. Astfel obținerea nanofirelor de GaAs și InP prin metode cost-eficiente este o provocare pentru cercetători. Li și colegii în lucrarea sa [158], au raportat obținerea nanofirelor de GaAs prin anodizarea substraturilor de *n*-GaAs cu orientarea cristalografică (100) în amestec de electrolit de KOH și clorură de cetil tetrametil amoniu. Mecanismul de corodare electrochimică a fost analizat prin curba de polarizare prezentată în Figura 1.12a care este împărțită în trei regiuni fiind responsabile de formarea porilor și nanofirelor, urmată de regiunea tensiunilor 4,5-6,5 V în care are loc texturarea suprafeței materialului și la tensiuni destul de ridicate are loc poleirea electrochimică a suprafeței. Regiunea de interes fiind în intervalul de la 3 V până la 4,5 V fiind raportate formarea nanofirelor de GaAs ce sunt orientate sub unghi față de suprafața substratului (vezi Figura 1.12b) [158]. Pentru a explica mecanismul de formare a nanofirelor autorii au luat în considerație faptul că pereții între doi pori vecini este alcătuit din două regiuni ale sarcinii spațiale sărăcite conform Ref. [159] și schematic reprezentat în Figura 1.12c. Oricum, formarea nanofirelor a fost observată doar în unele regiuni de pe suprafață.

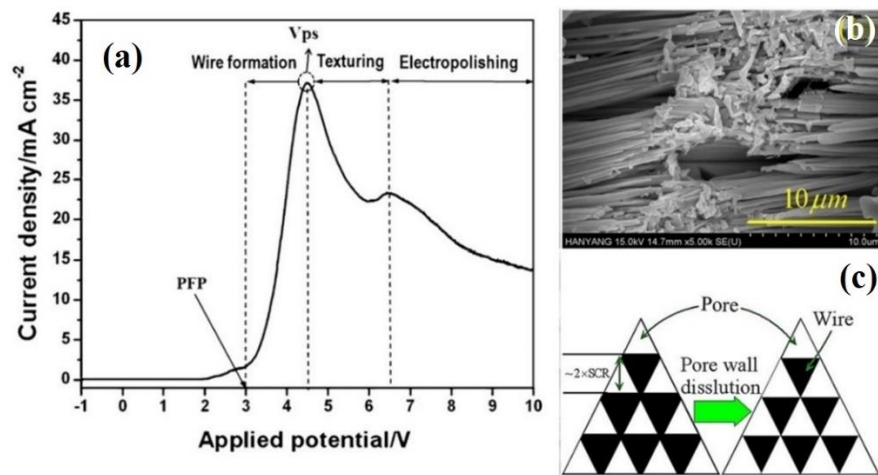


Fig. 1.12. (a) Curba de polarizare măsurată pe placheta de n-GaAs în soluție de KOH. (b) Imaginea SEM vederea de sus a nanofirelor de GaAs obținute la tensiunea de corodare de 3 V. (c) Reprezentarea schematică a mecanismului de formare a nanofirelor de GaAs prin anodizare [158]

Anterior a fost raportată fabricarea rețelelor de nanofire de GaAs folosind anodizarea substraturilor de GaAs cu orientarea cristalografică (111)B [160]. Studiile au fost efectuate în electroliți de H_3PO_4 , HCl precum și amestecul lor $H_3PO_4:HCl$ la o densitate de curent de 100 mA cm^{-2} . Conform modelului de formare a porilor pe suprafața substratului de GaAs, reprezentat în Figura 1.13a, nucleerea porilor are loc aleatoriu pe suprafață, cu o creștere abundentă a centrelor de nucleere cu timpul de anodizare, dar și creșterea porilor în adâncime de-a lungul direcției $\langle 111B \rangle$ fiind orientată perpendicular pe suprafață. După 30 min de corodare electrochimică are loc formarea stratului poros de GaAs, porii având formă triunghiulară, fiind observată tendința de formare a nanofirelor individuale în unele regiuni. Rețele de nanofire pe toată suprafața cristalului au fost obținute doar urmând etapa a doua a procesului tehnologic, ce presupune scufundarea probei anodizate în soluție de $NH_4OH:H_2O_2$ având loc corodarea chimică laterală a pereților porilor, etapă aplicată și în obținerea altor structuri de GaAs [145]. De menționat că procedura dată este aplicată și pentru ajustarea diametrului nanofirelor de GaAs atingând lungimi de $100 \mu\text{m}$ (vezi Figura 1.13b), ce nu poate fi obținută prin alte tehnici discutate mai sus [160]. Cu toate acestea, post-corodarea chimică introduce schimbări majore în morfologie la vederea de sus a probelor cu ajutorul microscopiei electronice, fiind observate nanofire ce se conglomerază în snopi, numărul lor crescând cu durata tratamentului chimic [160].

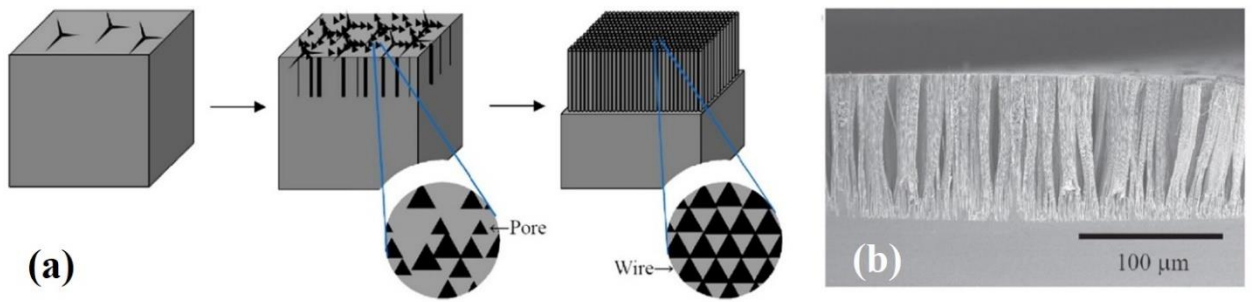


Fig. 1.13. (a) Reprezentarea schematică a procesului de tranziție de la pori la rețele de nanofire. (b) Imaginea SEM în secțiune transversală a nanofirelor de GaAs după anodizarea cristalelelor de (111)B GaAs în electrolit de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HCl}$ [160]

Rețele de nanofire de InP, de asemenea, au fost obținute prin corodarea electrochimică la valori a tensiunii mult mai mari decât tensiunea de formare a porilor, cu implicarea proceselor de fotolitografie ce presupune formarea nanofirelor în anumite zone pe suprafața substratului de InP [161].

1.4 Tehnologii de obținere a nanofirelor de Ga_2O_3 cu bandă interzisă largă pentru diverse aplicații

În ultimul deceniu o atenție sporită a fost acordată nanofirelor de Ga_2O_3 datorită proprietăților sale excelente așa ca banda interzisă largă (4,83 eV (indirectă) și 4,87 eV (directă) la 300 K), stabilitate termică și chimică înaltă [162]. Proprietățile electrice și optice performante în comparație cu materialele tradiționale utilizate așa ca Si, InP și GaAs ne sugerează aplicarea Ga_2O_3 în calitate de senzori și detectori optici cu o sensibilitate înaltă [163].

Diferite tehnici au fost folosite pentru a obține nanofire de Ga_2O_3 așa ca depunerea VLS, ablația cu laser, MBE, depunerea cu laser în impulsuri, depunerea magnetron RF, depunerea hidrotermală [164–171], avantajele și neajunsurile fiind sistematizate în Tabelul 4 din Ref. [163]. Luând în considerare că sunt obținute viteze mari de creștere, tehnicile date sunt costisitoare și deseori are loc contaminarea nanofirelor în timpul procesului de creștere ce duce la o cantitate mare de defecte și dislocații ce afectează proprietățile electrice și optice. În afară de aceasta, alegerea substratului pe care va fi efectuată creșterea nanofirelor de Ga_2O_3 este o problemă din cauza nepotrivirii parametrului rețelei cristaline a materialelor. GaN ar fi un candidat potrivit ca substrat [172], însă metodele de creștere a straturilor epitaxiale de GaN sunt destul de costisitoare și limitează producerea la scară largă.

Creșterea asistată cu metal catalitic (Ag) prin oxidarea termică la 1000 °C pe substraturi diferite (Si, Si_3N_4 , cuarț, SiO_2) a demonstrat o acoperire cu densitate mare a nanofirelor de Ga_2O_3

[173,174]. Cu toate acestea, în final apare problema transferării nanofirelor de pe substratul dielectric și elaborarea contactelor la nanofire.

Obținerea nanofirelor de Ga_2O_3 pe substrat semiconductor de Si a contribuit la doparea neintenționată a nanofirelor în procesul de creștere fiind demonstrată aplicarea în calitate de fotodetector în regiunea UV a spectrului electromagnetic cu un raport al curentului iluminare/întuneric de $3,07 \times 10^3$ la tensiunea aplicată de 10 V [175]. De menționat, că autorii nu au indicat densitatea excitării la iluminare ce complică procesul de comparare cu alți fotodetectori similari.

Un alt material semiconductor utilizat ca substrat pentru creșterea nanofirelor de Ga_2O_3 este arseniura de galiu. Sub acțiunea temperaturilor înalte în timpul tratamentului termic, procesul de formare a oxidului de galiu poate fi împărțit în 3 etape prezentate în Figura 1.14a [176]. Sub acțiunea temperaturilor ridicate ($575\text{ }^\circ\text{C} - 1000\text{ }^\circ\text{C}$) se începe procesul de separare a fazelor în GaAs. Prin urmare As este evaporat iar Ga se topește și formează picături lichide pe suprafață de formă semisferică, datorită abilității Ga lichid de a umecta suprafața arseniurii de galiu. Studiile anterioare denotă faptul că evaporarea As are loc la temperaturi mai mari de $580\text{ }^\circ\text{C}$ [177]. La ultima etapă are loc oxidarea picăturilor de galiu prin intermediul oxigenului aflat în reactor și formarea oxidului de galiu. Creșterea nanofirelor poate fi de asemenea inițiată cu ajutorul metalelor catalitice depuse pe suprafață [178]. Transformarea în Ga_2O_3 duce la creșterea unghiului de contact a picăturilor de Ga ce restricționează oxidarea laterală, astfel creșterea fiind favorizată doar într-o direcție, formându-se nanofire (vezi Figura 1.14b), după cum este descris în detaliu în Ref. [176,179].

A fost raportată formarea nanofirelor la temperaturi mai mari de $750\text{ }^\circ\text{C}$, densitatea și lungimea lor fiind în creștere cu mărirea temperaturii, atingând lungimi de $4\text{ }\mu\text{m}$. Cu toate acestea, se poate de menționat și unele probleme ce apar la oxidarea termică a substraturilor de GaAs și anume: ondularea stratului de oxid inițial și chiar detașarea lui de substrat. Ca urmare are loc creșterea nanofirelor cu orientare aleatorie pe suprafață [179]. Detașarea stratului de oxid de la interfața GaAs este explicată prin nepotrivirea parametrului rețelei cristaline și coeficientului de dilatare termică diferit ale lui Ga_2O_3 și GaAs [180] fiind vizibile în special la vederea în secțiune transversală cu ajutorul microscopului electronic prezentată în Figura 1.14c [178]. Conform Ref. [181,182] coeficientul de dilatare termică poate varia în diapazonul de la 2 la 4 ce se răsfrânge asupra stresului mecanic la interfață. Prin urmare se necesită elaborarea procedeelelor ce ar permite de minimizat deformările de la interfață.

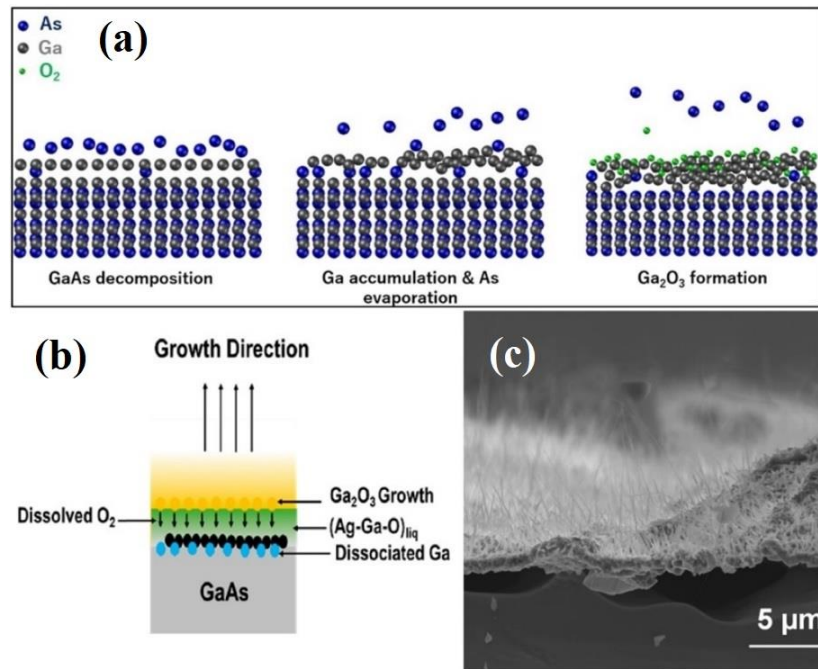


Fig. 1.14. (a) Procesul de transformare a substratului de GaAs în Ga₂O₃ în reactor în timpul tratamentului termic [176]. (b) Mecanismul de creștere a nanofirelor de Ga₂O₃ prin oxidarea termică a GaAs funcționalizat cu dote de Ag [178]. (c) Imaginea SEM a interfeței substrat GaAs/nanofire de Ga₂O₃ obținute la 1000 °C [178]

Tipul de dopare are o influență esențială în formarea nanofirelor, fiind raportată obținerea nanofirelor cu o lungime mai scurtă însă cu o densitate mai mare pe suprafață prin oxidarea substratului de n-GaAs spre deosebire de fire mai lungi și o densitate mai mică pentru cristalele de p-GaAs [176]. Nanofire cu o calitate înaltă și structura cristalină wurtzit și blendă de zinc, aliniate vertical pe suprafața substratului au fost raportate folosind substraturi de GaAs cu orientarea cristalografică (111) și respectiv (100) [183].

Un alt parametru important fiind concentrația de oxigen în reactorul instalației de tratament termic, ce afectează parametrii nanofirelor obținute [163,184,185]. Oxidarea cu un procentaj mărit de oxigen duce la formarea preponderentă a straturilor masive de oxid de galiu, fiind stopată creșterea nanostructurilor unidimensionale. O abordare a tratamentului termic cu conținut limitat de oxigen a permis de a obține nanofire cu vârfuri foarte ascuțite testate ca emițătoare de câmp electric direct în microscopul electronic, demonstrând câmp de activare destul de mic $2,1 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ și un prag scăzut a câmpului electric de $5,6 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ [163]. Studiul comparativ al tratamentului termic în atmosferă de argon sau oxigen a relevat un fotorăspuns al fotodetectorului de $292 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$ la excitare cu lungime de undă de 270 nm și la tensiunea aplicată de 20 V anume pentru proba obținută în aer [184]. Fotodetectorul în regiunea UV a spectrului electromagnetic cu un raport înalt

al curentului de iluminare/întuneric de $2,29 \times 10^4$ și un fotorăspuns de $2,13 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ a fost raportat în baza nanofirelor de Ga_2O_3 obținute prin TT al substraturilor de $p\text{-GaN}$ în atmosferă mixtă de argon și oxigen cu un raport de 1000 [186].

O metodă inedită a fost propusă pentru obținerea structurilor ultraporoase de Ga_2O_3 , numite *aero-Ga₂O₃*, care au demonstrat perspectivă de utilizare în purificarea apei, prin degradarea fotocatalitică a albastru de metilen, datorită funcționalizării cu particule de metale nobile (Pt, Au) care au sporit performanțele fotocatalitice [187]. Oxidul de galiu fiind caracterizat prin rezistență electrică înaltă, funcționalizarea cu dote metalice este o provocare și nu poate fi efectuată prin metode electrochimice. Autorii au recurs la un procedeu ce constă din 4 pași tehnologici folosind tetrapozi de ZnO presați în formă de pastilă, ca schelet de creștere. În primele etape a avut loc creșterea nitrurii de galiu folosind metoda HVPE peste scheletul de ZnO, prealabil funcționalizat cu particule de Au prin pulverizare magnetron după cum a fost descris în detalii în Ref. [188]. În timpul procesului de creștere GaN are loc dizolvarea simultană a scheletului de ZnO ce permite de a obține *aero-GaN* [189], fiind decorat cu dote metalice pe suprafața interioară. Cu scopul măririi efectului catalitic, autorii în lucrarea sa, suplimentar au decorat cu dote metalice și suprafața exterioară a microtetrapozilor de GaN, prin același procedeu de pulverizare magnetron folosit la prima etapă. Ultimul pas tehnologic constă în tratamentul termic al microtetrapozilor de GaN/Au la temperatura de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ în aer fiind obținut în final *aero-Ga₂O₃/Au* [187]. Analiza mai detaliată a abordării date în literatura de specialitate, ne relevă că pe lângă faptul că procesul tehnologic este unul complex, dar și se raportează formarea structurii hibride de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ [190], cauzat de stabilitatea chimică înaltă a unui strat subțire de ZnO (1-3 % at.) de la interfața cu GaN.

Pentru formarea structurilor cu o ordonare înaltă sunt necesare tehnici speciale costisitoare așa ca litografia cu nanoimprint folosind o matrice de metal, în combinație cu corodarea ulterioară a suprafeței de Ga în acid sulfuric. Locul în care a fost acționat mecanic, a servit ca punct de nucleere a procesului de corodare, formându-se rețele ordonate de oxid de galiu [191].

1.5 Metode de obținere a membranelor metalice perforate pentru electronica flexibilă

Membranele, în special în bază de polimeri compoziți, sunt folosite pe larg în aplicații de captare a carbonului, de la separarea hidrogenului în sistemele de captare pre-combustie până la separarea CO_2 din gazele de ardere post-combustie [192]. Membranele ce permit de a trece prin sine unele elemente fizice sau componente chimice mai ușor ca altele sunt folosite pentru procesele de purificare a apei și a apelor uzate. De regulă membranele sunt confecționate în bază de polimeri sau ceramică cu configurație ce permite penetrarea prin ele, având suprafață poroasă mare și o

distribuție foarte mică a diametrelor porilor pentru asigurarea randamentului și selectivității cât mai înalte [193]. Sunt raportate și membrane metalice în bază de paladiu ce sunt folosite pentru producerea și purificarea hidrogenului [194–196].

În pofida costului ridicat, membranele anorganice posedă o serie de avantaje, oferind posibilități de funcționare la temperaturi mai înalte, rezistență față de solvenți chimici, control cu precizie mai înaltă a diametrelor porilor și opțiuni mai vaste de sterilizare [197,198]. În afară de această, membranele în baza metalelor nobile (Au, Pt, Pd) au un domeniu mai larg de aplicare și sunt studiate destul de intensiv în ultimul deceniu datorită conductibilității electrice în combinație cu proprietăților catalitice și efecte plasmonice [199,200]. Introducerea porilor în membranele de Au cu dimensiuni mai mici decât lungimea de undă a luminii de excitare, duce la apariția de noi proprietăți fiind dirijate de dimensiunile și forma porilor [201], deschizând oportunități de aplicare în filtre color [202–204], senzori plasmonici și chimici [205], senzori SERS [206]. În domeniul optoelectronicii, introducerea porozității în contactele metalice a LED-ului permite de a extrage mai multă lumină [207].

Membranele poroase de Au la scară nanometrică pot fi obținute prin diferite metode, cele mai des utilizate fiind: de-alierea, depunerea prin șabloane, depunerea electrochimică, pulverizare și abordările ce ne asigură autoasamblarea [208]. De-alierea constă în descompunerea selectivă a elementelor mai active din aliajul Au-Ag [209] și poate fi realizată prin două abordări diferite: de-alierea chimică [210,211] sau electrochimică [212–214], ultima oferind mai multe posibilități de control în timpul procesului. În particular, prin scanarea voltamogramei ciclice în intervalul de la $-0,72$ până la $1,88$ V în electrolit compus din $ZnCl_2$ /alcool benzilic, are loc depunerea Zn pe electrodul de Au folosit ca electrod de lucru (pasul 1 din Figura 1.15) [215]. În intervalul scanării de la tensiuni pozitive către negative are loc de-alierea electrochimică a aliajului Au-Zn depus în pasul 1. Grosimea stratului poros poate fi dirijat prin controlul numărului de cicluri aplicate.

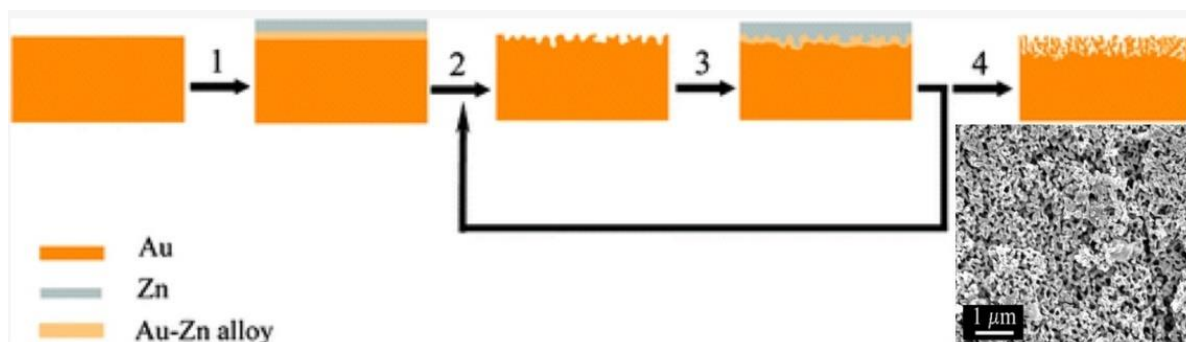


Fig. 1.15. Prezentarea schematică de formare a stratului poros de Au prin de-alierea electrochimică. Insertul reprezintă imaginea SEM a stratului de Au nanostructurat [215]

Un control și o precizie mai înaltă fiind totuși obținută folosind razele focusate de ioni (FIB) [216–218]. Trebuie de menționat și unele dezavantaje esențiale ce limitează aplicarea tehnicii FIB. Porii sunt introduși nu simultan ceea ce mărește semnificativ timpul de procesare. De asemenea procesul este limitat la suprafața de lucru vizibilă cu ajutorul microscopului FIB, fiind de ordinul zecilor de micrometri la introducerea porilor cu diametre submicrometrice. Nu se exclude contaminarea cu ionii de Ga^{+1} ce poate afecta proprietățile electrice ale membranei de metal fabricate [219].

Depunerea electrochimică de regulă constă dintr-un singur pas tehnologic și oferă mai multe posibilități de control al morfologiei, dimensiunii particulelor și densitatea lor pe suprafață [220,221]. La rândul său, depunerea electrochimică poate fi asistată de șabloane ce introduce o ordine și mai mare în membranele de Au permițând fabricarea cu un design anumit, sau depunerea auto-asamblată în care particulele de Au sunt depuse aleatoriu pe suprafața substratului. Ca șabloane de regulă sunt folosite particule de silice [222], fie aranjate într-un singur strat sau mai multe straturi rezultând în nanoarhitecturi tridimensionale cu o suprafață enormă. Folosirea șabloanelor introduce pași suplimentari în procesul tehnologic, în final fiind necesară înlăturarea șabloanelor prin corodarea chimică selectivă, concomitent având loc contaminarea membranei.

Înlăturarea șablonului poate fi efectuată și mecanic, după cum a fost demonstrat de către Alazzam și colegii [223]. În studiu, autorii au folosit o procedură cost-efectivă dar complexă prezentată în Figura 1.16a.

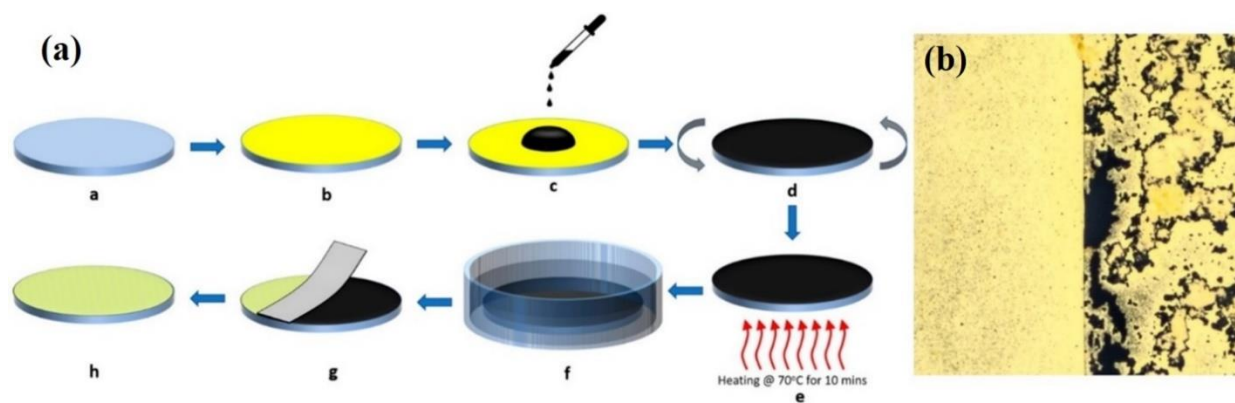


Fig. 1.16. (a) Fluxul tehnologic de obținere a membranei poroase de Au folosind oxidul de grafen ca șablon de sacrificiu. (b) Imaginea obținută cu ajutorul microscopului optic după procesul de corodare a Au (partea stângă) și corodarea Au prin scheletul oxidului de grafen (partea dreaptă) [223]

Pe substratul din copolimer ciclic de olefină (COC) prin pulverizare magnetron a fost depus un strat de Au. Rolul de șablon îl joacă oxidul de grafen care este depus pe suprafață cu ajutorul micropipetei și centrifugat. Adeziunea de Au precum și evaporarea solventului este

efectuată prin tratarea termică la 90 °C timp de 10 min. Introducerea porozității în stratul de Au este efectuată prin corodarea chimică umedă, iar gradul de porozitate fiind dirijat prin cantitatea fulgilor de oxid de grafen ($2 - 8 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) și timpul de corodare. La ultima etapă are loc înlăturarea oxidului de grafen cu ajutorul bandei adezive și clătirea probei. Abordarea dată permite obținerea peliculelor de Au nanostructurat dar morfologia stratului poros de fiecare dată va fi diferită, cu pori introduși haotic având dimensiuni diferite [223].

Un control mai mare asupra morfologiei finale poate fi asigurată în abordarea când formarea membranei metalice are loc prin asamblarea nanoparticulelor individuale de metal alcătuiind arhitecturi tridimensionale de Au. Li și colegii [224], au propus abordarea prin care inițial sunt obținute nanoparticule de Au cu diametre diferite folosind metoda dezvoltată de Frens [225] ce permite de a controla procesul de nucleere și de dirijare a diametrului nanoparticulelor de Au. Aranjarea particulelor metalice în monostrat este realizată prin metoda de autoasamblare la interfață apă-ulei după cum a fost descris în detalii în Ref. [226–228]. Efectuând asamblarea strat după strat [229] se construiește rețeaua tridimensională, în pasul final fiind efectuată interconexiunea între particulele metalice prin nanosudare “nanowelding” cu curent continuu [224].

Recent a fost raportată obținerea straturilor poroase de Au prin electroliză în electrolit alcalin (0,01 M KOH) la tensiuni înalte (100 – 540 V) având parametri pentru controlul morfologiei așa ca tensiunea, timpul, temperatura și concentrația electrolitului [230].

Nanomembrane autoportante din Au, atingând suprafață de 75 cm^2 și grosimea de 50-100 nm cu o ordonare înaltă a porilor, au fost fabricate folosind procedura de transfer templată și procese de replicare-eliberare [231–233]. Membrana perforată de Au cu grosimea de 28 nm a demonstrat o creștere nesemnificativă (4 %) a rezistenței electrice după 4000 de cicluri de îndoire-dezdoire, iar nanofirele de ZnO depuse pe membrana de aur au arătat o stabilitate la 500 de cicluri cu păstrarea integrității nanofirelor [234], și rezistă la întinderea uniaxială până la deformarea de 100 % [235].

1.6 Concluzii la Capitolul 1

În urma sintezei literaturii de specialitate la tema tezei au fost formulate următoarele concluzii:

1. Șabloanele semiconductoare au demonstrat avantaje esențiale asupra altor tipuri de șabloane cum sunt cele dielectrice ce ar permite o aplicabilitate de mare în procesele nanotehnologice prin formare structurilor hibride datorită depunerii metalelor în

interiorul porilor. Conductibilitatea electrică a scheletului poros din șabloanele semiconductoare permit de a obține nanotuburi fără procese suplimentare de activare și sensibilizare a pereților ce duc la o contaminare a materialului depus.

2. În pofida faptului că compușii semiconductori InP și GaAs sunt asemănători după parametri, în GaAs nu au fost observați și raportați pori orientați după liniile de curent, care ar permite formarea structurilor poroase ordonate și ar lărgi domeniul lor de aplicare.
3. Morfologiile structurilor poroase raportate în literatura de specialitate permit de a dirija cu direcția de propagare a porilor în adâncime prin schimbarea consecutivă a tensiunii de la valori mai mari la valori mai mici, ce duce la trecerea de la pori CLO la CO. Folosind tehnologia elaborată anterior de propagare a porilor paraleli cu suprafața, prin schimbarea formei geometrice a măștii FL și luând în calcul proprietatea porilor CLO de a nu se intersecta între ei, pereții fiind de cel puțin a două regiuni spațiale sărăcite, se va demonstra auto-aranjarea porilor în spațiu restrâns formând morfologii spectaculoase.
4. Depunerea electrochimică în impulsuri este potrivită pentru depunerea în șabloane poroase semiconductoare, în special pentru cele cu diametrul porilor mai mici de 100 nm, deoarece este dificil de realizat o depunerea uniformă în interiorul porilor în cazul depunerii clasice cu tensiune sau curent continuu, fiind necesară o optimizare minuțioasă a parametrilor impulsului pentru a atinge acest obiectiv.
5. Folosirea șabloanelor semiconductoare ca template în timpul procesului electrochimic, ne impune de a estima corect suprafața internă imensă în comparație cu probele planare, ce este un lucru destul de complicat. Reieșind din aceste considerente și pentru a asigura o repetabilitate a experimentelor, depunerea electrochimică va fi efectuată în impulsuri de tensiune.
6. De regulă nanofirele semiconductoare sunt obținute prin metode de creștere ce presupun folosirea temperaturilor înalte, diferitor gaze transportatoare având loc contaminarea nanofirelor în timpul creșterii ce duce la înrăutățirea proprietăților. O altă problemă este alegerea substraturilor care trebuie să reziste la temperaturi înalte, să aibă parametrii rețelei cristaline și de dilatare termică apropiați cu cele al nanofirelor crescute. În acest context, o alternativă este dezvoltarea tehnologiilor electrochimice ce permite de a obține rețele de nanofire pe substrat semiconductor. La moment sunt elaborate astfel de metode însă ele constau din mai mulți pași tehnologici ce includ corodarea chimică pentru

reducerea diametrului nanofirelor. Mai detaliat despre folosirea nanofirelor crescute sau corodate a fost discutat în lucrarea [236].

7. Formarea membranelor flexibile de Au prin folosirea șabloanelor este destul de complexă cu implicarea echipamentelor costisitoare. Se propune de a dezvolta o tehnologie cost-efectivă în baza metodelor electrochimice (depunerea electrochimică și anodizare) de obținere a membranelor perforate de Au ce pot fi eliberate de pe substrat și transferate pe alt suport.

2. MATERIALE ȘI TEHNICI FOLOSITE PENTRU OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA MATERIALELOR NANOSTRUCTURATE

2.1 Echipamentul folosit pentru corodarea electrochimică a cristalelor semiconductoare

Procesul de nanostructurare a cristalelor semiconductoare foarte mult va depinde de designul celulei electrochimice. În prezent sunt mai multe tipuri de celule, mai des fiind utilizate: celula dublă cu pomparea electrolitului cu ajutorul pompelor peristaltice din două containere ce conțin electrolit; celule în care proba este plasată vertical cu agitarea mecanică a electrolitului de jos, ambele având un design nu cel mai reușit din punct de vedere al asamblării, poziționării probei în celulă, agitarea electrolitului, menținerea constantă a temperaturii, etc..

În cadrul acestei teze s-a decis de a *optimiza design-ul celulei electrochimice* care va fi lipsită de neajunsurile enumerate mai sus. Proiectarea designului celulei impune răspunderea și soluționarea unor probleme importante: (i) corodarea electrochimică implică utilizarea electrolitilor agresivi, astfel ca material pentru confecționarea celulei a fost ales Fluoroplast-4 PFTE (Poly(tetrafluoroethylene) fiind caracterizat prin stabilitate chimică excelentă, o rezistență mecanică și izolare electrică perfectă; (ii) necesitatea iluminării în timpul procesului de corodare electrochimică. De regulă, iluminarea este utilizată în corodarea fotoelectrochimică, de exemplu a nitrurii de GaN și a substraturilor semiconductoare cu un nivel de dopare jos, sau în cazul cristalelor de *p*-tip. Pentru a atinge obiectivele tezei, a fost folosită corodarea electrochimică pentru nanostructurare, ce a permis de a studia influența parametrilor electrici asupra morfologiei obținute. Mai mult ca atât, materialele utilizate de *n*-InP și *n*-GaAs, având un nivel de dopare în jur de 10^{18} cm^{-3} pot fi nanostructurate cu succes fără folosirea iluminării; (iii) modalitatea de contactare a probei în celulă cu scopul de a asigura un contact electric Ohmic și uniform pe toată suprafața de jos în loc de contact punctiform; (iv) necesitatea petrecerii procesului de corodare electrochimică la temperaturi scăzute sau ridicate.

Reprezentarea schematică și imaginile celulei electrochimice confecționate și folosită în teză nu numai pentru nanostructurarea electrochimică a cristalelor de InP și GaAs, dar și pentru depunerea electrochimică este prezentată în Figura 2.1a,b, schița cu dimensiunii fiind prezentată în Figura A1 din Anexa 1. Celula electrochimică este compusă din două părți: (i) partea inferioară (Figura 2.1d), responsabilă de fixarea și contactarea probei cu placa de Cu, asigurarea accesului electrolitului la o porțiune a suprafeței probei, posibilitatea stabilizării temperaturii; și (ii) partea superioară (Figura 2.1e) ce asigură agitarea electrolitului și conectarea contactelor necesare.

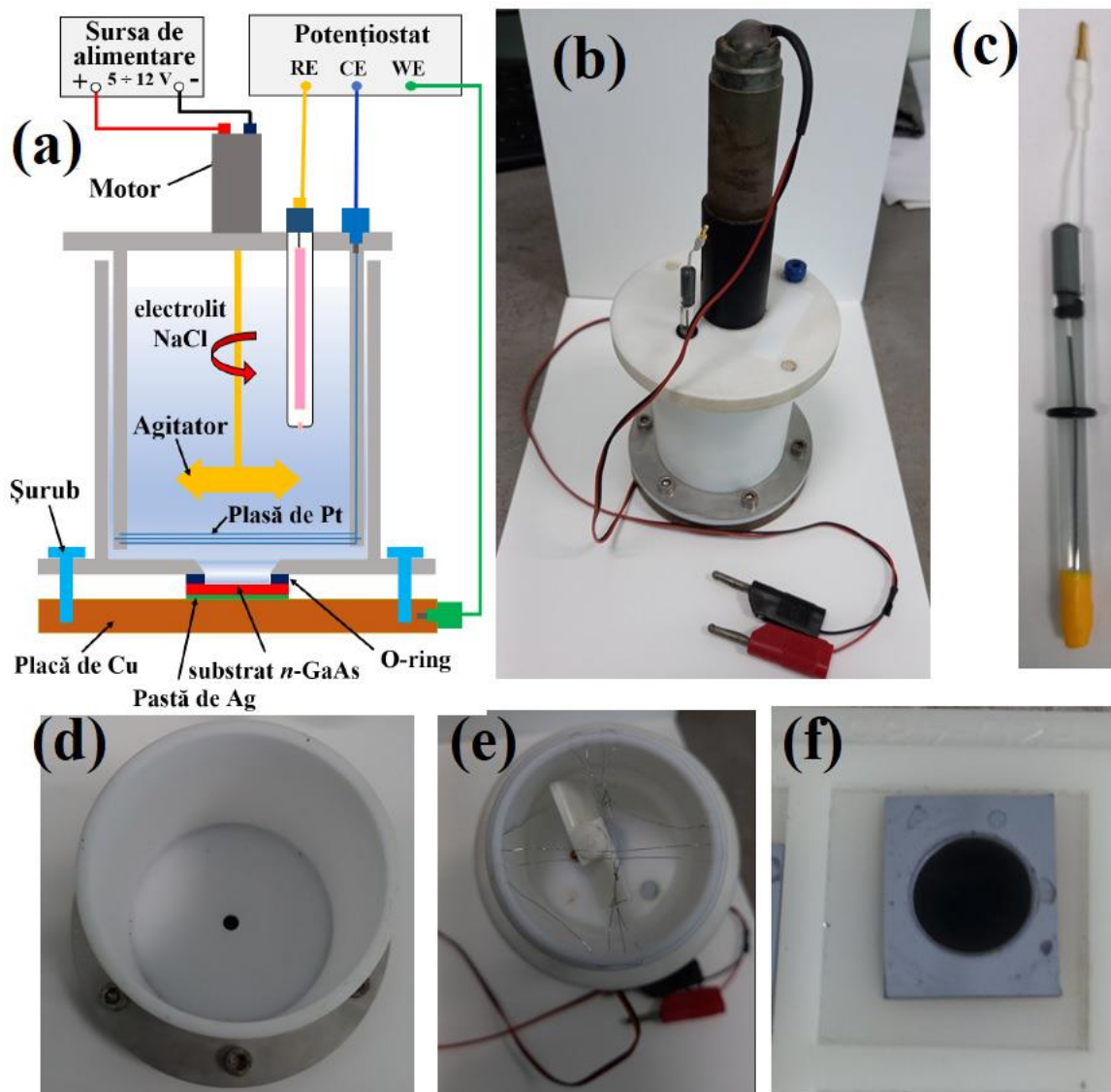


Fig. 2.1. (a) Reprezentarea schematică a celulei electrochimice folosite pentru corodarea electrochimică a cristalelor de InP și GaAs. (b) Imaginea celulei electrochimice asamblate compusă din: electrodul de referință (c); partea de jos în care se fixează proba semiconductoare (d) și partea de sus ce asigură agitarea electrolitului și contraelectrodul de platină (e). (f) Imaginea probei corodate de InP: centrul de culoare neagră reprezintă suprafața expusă la electrolit

Corodarea electrochimică a substraturilor semiconductoare a fost efectuată în regim potențiosstatic sau galvanostatic folosind configurația cu trei electrozi, proba fiind ca electrod de lucru (WE), o rețea cu suprafața de 6 cm^2 din fir de Pt fiind contraelectrod (CE) iar ca electrod de referință (RE) a fost folosit electrodul comercial accesibil Ag/AgCl BASi MF-2052. Proba a fost presată între celulă și placa de Cu, fiind depusă pastă lichidă de Ag pe partea de jos a probei care după evaporarea solventului devine solidă și asigură contactul electric. Pentru evitarea scurgerii

electrolitului din partea inferioară a celulei, presarea s-a efectuat printr-un inel din cauciuc (O-ring) depus pe suprafața probei cu ajutorul a șase șuruburi din oțel inoxidabil (M4,6×20 mm) de placa de Cu. Placa de Cu asigură nu numai funcțiile de fixare a probei și contactarea, dar asigură și stabilizarea temperaturii prin plasarea celulei pe o masă cu încălzire sau răcire fiind un metal cu conductibilitate termică înaltă, având prevăzut un orificiu pentru termocuplu în partea superioară a celulei. Suprafața probei fiind expusă la electrolit prin orificii cu diametre diferite: 0,25 cm² pentru corodare electrochimică sau 0,12 cm² (celule cu diametre diferite). Pentru aplicarea și înregistrarea potențialului și curentului a fost folosit potențostatul ELIPOR-2 dirijat de calculator. Agitarea electrolitului este asigurată de agitatorul din Teflon ce este acționat de motor amplasat pe partea superioară a celulei, viteza de rotire (100 r·min⁻¹) fiind controlată de tensiunea aplicată în diapazonul 5–12 V de la sursa de alimentare McPower LAB-2305. Pe partea superioară de asemenea sunt montate electrodul de referință de Ag/AgCl și firul de platină Figura 2.1c).

2.2 Corodarea electrochimică a cristalelor de InP și GaAs

Substraturi semiconductoare folosite pentru anodizarea electrochimică.

În teză pentru procesul de corodare electrochimică au fost folosite cristale semiconductoare care sunt comercial accesibile cu următorii parametri:

- Plachete de *n*-**InP** cu orientarea cristalografică (100) și concentrația electronilor liberi de $1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, au fost procurate de la CrysTec GmbH, Germania. Grosimea cristalelor este de 500 μm și diametrul de 5,08 cm.
- Cristale de *n*-tip **GaAs** dopate cu Si ce rezultă în concentrația electronilor liberi de $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, cu orientarea cristalografică (111) și grosimea de 500 μm au fost procurate de la Mateck GmbH, Germania. Utilizarea anume a orientării (111) este argumentată prin posibilitatea corodării din ambele fețe ale substratului semiconductor cu scopul investigării comparative a influenței orientării cristalografice asupra nanostructurilor obținute. Cristalele de GaAs crescute în această orientare formează plane polare: terminate cu atomi de Ga pe suprafața (111)A și terminate cu atomi de As pe suprafața (111)B.
- Pentru obținerea membranelor de Au suspendate, au fost folosite cristale semiconductoare de GaAs cu orientarea cristalografică (100) și cu concentrația purtătorilor de sarcină de $1,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, procurate de la Mateck GmbH, Germania.

Nanostructurarea electrochimică a cristalelor de n-InP a fost efectuată în electrolit în bază de NaCl cu concentrația de 1,75 M sau 3,5 M, fiind un electrolit neutru, inofensiv operatorului și mediului înconjurător. Pentru demonstrarea eficienței nanostructurării cristalelor de InP în NaCl,

a fost efectuat studiul comparativ al vitezei de corodare și în electrolit de 5% HCl la aceeași tensiune de corodare electrochimică.

Determinarea suprafeței (111)A și (111)B a cristalelor de n-GaAs înaintea procesului de corodare este de importanță majoră, deoarece neștiind exact de fiecare dată exact pe ce suprafață se acționează experimentele nu vor avea repetabilitate. De regulă, cristalele sunt livrate de către producător în container cu indicarea feței cu care este amplasată în sus, în cazul nostru fiind suprafața (111)A. Cu scopul identificării suprafeței a fost efectuată verificarea prin corodarea chimică scufundând proba de GaAs, preventiv tăiată în bucăți de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ cu ajutorul pixului cu vârf de diamant, în soluție de $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ cu raportul de 1:2:2 pentru o durată de 12 min conform Ref. [237]. În cazul dat, pe suprafața cu orientarea (111)A a avut loc o atacare chimică mai pronunțată, formând gropi de nucleere în comparație cu (111)B.

Oxidul nativ de la suprafața probelor a fost îndepărtat prin scufundarea probelor în soluție de $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ cu raportul de volum 1:3 timp de 3 min, procesul fiind urmat de sonicare în acetonă cu o clătire ulterioară în apă distilată.

Înaintea procesului de nanostructurare a fost măsurată *curba de polarizare* (curent-tensiune) cu aplicarea tensiunii de la 0 V până la 8 V cu o rată de scanare de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ cu ajutorul potențostatului ELIPOR-2, datele fiind vizualizate în formă de grafic pe ecranul calculatorului, cu posibilitatea de salvare în fișier text.

Nanostructurarea electrochimică comparativă a cristalelor de GaAs a fost efectuată în electrolit de 1,75 M NaCl în regim galvanostatic la valori diferite a curentului în intervalul de 5 mA – 15 mA sau potențostatic cu aplicarea tensiunii de la 1 V – 6 V, la temperatura camerei ($T=25^\circ\text{C}$) în celula electrochimică cu 3 electrozi, construcția căreia va fi descrisă mai jos.

Rețele de nanofire de GaAs, perpendiculare pe suprafața cristalului, au fost obținute prin anodizarea pe suprafața (111)B în electrolit de 1 M HNO_3 la tensiunea de 3 V timp de 20 min. Durata de anodizare fiind responsabilă de lungimea nanofirelor de GaAs, fiind atinse fire cu o lungime de circa $270 \mu\text{m}$ la o durată mai îndelungată.

Înlăturarea stratului de nucleere cu grosimea de 2-5 μm de la suprafața stratului poros de **InP** a fost efectuată prin corodarea chimică izotropă scufundând proba după corodarea electrochimică în electrolit ce conține amestec din 25 ml de HCl și 25 ml de H_3PO_4 timp de 20-25 s. Apoi proba este clătită intens în apă distilată și uscată. De menționat că procedura dată se efectuează sub hotă de evacuare bine ventilată.

2.3 Depunerea nanostructurilor metal–semiconductor

Depunerea electrochimică în impulsuri

Procesul de electrodepunere a fost efectuat în regim de impulsuri, abordarea dată având mai multe avantaje în comparație cu depunerea electrochimică cu curent sau tensiune constantă după cum a fost discutat în Capitolul 1. Pentru experimente au fost folosite straturi poroase de InP obținute prin corodarea electrochimică în NaCl cu deschiderea ulterioară a porilor, înlăturând stratul de nucleere de la suprafață (Capitolul 4.1.1).

Pentru formarea impulsurilor a fost folosit un generator confecționat în laborator de către colegii ingineri (Gangan Sergiu și Maimescu Ștefan), capabil să genereze atât impulsuri de potențial pozitiv cât și negativ cu posibilitatea reglării duratei impulsurilor (t_{on}) de la 500 ns până la 10 s și o durată a pauzei între impulsuri (t_{off}) până la 10 s. Schema bloc a generatorului este reprezentată în Figura 2.2a, fiind elaborat în baza microprocesorului STM32F746NGH6 ARM Cortex M7.

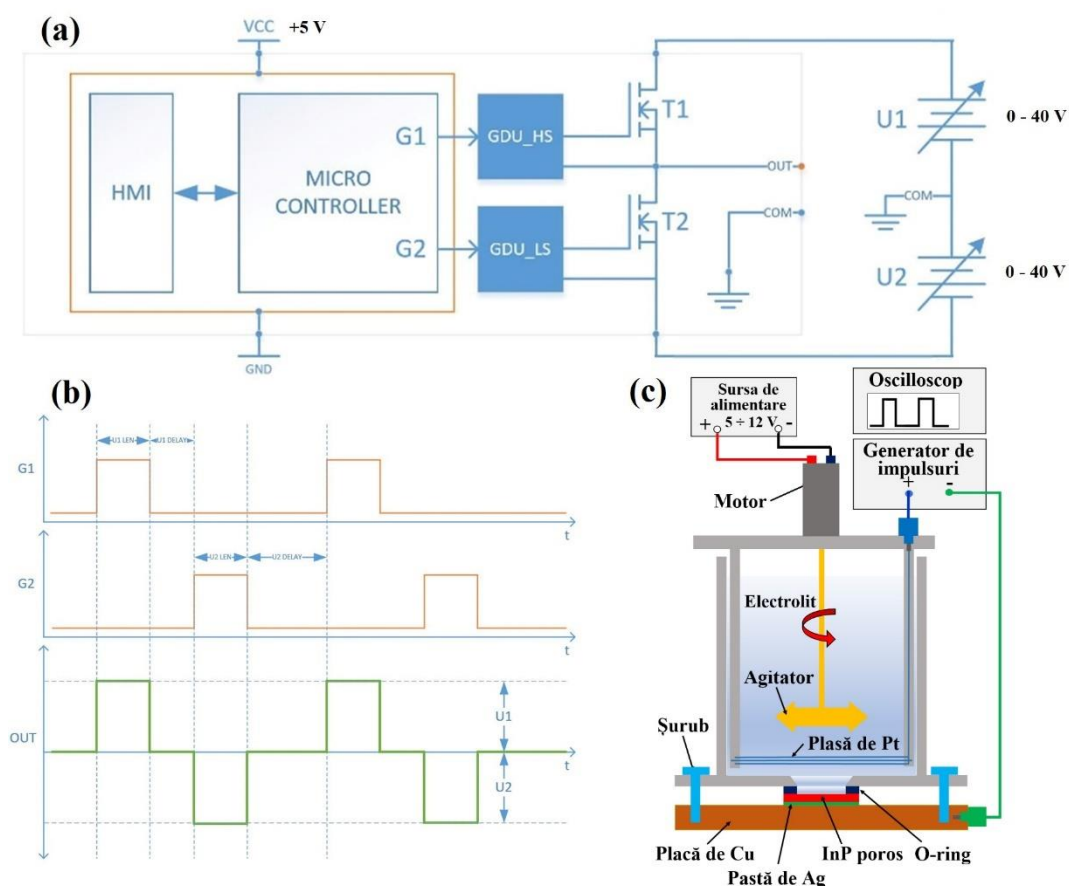


Fig. 2.2. (a) Schema bloc a generatorului de impulsuri. (b) Secvența de impulsuri și durata între ele în timpul depunerii electrochimice a Pt în nanoșabloane semiconductor poroase. (c) Reprezentare schematică a instalației pentru depunerea electrochimică în impulsuri a nanostructurilor metalice în șabloane semiconductor poroase

De menționat că înainte procesului de electrodepunere, probele au fost scufundate în electrolit timp de 5 min cu scopul de a asigura penetrarea uniformă ionilor de metal în interiorul porilor. Ca electrolit de depunere a fost folosită soluția comercial accesibilă de la DODUCO GmbH, Germania cu concentrația de $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a ionilor de Au^+ sau Pt^+ .

Impulsurile generate de către generator au o amplitudine de maxim 5 V ce nu este suficientă pentru depunerea pe semiconductori cu nivelul de dopare 10^{18} cm^{-3} . Soluționarea problemei este realizată prin aplicarea tensiunii la tranzistoarele T_1 și T_2 de la sursa de alimentare externă cu 2 canale de tensiune reglabile independent (U_1 și U_2) cu o valoare maximă de 30 V pentru fiecare canal. Aplicarea tensiunii doar de la un canal al sursei ne dă posibilitate de a obține doar impulsurile negative sau pozitive Figura 2.2b, cu ajustarea duratei și pauzei între impulsuri deja nemijlocit de microprocesor și verificate la ieșire cu ajutorul osciloscopului.

Depunerea electrochimică în impulsuri a fost efectuată la temperatura camerei ($T=25 \text{ }^\circ\text{C}$) în celulă electrochimică similară cu cea pentru corodarea electrochimică, dar în configurația cu 2 electrozi: proba fiind electrodul de lucru conectată la borna generatorul de potențial negativ, iar contraelectrodul de Pt era conectat la (-) (vezi Figura 2.2c). După procesul de electrodepunere probele au fost clătite bine în apă distilată și uscate.

Depunerea straturilor subțiri de Au din plasmă

Depunerea straturilor continui de Au a fost realizată cu ajutorul instalației Cressington Sputter Coater 108 Auto. Instalația este destinată pentru acoperirea probelor cu conductibilitate joasă sau dielectrice pentru a fi ulterior investigate cu microscopul electronic de scanare cu baleiaj [238]. Instalația este alcătuită din blocul principal cu partea electronică, camera de depunere din plasmă și o pompă de vid amplasată în apropiata vecinătate a instalației (pe masă). Depunerea straturilor cu cea mai bună uniformitate și dimensiunea minimă a granulelor de Au este asigurată prin ajustarea următorilor parametri importanți: distanța de la țintă până la probă (mm); presiunea gazului Ar (mb) și valoarea curentului (mA). Construcția permite cu ușurință de schimbat ținta (diametrul de 57 mm, grosimea de 0,1 mm) și de depus acoperiri din Au, Pt, Cr, etc. Reprezentarea schematică a camerei de depunere din sticlă cu diametrul de 120 mm și grosimea peretelui de 7 mm este prezentată în Figura 2.3.

La atingerea nivelului vidului necesar pentru crearea plasmei, atomii de metal din țintă care servește ca catod sunt depuși pe probă (anod) datorită formării și bombardării plasmei în urma aplicării diferenței de potențial de până la 2 kV. Magnetul amplasat deasupra țintei are rolul de focusare a plasmei precum și smulgerea electronilor din probă.

Depunerea peliculelor de Au, care au servit pentru compararea cu straturile obținute prin electrodepunere în impulsuri, a avut loc la setarea distanței dintre țintă și probă de 45 mm și a curentului de 40 mA timp de 45 s având ca rezultat grosime de 50 nm.

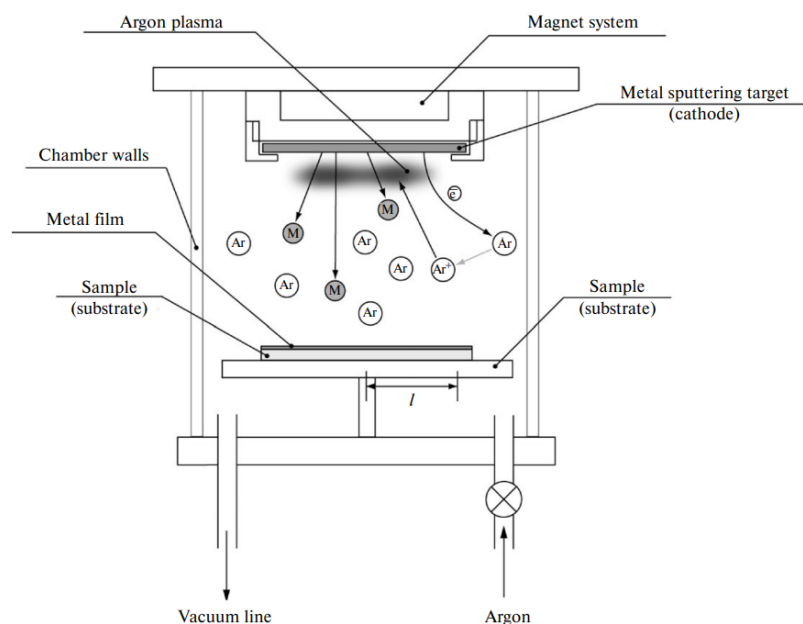


Fig. 2.3. Reprezentarea schematică a camerei depunerii din plasmă a instalației Cressington Sputter Coater 108 Auto

2.4 Investigarea morfologiei cu ajutorul microscopiei electronice și analiza compoziției chimice a nanostructurilor obținute

Odată cu creșterea interesului în ultimul deceniu față de nanomateriale cu dimensiuni între 1 – 100 nm fiind sintetizate prin diferite metode, implică și necesitatea caracterizării acestor materiale pentru a determina compoziția, structura și forma. Metodele microscopice de investigare fiind cele mai potrivite pentru o vizualizare rapidă pe cale nedistructivă a obiectelor la scară redusă. Microscopia optică fiind cea mai accesibilă permite de a studia obiecte la scară micrometrică cu o mărire de circa 1000 ori, fiind limitată de lungimea de undă a luminii [239]. Cu toate că microscopia optică redă imaginile în culori vii, rezoluția obținută nu permite de a investiga obiectele mici. O altă problemă constă în focusarea doar pe un singur plan la mărimi mari pe obiecte ce au o morfologie tri-dimensională. Unele descoperiri importante și anume: (i) descoperirea electronului de J.J. Thomson în 1918; (ii) asocierea lungimii de undă electronului în 1924 de către Louis de Borglie; (iii) susținerea tezei de E. Ruska cu tema lentilelor magnetice; au stat la baza elaborării și confecționării primului microscop electronic de către Knoll și Ruska în 1931 [240]. Ulterior Von Borries și Ruska au construit primul microscop electronic practic, principiul funcționării fiind utilizarea fluxului electronic și a lentilelor electromagnetice de a obține imagine,

în loc de lumină și lentile optice. Datorită faptului că lungimea de undă asociată (de Broglie) a electronului este de 100 mii ori mai mică decât lungimea de undă a luminii vizibile, este posibil de obținut mărimi de circa 1 Mil ori. Microscopia electronică cu scanare permite de a investiga morfologia obiectelor, pe când la începutul anilor 1930 oamenii de știință s-au confruntat și cu problema investigării structurii interioare a celulelor pentru a vizualiza nucleul, mitocondrii, etc. Aceasta a stat la baza motivării elaborării altei clase de microscopie electronică și anume Microscopul Electronic cu Transmisie (TEM).

SEM în comparație cu TEM are anumite avantaje: investigarea suprafețelor mari; permite investigarea nedistructivă deoarece specificul pregătirii probelor pentru investigarea TEM necesită efectuarea straturilor sub 100 nm, ceea ce reduce timpul pentru pregătirea probelor, pentru SEM la câteva minute, iar TEM necesită proceduri mai complexe și costisitoare. Cu toate acestea, SEM nu ne poate oferi informația obținută prin investigarea TEM.

Specificul tezei implică investigarea morfologiei structurilor poroase anodizate și a nanostructurilor hibride obținute în urma depunerii electrochimice a dotelor de Au sau Pt în șabloane semiconductoare, precum și studiului compoziției chimice fiind îndeplinite în întregime de SEM Vega Tescan 5130 MM ce operează la tensiunea de 20 kV, disponibil la CNSTM din cadrul UTM. Principiul de funcționare și construcția nu se va discuta minuțios în acest capitol fiindcă sunt descrise foarte bine în literatura de specialitate [241–244].

Părțile componente cele mai esențiale ale SEM fiind prezentate schematic în Figura 2.4: tunul de electroni (1); coloana SEM prin care trece fluxul de electroni conținând cel puțin două lentile electromagnetice (2); aperturi pentru limitarea fluxului de electroni în diametru; sistemul de deviere cu bobine de scanare (3); lentila obiectivului (4); detectorii pentru captarea semnalului, de regulă pentru electroni secundari (SE) (5), electroni reflectați înapoi (BSE) și studiul compoziției chimice (EDS) (7); camera cu suportul pentru probele investigate; sistemul de vidare compus din pompa mecanică pentru obținere a vidului prealabil apoi fiind pornită pompa turbomoleculară (9); partea electronică cu calculator pentru formarea și vizualizarea imaginii (8) [245].

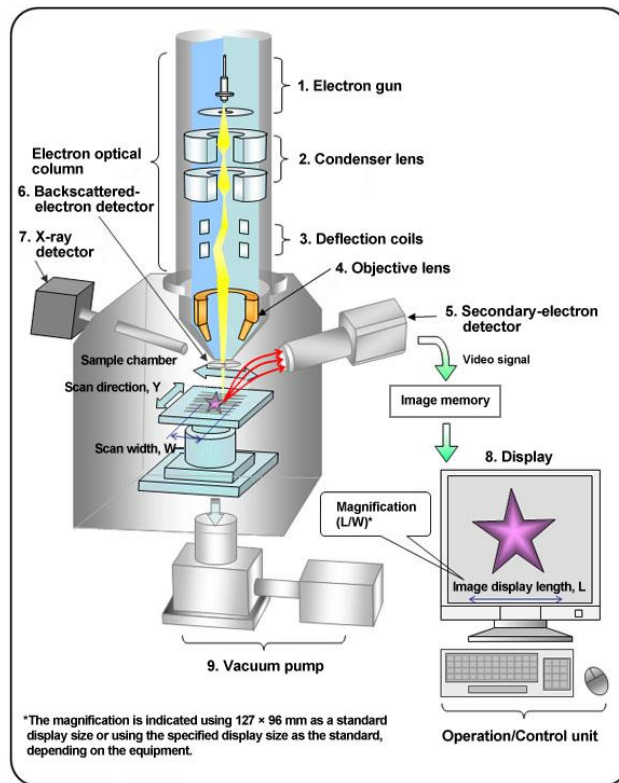


Fig. 2.4. Reprezentarea schematică și principiul funcționării microscopului electronic cu scanare [245]

Electronii primari ciocnindu-se cu suprafața probei generează mai multe semnale (Figura 2.5a), care în dependență de echiparea SEM-ului cu detectorii de semnal respectiv ne permit de a înregistra semnalul în formă de imagini sau spectre. Pentru studiul efectuat în teză au fost folosiți detectorii SE, BSE și razele X cu dispersie de energie.

Electronii secundari sunt folosiți pentru vizualizarea morfologiei probei investigate la ecranul calculatorului ce dirijează microscopul electronic prin intermediul softului specializat VEGA. În acest regim de înregistrare este posibil de obținut mărimi destul de mari ajungând zeci și sute de mii de ori. Spre deosebire de detectorul SE, BSE de regulă se folosește la mărimi de până la 20 mii ori, însă ne oferă un contrast diferit în cazul regiunilor cu compoziție chimică diferită, fiind posibilă vizualizarea mapelor compoziționale prezentate în luminozități diferite legate de diferite greutatea ale elementelor. De regulă, luminozitate mai înaltă provine de la de elementele mai grele fiind caracterizate de un număr mai mare de nivele electronice. Astfel, elementele cu numărul atomic Z mai mare vor arăta mai luminoase în timpul investigațiilor. Trebuie de ținut cont și de tensiunea de accelerare utilizată, fiind investigat un strat subțire de la suprafață la o tensiune mai mică, pe când la aplicarea tensiunii de 30 kV are loc o penetrare mai adâncă a electronilor incidenti în probă. Poziționarea detectorilor de asemenea diferă, SE este aranjat pe partea laterală a coloanei, iar detectorul BSE de deasupra probei investigate.

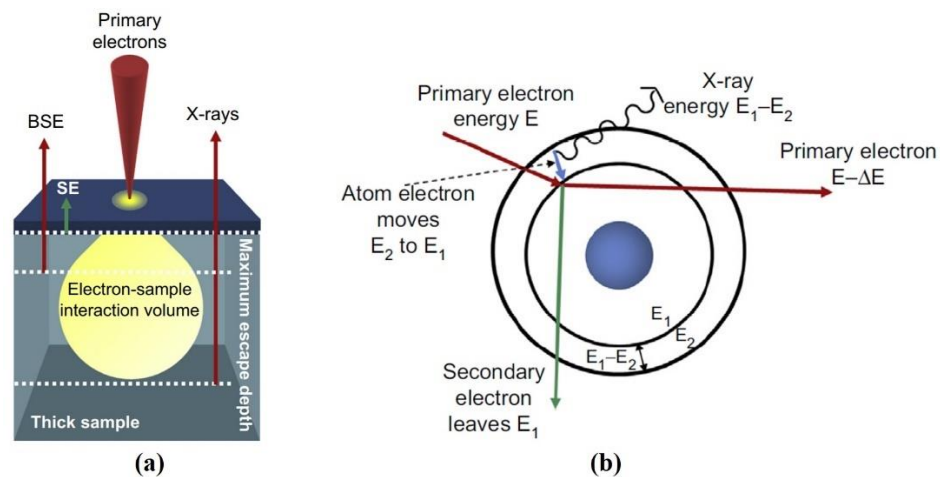


Fig. 2.5. Interacțiunea electronilor primari cu suprafața probei cu generarea semnalelor de la diferite adâncimi a probei (a). Generarea razelor X utilizate pentru detectarea compoziției chimice (b) [242]

Cu toate acestea, BSE este folosit doar pentru o investigație estimativă a detectării diferitor elemente dar nu ne poate oferi informație despre cantitatea elementelor în procente atomare sau de masă. Analiza energiilor razelor X dispersate (EDX) este folosită împreună cu microscopul electronic fiind echipat cu detectorul respectiv și oferă posibilitate de a identifica elementele chimice prezente în proba studiată, distribuția lor precum și cantitatea în procente. Trebuie de ținut cont că EDX nu este o metodă de investigare de suprafață, informația fiind colectată de la o adâncime de circa 2 – 4 μm în dependență de tensiunea de accelerare utilizată (10 – 30 kV). Electronii incidenti bombardând suprafața probei investigate, rup legătura electronilor de pe orbita electronică E_1 a atomului după cum este prezentat prin săgeata verde în Figura 2.5b, acești electroni secundari fiind utilizați pentru formarea imaginii de către detectorul SE. În locul electronului secundar, rămâne un gol încărcat pozitiv, și un alt electron de pe nivel energetic cu energie mai mare E_2 este atras (săgeata verde în Figura 2.5b). Astfel, tranziția de pe un nivel energetic cu energie mai mare pe nivelul cu energie mai mică are loc prin eliberarea diferenței de energie în formă de raze X. Procesorul compară energia razelor X emantate cu valorile existente în baza de date, fiecare element chimic având energii unice ce nu se repetă. De menționat că mai sus a fost prezentat doar un exemplu de formare a razelor X, în practică, tranziția poate avea loc simultan de pe mai multe nivele energetice (K, L, M) fiind eliberate mai multe raze X cu valori corespunzătoare diferenței dintre nivele energetice (K-L, K-M, L-K, etc). În rezultatul a acestor tranziții complexe identificarea elementelor chimice este și mai exactă, fiindcă combinația de energii nu poate fi identică pentru mai multe elemente.

Studiul compoziției chimice poate fi efectuată în mai multe modalități, fiind posibilă investigarea: întregii suprafețe vizibile pe ecran; selectarea unei zone anumite; studiul punctiform, dar ținând cont că semnalului generat din adâncimea de 2 μm este în formă de pară; analiza după o linie sau maparea elementelor ce va reda distribuția elementelor pe suprafață în culori diferite. În comparație cu alte metode de analiză a compoziției chimice, EDX este nedistructivă ce prezintă un avantaj esențial.

2.5 Caracterizarea structurală (XRD), fotoluminescență și fotoelectrică

Spetrele de fotoluminescență au fost investigate cu ajutorul spectrometrului dublu SDL-1 cu o rezoluție mai înaltă de 1 meV. Probele au fost plasate pe suportul de montare și răcire a criostatului LTS-22-C-330. Măsurările au fost efectuate în aer și vid, vidul fiind asigurat de pompa turbomoleculară fără ulei T-Station 85HN (SUA). Semnalul a fost excitat cu laser He-Cd Kimmon (Japonia) cu lungimea de undă 325 nm, fiind înregistrat cu ajutorul fotomultiplicatorului FEU-106 conectat la calculator [246].

Fotoconductivitatea nanofirului individual de GaAs cu contacte depuse, a fost excitată cu ajutorul radiației electromagnetice a lămpii de Xenon DKSS-150. Au fost folosite filtre optice pentru a tăia radiația electromagnetică în afară de diapazonul spectral IR-apropiat (700-2500 nm) cu o putere optică de 130 mW. De asemenea, pentru investigații au fost folosite și alte filtre în diapazonul spectral ultraviolet (300–400 nm) și vizibil (400–700 nm), însă fotorăspunsul în aceste două diapazoane spectrale este destul de mic. Curentul de întuneric și la iluminare a fost înregistrat cu ajutorul instalației Keithley 2400 conectată la calculator prin interfața IEEE-488 cu o rată de citire a datelor de 10 ms care este condiționată de limitarea aparatului. Întreruperea iluminării a fost asigurată de un obturator mecanic. Caracterizarea contactelor prin măsurarea curbei curent-tensiune la întuneric și iluminare a fost investigată în diapazonul de tensiuni de la -10 V până la +10 V. Toate măsurările au fost efectuate la temperatura de 300 K [246].

Cristalinitatea probelor după procesul de anodizare și după procesul de tratament termic a fost investigată prin tehnica difracției a razelor X. Măsurările difracției a razelor X ale probelor investigate au fost efectuate în intervalul 5 – 90° cu pasul de 0,01 grade și o rată de scanare de 5 grade·min⁻¹ folosind difractometrul Rigaku SmartLab X Ray (Japonia) cu sursa de radiație Cu $K_{\beta 1}=1.39217 \text{ \AA}$, $K_{\alpha 1}=1.540598 \text{ \AA}$ și Cu $K_{\alpha 2}=1.544426 \text{ \AA}$. Tensiunea și curentul tubului fiind de 45 kV și respectiv 200 mA [247]. Identificarea maximelor a fost efectuată prin compararea cu baza de date ICDD (PDF-2).

Razele X având lungimi de undă de 0,01 nm până la 10 nm, la penetrare și ieșire din material ne pot reda informații despre proprietățile materialului investigat. Dimensiunea cristalitelor a fost determinată din difractograma XRD folosind ecuația Scherrer [248,249]:

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{B_{hkl} \cdot \cos\theta} \quad (2.1)$$

unde: D_{hkl} este dimensiunea cristalitelor în direcția perpendiculară pe planurile rețelei (hkl); K este constantă legată de factorul de formă cu o valoare aproape de 1, variind în intervalul de valori de la 0,89 până la 0,94 pentru particule sferice și respectiv pătrate; λ fiind lungimea de undă a razelor X în nm; iar B_{hkl} se determină din valoarea lățimii maximului la jumătatea din înălțime (FWHM).

2.6 Procese litografice, clasificarea, avantaje și neajunsuri. Fotolitografia folosită ca instrument pentru schimbarea direcției de propagare a porilor în structurile semiconductoare de InP

Procesele litografice sunt inevitabile în tehnologiile de confecționare a circuitelor integrate (CI), dar și joacă un rol important în obținerea obiectelor la scară redusă. Datorită cerințelor de a reduce dimensiunile elementelor în CI, au fost dezvoltate tehnici noi ce soluționează problema limitării dimensiunilor (aproximativ 100 nm) care persistă în litografia clasică. Astfel, tehnologiile litografice pot fi clasificate în: fotolitografia (FL) tradițională; litografia ultravioletă extremă; litografia cu fluxul de ioni (FIB) sau raze X; litografia electronică; litografia cu flux laser, litografia de nanoimprint [250,251], fiind grupate în 2 clase: litografia cu mască sau fără mască litografică. Printre acestea fotolitografia fiind cea mai accesibilă și folosită de mult timp. Termenul fotolitografie poate fi tradus din limba Greacă ca „photo” – lumină, “litho” – piatră și “graphy” – a scrie, primul proces având loc prin anii 1820 când inventatorul francez Nicéphore Niépce a folosit asfaltul natural în calitate de fotorezist depus pe o placă de oțel expus la lumina solară într-o cameră obscură [251].

Litografia presupune transferul unui anumit desen pe suprafața substratului care va servi ca șablon pentru următoarele procese tehnologice așa ca corodarea sau depunerea în anumite locuri. În cazul litografiilor cu mască, în calitate de mască poate servi un șablon care este presat în stratul elastic depus pe suprafața substratului pentru cazul litografiei de imprint după cum este schematic prezentat în Figura 2.6a. Cu toate acestea există unele neajunsuri majore la metoda dată fiind caracterizate prin necesitatea încălzirii substratului, rezoluția este mult mai mică decât este necesar la momentul actual, iar după un anumit număr de presări matricea trebuie de curățat și chiar de schimbat. Alegerea viscozității stratului de polimer utilizat în calitate de elastomer joacă

un rol esențial în atingerea rezoluției, fiind mult mai mare în cazul litografiei nanoimprint cu radiație ultravioletă (Figura 2.6b). Cu toate acestea, luând în considerație rezoluția sub 10 nm, echipament nesofisticat, dezavantajul principal constă în deformarea matricei după câteva zeci de presări și dificultatea de confecționare a unei noi matrice [201].

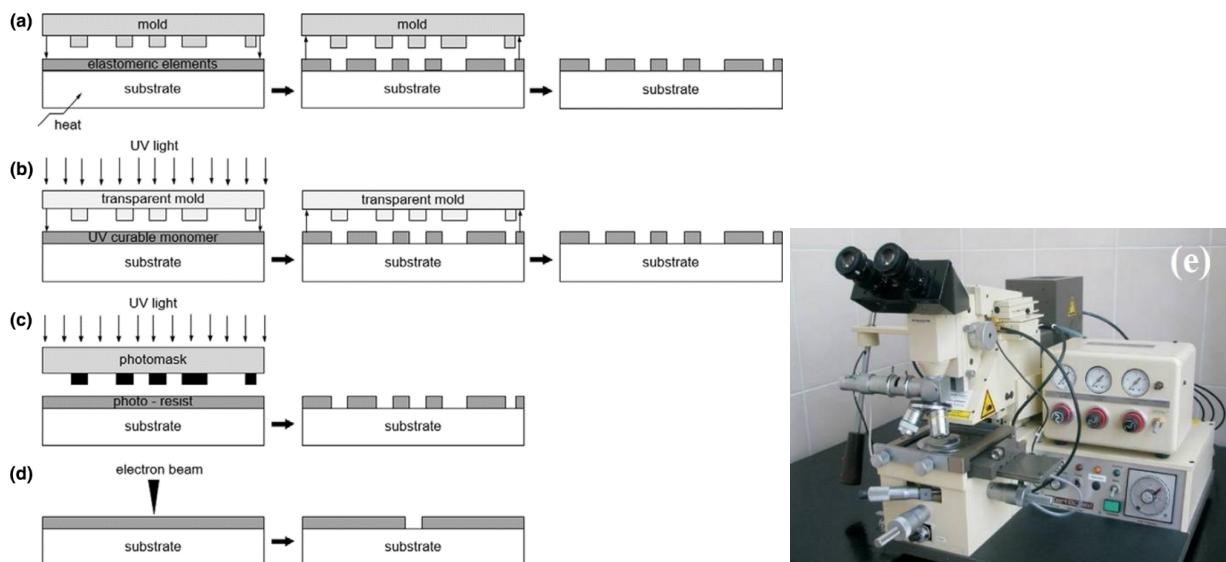


Fig. 2.6. Reprezentarea schematică simplificată a diferitor tehnologii litografice: (a) – litografia de nanoimprint; (b) - litografia de nanoimprint cu UV; (c) – fotolitografia și (d) – litografia cu flux de electroni [201]. (e) – Imaginea instalației Karl Süss AG de fotolitografie folosite în cadrul tezei pentru transferul desenului de pe mască pe suprafața substratului de InP.

În cazurile în care nu se solicită litografia la rezoluții destul de mari, fotolitografia clasică ce presupune expunerea fotorezistului cu radiație UV prin mască FL, este cea mai potrivită abordare, totuși fiind necesar echipament costisitor și încăperi sterile cu iluminare galbenă.

Atingerea unui control și a rezoluțiilor mai înalte poate fi asigurată prin litografia cu fascicul de electroni ce nu necesită mască (vezi Figura 2.6d). Tehnica dată este lipsită de mască fizică, design-ul necesar fiind proiectat la calculator. În afară de aceasta, este folosit de regulă fotorezist poli-metil-metacrilat (PMMA) pozitiv sau negativ ce este sensibil la fluxul de electroni [250]. Cu toate acestea, abordarea dată este mult mai lentă, aria de lucru fiind limitată de spațiul de lucru al microscopului electronic ce permite de a scana suprafața în mod dirijat, instalația fiind destul de scumpă și uneori nu toate laboratoarele au în dotare un astfel de echipament [198]. În afară de aceste dezavantaje, în timpul procesului are loc contaminarea cu ionii de Ga^{+1} folosiți pentru perforarea stratului de rezist cu tehnica FIB, ce duce la înrăutățirea proprietăților electrice și optice ale substratului [219].

Ținând cont de accesibilitatea echipamentului la CNSTM și dimensiuni a măștii FL destul de mari ($25 \times 25 \mu\text{m}^2$) folosite pentru elaborarea structurilor poroase cu pori paraleli cu suprafața și investigarea impactului FL asupra direcției de propagare a porilor descrise detaliat în Capitolul 3.2, anume această abordare a fost utilizată în cadrul tezei (Figura 2.6e), procesul tehnologic fiind descris mai jos.

Dirijarea direcției de creștere a porilor a fost efectuată prin depunerea pe suprafața substratului de *n*-InP a măștii de fotorezist cu formă de pătrat folosind procesele de fotolitografie tradiționale. Cristalul semiconductor a fost tăiat în bucăți mai mici cu suprafața de 1 cm^2 fiind ulterior clătite cu ajutorul băii cu ultrasunete în apă distilată și alcool izopropilic. Depunerea stratului de fotorezist pozitiv AZ 1505 cu grosimea de $1 \mu\text{m}$ pe suprafața cristalului de InP, a avut loc prin centrifugare în instalația Spin Coater CS-05 la $4500 \text{ rotații min}^{-1}$ timp de 40 s. Ulterior probele au fost tratate termic timp de 15 min la temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ pentru a asigura evaporarea solventului din fotorezist. Desenul în formă de pătrate cu dimensiunea de $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ a fost proiectat pe suprafața probei cu fotorezist prin masca de cuarț cu desenul special folosind instalația MJB3 Karl Suss folosind lumină UV de la o lampă de Hg (Figura 2.6e). În final, a fost efectuată dezvoltarea fotorezistului exponat în soluție bazică de NaOH cu verificarea procesului la microscopul optic Zeiss Axio Scope A1.

2.7 Contactarea nanofirelor de GaAs cu ajutorul litografiei cu flux laser

Contactarea nanofirelor individuale a fost efectuată cu ajutorul instalației litografiei cu flux laser $\mu\text{PG 101}$, Heidelberg, fiind alcătuită din câteva părți componente importante: optică - conținând cameră, dioda laser, oglinzi, modulator acusto-optic, lentilă telescopică; electronica; capul de înscriere cu lentile; masa de montare conectată la sistema de vidare pentru fixarea probei și sistemul de aer comprimat pentru capul de înscriere și axa portantă; sistemul de alimentare și calculatorul cu soft de desenare a măștii (Figura 2.7a) [252].

Cu scopul de a detașa nanofirele de GaAs (lungimea de $70 \mu\text{m}$) de la substrat obținute în urma corodării electrochimice în 1 M HNO_3 la tensiunea de 4 V timp de 30 min, proba a fost supusă procesului de sonicare în etanol timp de 15 s în baia cu ultrasunete. Ulterior, cu ajutorul micropipetei au fost depuse câteva picături de suspensie de etanol ce conține nanofire de GaAs pe un substrat de sticlă. Ruperea nanofirelor de pe substrat în timpul sonicării este confirmată vizual prin colorarea etanolului în culoarea neagră, specifică nanofirelor de GaAs. După depunerea lor pe substrat de sticlă, are loc evaporarea rapidă a etanolului. Suprafața este investigată pentru a identifica nanofire individuale de GaAs cu lungimea potrivită și se aplică desenul contactelor ($1,5 \text{ mm} \times 1,5 \text{ mm}$) conform coordonatelor nanofirului, substratul anterior fiind aliniat după 2 puncte

de reper. Prin centrifugare are loc depunerea fotorezistului dublu (LOR 3B și Ma-P 1205) pe suprafața substratului de sticlă cu nanofire de GaAs, ulterior prin aplicarea configurației contactelor are loc expunerea fotorezistului cu laser. Procesul este urmat de dezvoltarea configurației contactelor care au fost depuse la laser și metalizarea cu 50 nm Cr urmat de 250 nm Au prin depunerea în magnetron de la Torr International Inc (model Nr: CRC622-2G2-RF-DC). În pasul final are loc procesul de înlăturare a fotorezistului și metalului din jurul contactelor cu ajutorul Microposit remover 1165 la temperatura de 50 °C cu o agitare mecanică a probei [246].

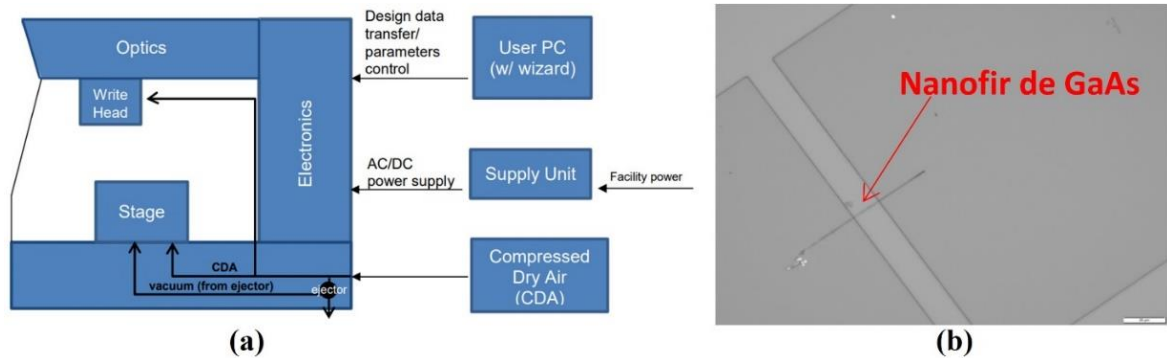


Fig. 2.7. (a) Ilustrarea schematică a instalației μPG 101 [252]. (b) Imaginea luată cu ajutorul microscopului optic a nanofirului de GaAs cu fotorezist dezvoltat în locul depunerii ulterioare a contactelor metalice.

2.8 Instalația de tratament termic a straturilor poroase/nanofire semiconductoare

Transformarea nanofirelor de GaAs în Ga_2O_3 și a nanofirelor de InP în In_2O_3 a avut loc prin tratamentul termic la temperatura de 900 °C în flux de argon cu conținut de 3 % oxigen conform instalației reprezentate schematic în Figura 2.8.

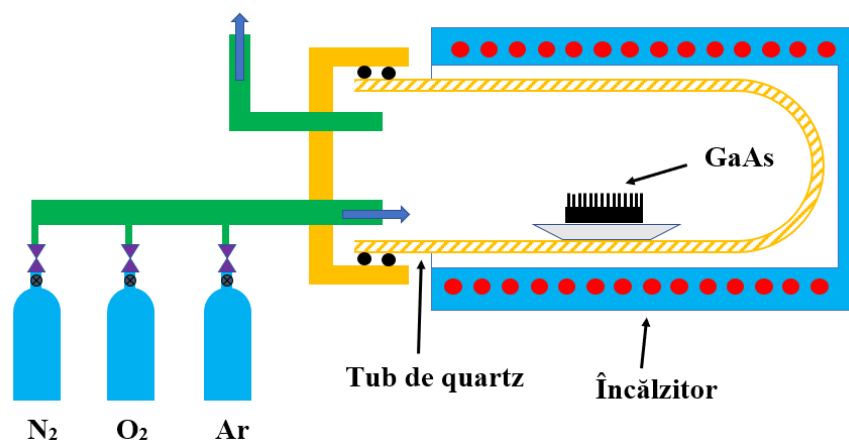


Fig. 2.8. Reprezentarea schematică a instalației de tratament termic a rețelelor de nanofire semiconductoare

Instalația cu reactorul de tip închis constă din tubul de cuarț cu lungimea de 50 cm și diametrul de 8 cm; partea electrică ce permite de a regla tensiunea pe încălzitor asigurând încălzirea până la 1000 °C cu o precizie de 2 °C; reglarea cantității de gaze (amestec de Ar și O₂) se efectuează prin debitmetre manuale. După atingerea temperaturii stabilite, probele plasate în creozotă din ceramică au fost introduse în reactor. Intrarea reactorului se sigilează și capac din inox având conexiuni pentru intrarea fluxului de gaz și evacuarea lui. Deoarece a fost folosită modalitatea de asigurare continuă a fluxului de gaze, reactorul a fost plasat în hotă chimică cu exhaustare.

Durata tratamentului de 1 oră a fost optimizată pentru asigurarea transformării complete a nanofirelor semiconductoare în oxid. Conținutul scăzut de oxigen permite de a transforma selectiv nanofirele de GaAs sau InP în oxid cu păstrarea substratului de GaAs sau InP. Cu scopul de a evita detașarea nanofirelor de pe substratul semiconductor, probele au fost evacuate din reactor după scăderea temperaturii până la 150 °C.

2.9 Concluzii la capitolul 2

1. A fost optimizat designul celulei electrochimice ce presupune poziționarea probei orizontal cu agitarea electrolitului de la suprafață. Configurația dată a celulei electrochimice permite o reîmprospătare mai eficientă a electrolitului de la interfața semiconductor-electrolit, astfel fiind asigurate condiții optime pentru auto-ordonarea porilor în timpul corodării electrochimice.
2. Concentrația purtătorilor de sarcină în cristalele de *n*-InP și *n*-GaAs a fost aleasă de ordinul 10¹⁸ cm⁻³ deoarece la această concentrație se obțin pori cu grosimea pereților de 40 nm, în comparație cu 100 nm – 150 nm în cazul cristalelor cu concentrația purtătorilor de sarcină de 10¹⁷ cm⁻³. De asemenea concentrația purtătorilor de sarcină în cristalul semiconductor influențează și diametrul porilor fiind posibilă obținerea diametrelor sub 100 nm, anume pentru nivelul de dopare de 10¹⁸ cm⁻³.
3. Tehnicile de bază (corodarea electrochimică și depunerea electrochimică în impulsuri) folosite în lucrarea dată pentru obținerea nanostructurilor semiconductoare sunt considerate cost-eficiente și accesibile. Echipamentul tehnologic și de caracterizare folosit se regăsește la Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor din cadrul UTM cu excepția Litografiei cu flux laser (Dresda, Germania) și XRD (București, Germania).

3. ELABORAREA TEHNOLOGIILOR DE OBTINERE A NANOSTRUCTURILOR SEMICONDUCTOARE DE InP ȘI GaAs ÎN ELECTROLIT NEUTRU ȘI CU MORFOLOGIE DIRIJATĂ

3.1 Nanostructurarea cristalelor de *n*-InP și *n*-GaAs în electrolit neutru (NaCl)

Morfologia și proprietățile fizice ale materialelor semiconductoare nanostructurate sunt determinate de mecanismele de formare a porilor în timpul corodării electrochimice a cristalelor semiconductoare [11]. În funcție de mecanismul de creștere, se pot obține pori cu caracteristici diferite: forma și direcția de propagare a lor, viteza de creștere, etc. Pe de altă parte, mecanismul de formare a porilor depinde de proprietățile materialului semiconductor utilizat și de condițiile tehnologice ale procesului de nanostructurare prin corodarea electrochimică [60].

De regulă, în procesul de nanostructurare prin corodarea electrochimică a cristalelor semiconductoare se folosesc electroliți în baza acizilor agresivi așa ca HCl, H₂SO₄, HNO₃, HF etc. sau electroliți alcalini [11] care sunt periculoși pentru utilizator precum și mediul înconjurător. Din acest motiv, elaborarea tehnologiei de nanostructurare în electroliți neutri, prietenoși mediului înconjurător este de o importanță majoră.

Concentrația electrolitului în baza de NaCl are o influență mare asupra morfologiei stratului poros obținut din punct de vedere al diametrului porilor precum și grosimea pereților.

În Figura 3.1a este prezentată imaginea în secțiune transversală a stratului poros obținut prin anodizarea electrochimică a substratului masiv de *n*-InP în soluție apoasă de 3,5 M NaCl timp de 90 s [253]. Vederea în secțiune ne permite de a observa două regiuni poroase, cea superioară fiind stratul de nucleere cu grosimea de aproximativ 3 μm (vezi insertul în Figura 3.1a). Conform studiului anterior [11], creșterea porilor în stratul de nucleere are loc prin dizolvarea directă a materialului de-a lungul direcțiilor <111>B ale structurii blenda de zinc. Porii formați, numiți pori orientați după direcțiile cristalografice, au formă triunghiulară și posedă capacitatea de a se intersecta [11,58]. De regulă acești pori sunt înlăturați prin corodarea chimică izotropă descrisă în capitolul 2, dar au o importanță majoră în procesul de auto-organizare, efect care va fi descris mai detaliat în capitolul 4.1.1. Al doilea strat poros cu grosimea de 32 μm este format din pori paraleli având o direcție de propagare perpendiculară pe suprafața substratului de *n*-InP. Acești pori posedă formă circulară și sunt orientați de-a lungul liniilor de curent, adică perpendicular pe suprafața indiferent de orientarea cristalografică a substratului folosit.

Porii orientați de-a lungul liniilor de curent (CLO) nu se pot intersecta între ei fiind limitați de 2 regiuni a stratului sărăcit, ducând la o auto-aranjare într-o rețea compactă 2D hexagonală fără folosirea proceselor fotolitografice. Creșterea porilor CLO este determinată de formarea oxidului

și dizolvarea acestuia la vârful porilor. Acest lucru este confirmat de curba de polarizare ridicată înaintea procesului de anodizare și prezentată în insertul din Figura 3.1b.

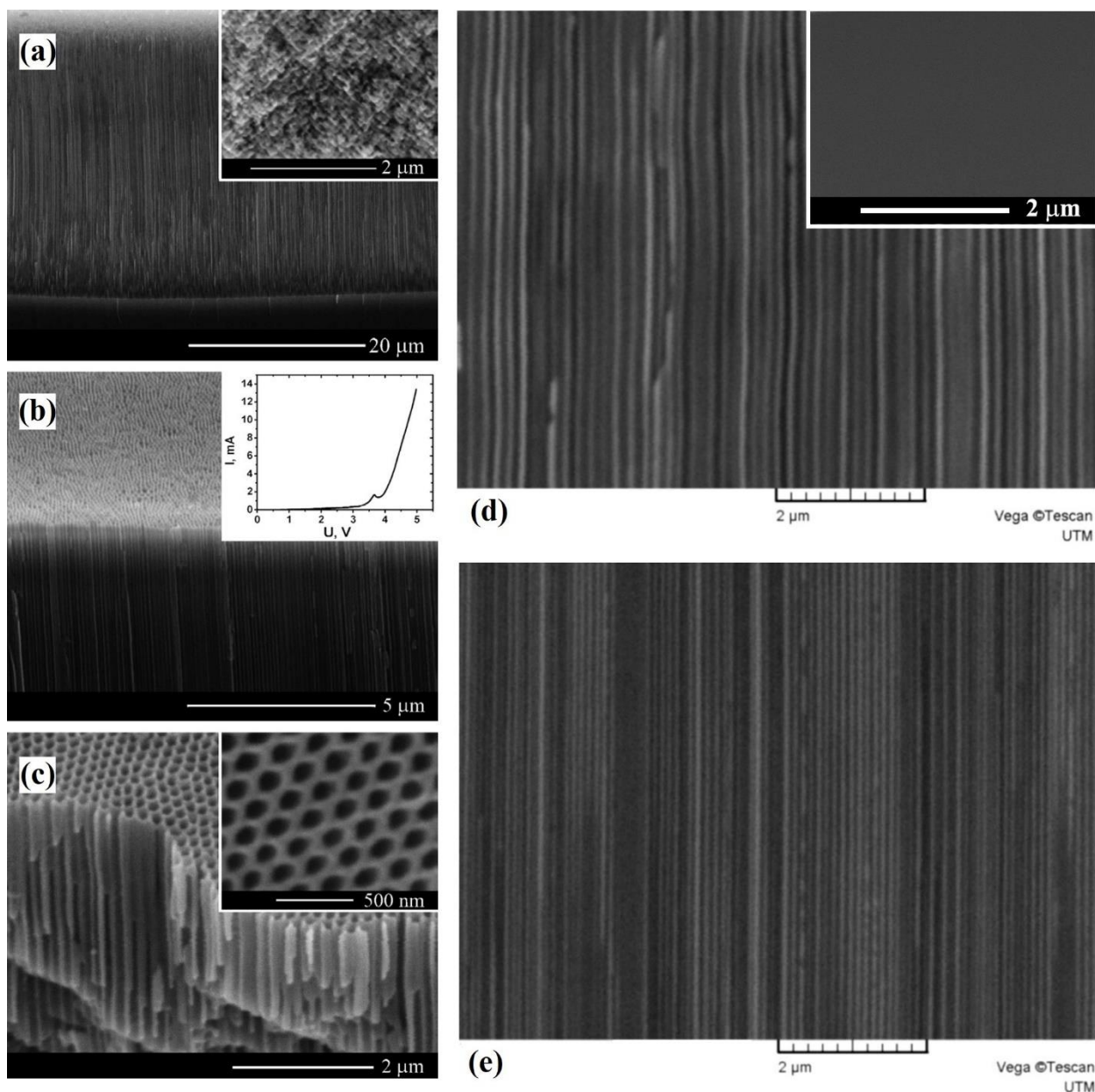


Fig. 3.1. Imagini SEM în secțiune transversală a probei de n -InP poroase măsurată înainte (a) și după (b, c) îndepărtarea stratului de nucleere. Corodarea a fost efectuată în soluție apoasă de 3,5 M NaCl (a, b) și 1,7 M NaCl (c). Inserturile reprezintă stratul de nucleere în secțiune transversală la o scară mărită (a), curba de polarizare (b), vedere de sus a porilor CLO după înlăturarea stratului de nucleere în (c) și imaginea SEM a probei de n -InP până la corodare la aceeași scară ca și imaginea SEM după corodare din (d) [253]. Influența concentrației electrolitului de 1,75 M NaCl (d) și 3,5 M NaCl (e) asupra morfologiei scheletului poros de InP

Conform curbei de polarizare (insertul din Figura 3.1b), începând cu aplicarea tensiunii, curentul invers se mărește lent cu potențialul aplicat și atinge un maxim la tensiunea de 3,5 V. Scăderea curentului după acest maxim este atribuită formării oxidului, care este responsabil de parcurgerea mai dificilă a curentului. De menționat că, scheletul poros din ambele regiuni studiate în secțiune transversal cu ajutorul analizei EDX, a demonstrat o compoziție stoichiometrică inerentă compusului semiconductor InP masiv.

Concentrația electrolitului a demonstrat o influență mare asupra gradului de porozitate a probelor de *n*-InP corodate în soluție apoasă de 3,5 M NaCl și respectiv 1,7 M NaCl la tensiunea de anodizare de 5 V, după cum este prezentat în imaginile din Figura 3.1b,c și Figura 3.1d,e. După procesul de înlăturare a stratului de nucleere de la suprafața probelor poroase de *n*-InP, se observă că porii CLO cu diametrul de 70 nm (Figura 3.1b) și 140 nm (Figura 3.1c) sunt distribuiți în rețele hexagonale 2D. Este necesar de menționat că distribuția spațială auto-ordonată a porilor este obținută fără implicarea proceselor fotolitografice, vezi insertul din Figura 3.1c.

Cu scopul de a efectua un studiu comparativ și de a demonstra posibilitatea anodizării într-un electrolit neutru, corodarea electrochimică a cristalelor de InP a fost efectuată în doi electroliti în baza de HCl și NaCl [254]. După cum se observă din Figura 3.2a, rezultatele corodării electrochimice în NaCl nu sunt inferioare anodizării în electrolit în baza HCl, care este considerat un electrolit de bază pentru nanostructurarea fosfuri de indiu. De menționat că concentrația electrolitilor de HCl și NaCl nu este identică pentru acest studiu. Acest fapt se explică prin alegerea concentrației de 1,4 M HCl din literatura de specialitate fiind obținuți pori auto-organizați și cu diametrul de 70 nm. Astfel, a fost efectuat un studiu sistematic al influenței electrolitului de NaCl asupra diametrului și tendinței de auto-organizare a porilor. Conform Figurii 3.2b diametrul de 70 nm este obținut la concentrația electrolitului de 3,5 M NaCl. Din punct de vedere morfologic, electrolitul de NaCl oferă condiții optime pentru creșterea porilor orientați cristalografic (CO), la tensiuni joase sau densități reduse a curentului aplicat, dar mai înalte de potențialul de formare a porilor (PFP), trecând în rețele de pori paraleli în *n*-InP ce constau din pori orientați după liniile de curent în cazul aplicării tensiunii sau densităților de curent înalte. S-a stabilit că morfologia și mecanismul de formare a porilor este același ca și în cazul corodării electrochimice în HCl. Din Figura 3.2a se atestă o scădere bruscă a vitezei de corodare odată cu durata anodizării (curba albastră). Acest comportament se explică prin dificultatea de pătrundere a electrolitului proaspăt de la interfața suprafață-electrolit în porii cu diametrul de 70 nm fiind caracteristic pentru corodarea electrochimică și a altor compuși semiconductori. Cu toate acestea, viteza de corodare electrochimică este suficient de mare, circa $32 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ în comparație cu $4 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ pentru

corodarea chimică. Astfel, electrolitul bazat pe soluție apoasă de NaCl fiind ecologic, poate fi utilizat pentru cercetarea ulterioară a introducerii porilor în cristale de *n*-InP.

Concentrația optimală a electrolitului a fost determinată reieșind din morfologia obținută după corodare la tensiunea de 5 V cu înlăturarea stratului de nucleere de la suprafață. Studiul a fost efectuat simultan în vederea de sus a probei, precum și secțiunea transversală, datele diametrului porilor fiind sistematizate în Figura 3.2b.

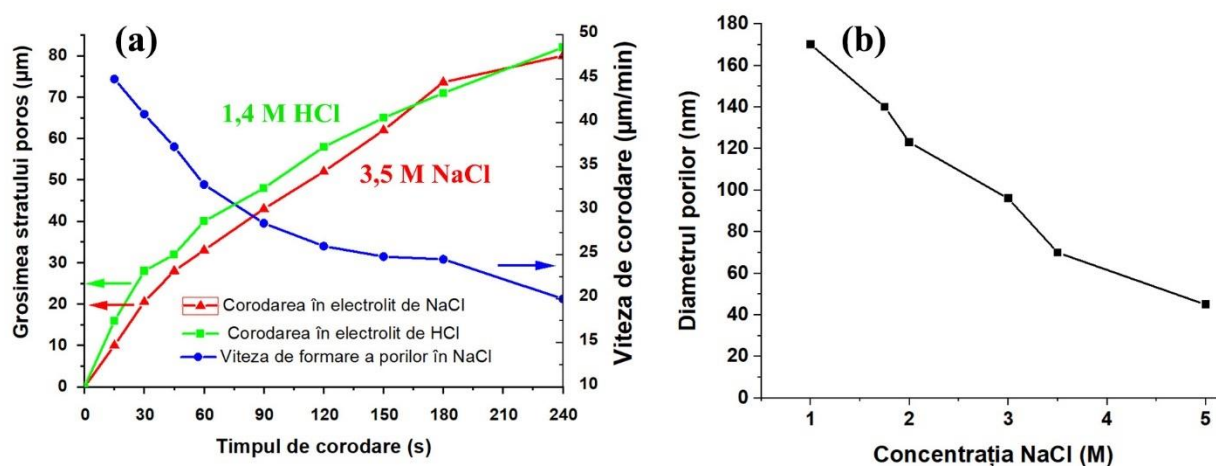


Fig. 3.2. (a) Evoluția grosimii stratului poros și a vitezei de corodare în funcție de durata anodizării a cristalului de *n*-InP în electrolit de 3,5 M NaCl și 5 % HCl [254]. (b) Dependența diametrului porilor în șabloanele de InP după anodizare în dependență de concentrația electrolitului de NaCl: tensiunea de corodare 5 V, temperatura 22 °C

Trebuie de remarcat faptul că compușii semiconductori oferă unele avantaje importante în comparație cu siliciul. În continuare se va cerceta un alt compus semiconductor important pentru aplicații în micro- și nanoelectronică, precum GaAs care este caracterizat prin: (i) mobilitatea electronilor de șase ori mai mare decât a siliciului, ceea ce permite o funcționare mai rapidă a dispozitivelor elaborate [255]; (ii) bandă interzisă mai largă, care permite funcționarea dispozitivelor de putere la temperaturi mai înalte și [256,257]; (iii) banda interzisă directă ce oferă condiții pentru apariția unor proprietăți optoelectronice mai pronunțate în GaAs decât în siliciu care are banda interzisă indirectă; (iv) GaAs poate forma aliaje cu compuși ternari sau cuaternari cu scopul ajustării lățimii benzii interzise, permițând emisia de lumină cu lungime de undă aleasă.

Studiul influenței parametrilor de corodare electrochimică asupra procesului de nanostructurare a fost efectuat pe cristale de *n*-GaAs cu concentrația electronilor liberi de $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ și orientarea cristalografică (111). Specificul orientării (111) constă în posibilitatea corodării electrochimice a pe ambele părți notate ca suprafața - (111)A și (111)B (vezi Figura 3.3a) [246]. Din curba de polarizare obținută până la corodarea electrochimică, s-a stabilit valoarea tensiunii

de circa 2 V la care se produce nucleerea porilor (vezi Figura 3.3b). Intervalul de tensiuni de la 2 V până la 4 V conform curbei de polarizare, poate fi considerat optimal pentru nanostructurarea electrochimică a cristalelor de *n*-GaAs utilizate. Cu scopul de a investiga mai desfășurat impactul asupra morfologiei obținute, s-au folosit trei densități ale curentului și trei tensiuni diferite pentru anodizarea efectuată în regim galvanostatic și respectiv potențiosstatic, menținând aceeași suprafață de 0,2 cm² expusă la electrolit.

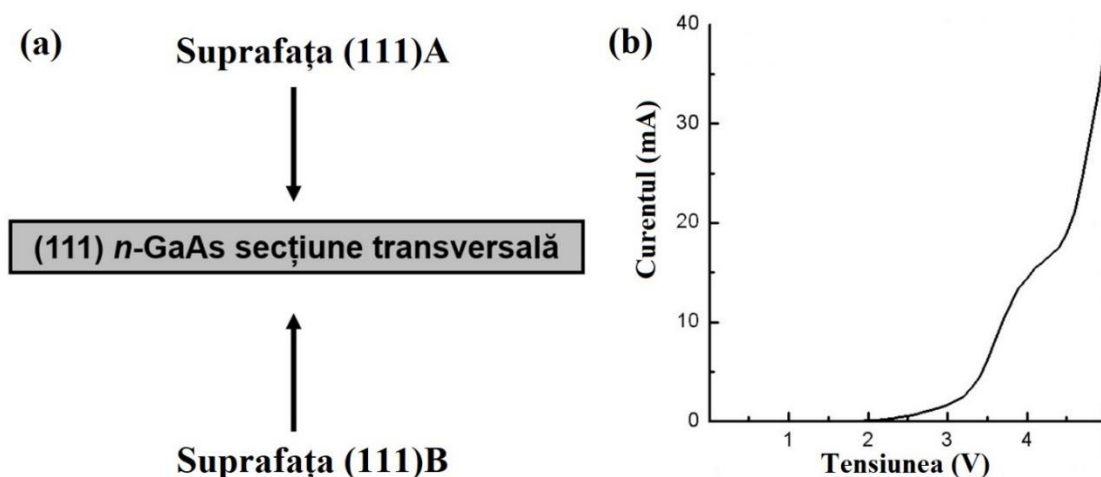


Fig. 3.3. (a) Reprezentarea schematică a cristalului de GaAs în secțiune transversală cu indicarea suprafețelor ce au fost supuse procesului de anodizare și (b) curba de polarizare ridicată înaintea procesului de anodizare cu rata de scanare de 10 mV·s⁻¹ [258]

În Figura 3.4 sunt prezentate imagini SEM ale cristalului de *n*-GaAs anodizat pe suprafața (111)A și (111)B conform reprezentării schematice din Figura 3.3a în electrolit de NaCl cu concentrația de 1,75 M. Se observă o analogie a morfologiei obținute după corodarea electrochimică a cristalelor de GaAs în electrolit de NaCl cu cele raportate anterior în plachetele de GaAs cu același nivel de dopare anodizate în electrolit de HCl [11]. Conform studiului efectuat pe alți compuși semiconductori din grupa III-V, responsabili pentru corodarea electrochimică sunt anionii în loc de cationi [259], anionii fiind aceeași (Cl⁻) pentru electroliții de NaCl și HCl. În stratul poros obținut prin corodarea electrochimică în regim galvanostatic a suprafeței (111)A GaAs (Figura 3.4a) se observă două seturi de pori încrucișați ce se propagă de-a lungul direcțiilor cristalografice <111>, ce este caracteristic pentru porii cristalografici [58,246,260].

Indiferent de orientarea inițială a suprafeței cristalelor de GaAs cu structură cristalină sfalerit, porii tind să crească pe direcțiile cristalografice <111>B, menținând unghiul dintre pori de circa 109° [11,58]. Analizând morfologia obținută în secțiune transversală, se atestă forma triunghiulară a porilor, care în timpul creșterii se intersectează fără a-și schimba direcția de propagare. Anodizarea consecutivă a fost efectuată la trei valori diferite a curentului, ce denotă

scăderea gradului de porozitate concomitent cu micșorarea valorii curentului aplicat, conform Figurii 3.4a. De menționat că morfologia stratului poros la anodizare în regim potențiostatic pe suprafața (111)A GaAs este practic identică cu morfologia obținută în regim galvanostatic (Figura 3.4a).

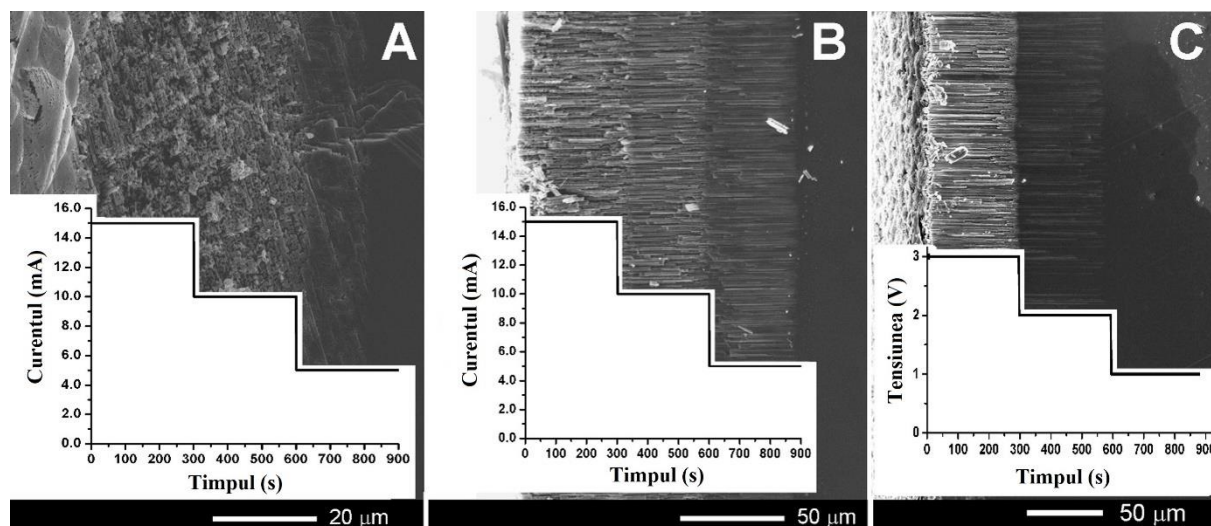


Fig. 3.4. Imagini SEM în secțiune transversală a straturilor poroase de GaAs pentru trei regimuri de anodizare în electrolit de 1,75 M NaCl: (a) regim galvanostatic pe suprafața (111)A GaAs; (b) regim galvanostatic pe suprafața (111)B GaAs; (c) regim potențiostatic pe suprafața GaAs (111)B. Suprafața se află în partea stângă a imaginilor SEM. Graficele inserate reprezintă curenții aplicați (a, b) și potențialul aplicat (c) în timpul anodizării. Imaginile morfologiei stratului poros sunt rotite cu 90 ° și suprapuse cu graficele inserate pentru a evidenția formarea straturilor poroase cu grad de porozitate diferit [246]

Morfologia straturilor poroase este complet diferită după corodarea electrochimică a substratului pe suprafața (111)B GaAs. La aplicarea aceluiași valori a curentului (15 mA, 10 mA și 5 mA din Figura 3.4a) ca și în cazul anodizării pe suprafața (111)A GaAs, obținem de asemenea trei straturi poroase cu grade de porozitate diferite, însă observăm o orientare paralelă a porilor unul față de altul, care se propagă perpendicular pe suprafața cristalului conform Figurii 3.4b. Același comportament de creștere a porilor a fost observat în cazul corodării electrochimice în regim potențiostatic la aplicarea consecutivă a tensiunii de 3 V, 2 V și 1 V (vezi Figura 3.4c). La aplicarea tensiunii de 1 V nu are loc creșterea porilor în adâncime. Acest fapt poate fi explicat prin aplicarea tensiunii mult mai joase decât valoarea potențialului de nucleere a porilor (1,8 V) estimat din caracteristica curent-tensiune din Figura 3.3b, care se potrivește cu concentrația purtătorilor de sarcină a substratelor de GaAs folosite. Rezultatele obținute la anodizarea suprafeței (111)B GaAs

sunt promițătoare pentru elaborarea șabloanelor poroase și nanomembranelor în bază de GaAs cu pori paraleli. Astfel, investigațiile ulterioare vor fi axate anume pe această suprafață.

Cu scopul de a se clarifica dacă porii obținuți pe suprafața (111)B GaAs sunt pori orientați după liniile de curent sau pori cristalografici, în continuare se vor discuta rezultatele morfologiilor la scară mărită pentru cele două regimuri de corodare electrochimică redată în imaginile din Figura 3.5. În cazul regimului de anodizare galvanostatic se observă porii care se propagă perpendicular pe suprafața substratului, precum și pori orientați în alte direcții (înclinați) cu o intersecare reciprocă (vezi Figura 3.5a).

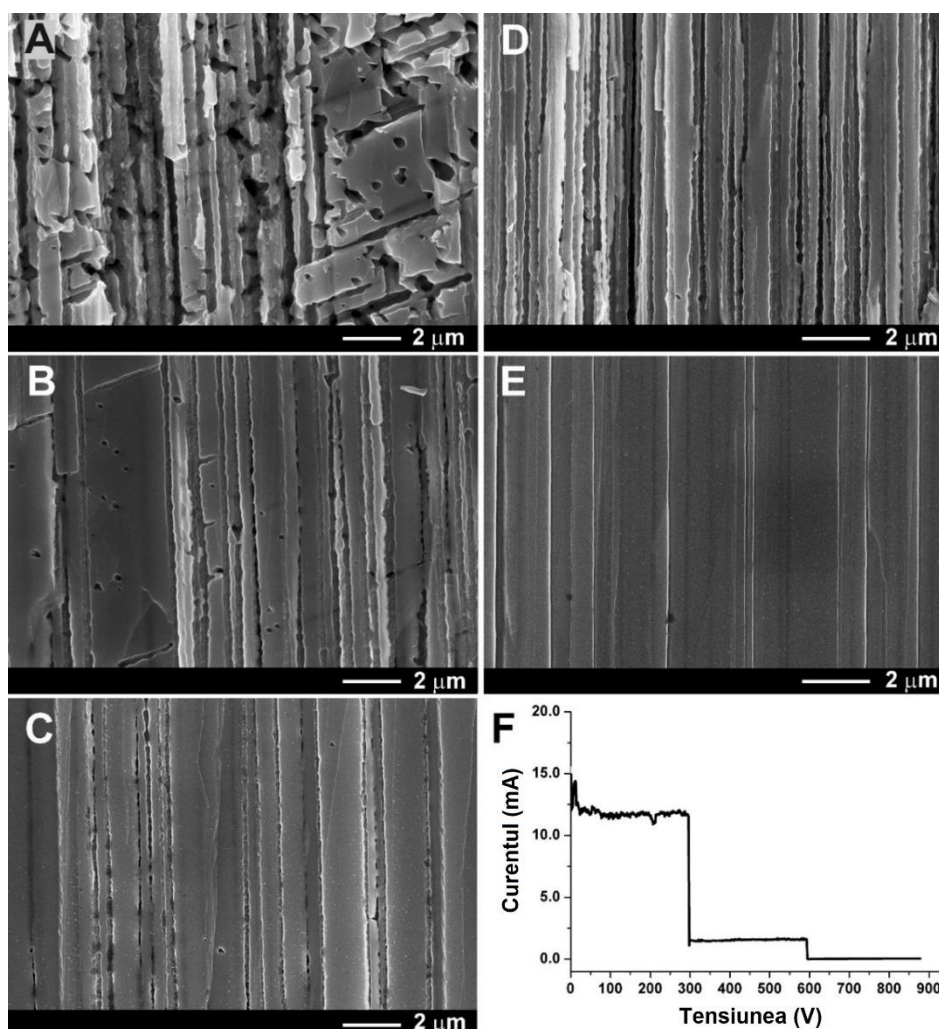


Fig. 3.5. (a, b, c) Imagini SEM la scară mărită a morfologiei cu grad diferit de porozitate din Figura 3.4b, după corodarea electrochimică în regim galvanostatic a suprafeței (111)B

GaAs. (d, e) Imagini SEM la scară mărită a straturilor poroase obținute prin corodarea electrochimică în regim potențiosstatic din Figura 3.4c. (f) Dependența curentului în timp la corodarea electrochimică cu aplicarea consecutivă a tensiunilor de 3 V, 2 V și 1 V pentru imaginile din Figura 3.4c [246]

La aplicarea valorilor mai mici ale curentului la anodizare (vezi Figura 3.5b,c), are loc micșorare bruscă a numărului de pori înclinați, observându-se o predominare a porilor orientați perpendicular pe suprafață, conform Figura 3.5c. Spre deosebire de anodizarea în regim galvanostatic, morfologiile obținute în regim potențiostatic prezentate în Figura 3.5d,e denotă formarea unui strat poros uniform cu pori paraleli, orientați perpendicular pe suprafață. Pentru ambele regimuri (galvanostatic și potențiostatic) de corodare electrochimică, sunt caracteristici porii cu pereți ondulați, modulația fiind explicată de dependența curentului în timp la aplicarea tensiunii constante, conform Figurii 3.5f. Aplicând potențialul de 3 V, se observă un comportament al curentului relativ stabil, cu valoarea de 13 mA și cu fluctuații minore. Odată cu scăderea tensiunii la 2 V în timpul procesului de corodare, are loc micșorarea valorii curentului până la 5 mA, manifestând o stabilitate mai înaltă în timp. Astfel, putem dirija cu morfologia porilor, formând pori cu pereți netezi, alegând o valoare joasă a potențialul aplicat care nu induce auto-oscilații ale curentului (vezi Figura 3.5e) [246].

În continuare se va investiga specificul creșterii porilor în cristalele de *n*-GaAs la anodizarea în NaCl, prin aplicarea diferitor valori a tensiunii cu o consecutivitate în creștere și descreștere [57], cu scopul de a identifica posibilitatea creșterii porilor orientați după liniile de curent în afară de porii cristalografici caracteristici pentru GaAs.

Anterior s-a menționat că porii cristalografici în GaAs mereu se propagă după direcția $\langle 111 \rangle_B$, demonstrarea experimentală fiind prezentată în Figura 3.6a,b în care se compară straturile poroase de GaAs obținute prin corodarea electrochimică a cristalelor cu orientări cristalografice diferite, sau folosind substrat de (111) GaAs, dar anodizat pe suprafața (111)A sau (111)B (vezi Figura 3.4a,b) [246]. În cazul anodizării plachetei de GaAs cu orientarea cristalografică (100), se obține strat poros format din pori înclinați, orientați după direcția $\langle 111 \rangle$ care se intersectează între ei formând un unghi de $54,5^\circ$ (vezi Figura 3.6a) [11], morfologie similară obținută în urma anodizării cristalelor (111) GaAs pe suprafața (111)A. Pe lângă porii primari, Lee și colegii [158], au observat pori ramificați secundari care se propagă după direcția $\langle 001 \rangle$, fiind orientați perpendicular pe suprafața substratului (100) GaAs. De menționat este faptul că, formarea porilor primari perpendiculari pe suprafața substratului de GaAs are loc folosind cristale cu orientarea (111)B (Figura 3.6b). De menționat că deoarece forma porilor este triunghiulară, în continuare pentru a vorbi despre mărimea porilor nu se va folosi termenul de diametru dar mărimea în secțiune transversală, iar termenul de diametru pentru pori sau nanofire de formă circulară.

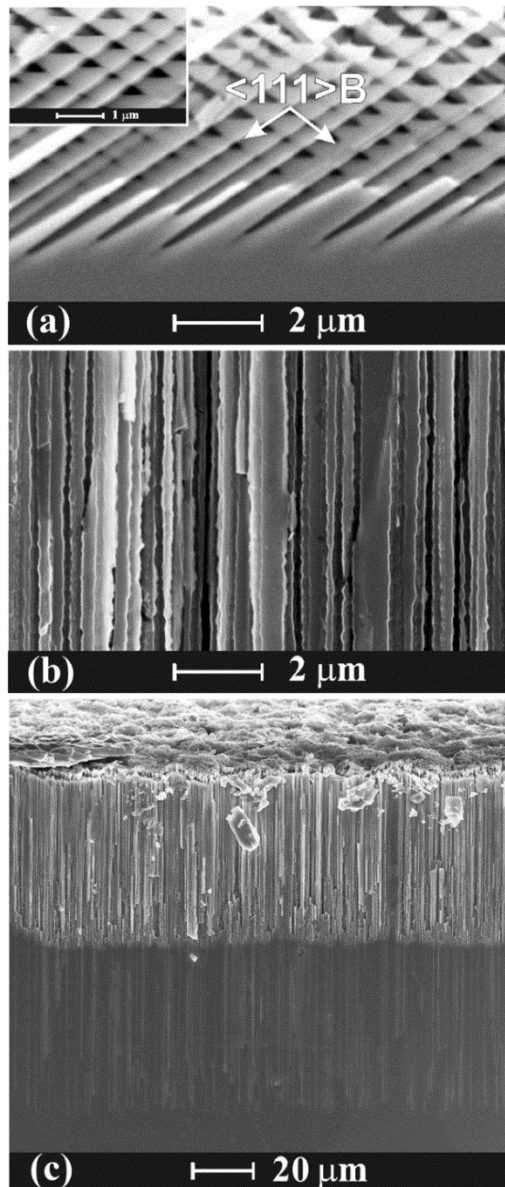


Fig. 3.6. (a) Imaginea SEM în secțiune transversală a unui strat poros de GaAs produs pe cristal de n -GaAs (100) anodizat într-un electrolit de 5% H_2SO_4 în regim galvanostatic la curent constant $j = 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ timp de 60 de minute. Pentru nucleerea uniformă a porilor, suprafața a fost preliminar supusă anodizării în impulsuri cu o amplitudine a impulsului $j=300 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ și o durată a impulsului $t=0,8 \text{ s}$ [11]. (b) Imaginea SEM a stratului poros obținut prin anodizarea substratului de GaAs (111)B în electrolit de 1,75 M NaCl în regim potențiostatic la tensiunea aplicată de 3 V. (c) O structură poroasă cu două straturi obținută prin schimbarea tensiunii aplicate de la 3 V la 2 V în timpul anodizării în electrolit de 1,75 M NaCl [57]

Un interes sporit reprezintă regiunea cu tranziția porilor la interfața dintre două straturi poroase cu grade diferite de porozitate, obținute prin schimbarea tensiunii de anodizare de la 3 V

la 2 V, vederea în secțiune transversală din Figura 3.6c. Analizând primul strat poros de la suprafață (poros 1, Figura 3.6c) în vederea de sus, obținut la corodarea cu tensiunea de 3 V, observăm în Figura 3.7a, formarea porilor cu formă triunghiulară, criteriu specific porilor cristalografici. Oricum, scopul este de a investiga dinamica creșterii porilor în adâncime, astfel s-a efectuat o desprindere mecanică cu bisturiul a stratului poros, evitând implicarea îndepărtării stratului poros prin metoda chimică, care poate afecta forma geometrică a porilor. După desprinderea stratului poros, pot fi observați pori cu o morfologie mai complexă la interfața stratului poros 1 și poros 2, ce corespunde segmentului de pori creșcuți la schimbarea tensiunii de la 3 V la 2 V (Figura 3.7b).

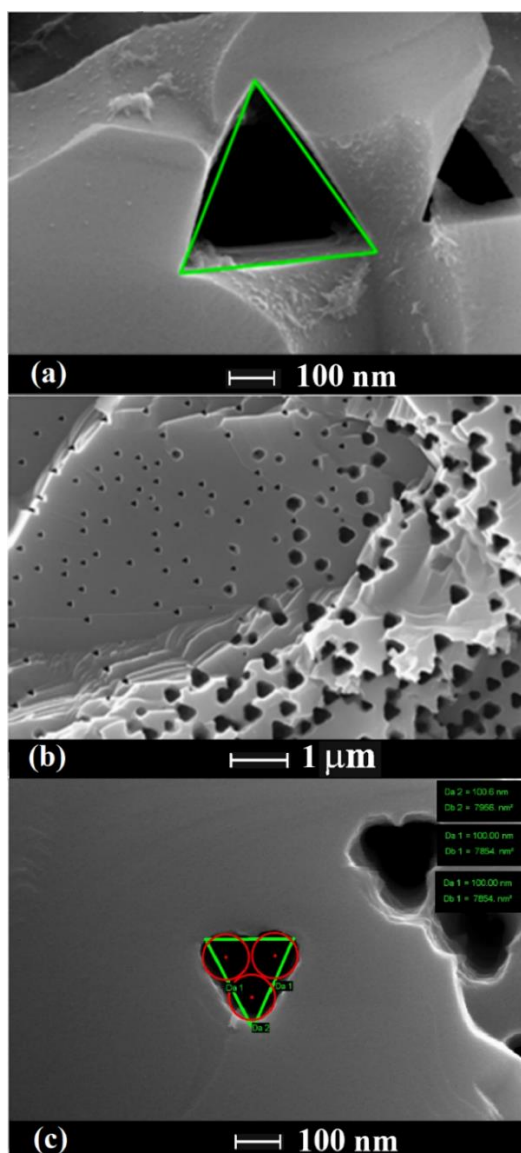


Fig. 3.7. (a) Imagine SEM a porilor de pe suprafața unui cristal de GaAs obținuți la tensiunea aplicată de 3 V. (b) Morfologia porilor în clivajul dintre straturile poroase cu diferite grade de porozitate obținute la tensiunea de anodizare de 3 V și 2 V. (c) Analiza formei porilor de la interfață dintre cele două straturi poroase [57]

Ținând cont de influența valorii tensiunii aplicate asupra dimensiunii în secțiune transversală a porilor, în Figura 3.7b observăm pori cu diverse dimensiuni și forme, amplasați la adâncimi diferite ce corespund anumitor plane de secționare ca urmare a detașării mecanice a stratului poros. Explicația constă în viteză de creștere asimetrică a porilor în adâncime, după cum este prezentat în Figura 3.6c, formând o linie neuniformă între straturile poroase anodizate la tensiuni diferite. O atenție sporită și o analiză mai detaliată merită de acordat porilor cu o formă neobișnuită (vezi Figura 3.7c) și care conform studiului literaturii de specialitate sunt observați pentru prima dată. Modelând forma lor geometrică, folosind trei circumferințe cu diametrul de 100 nm, putem observa că ele se încadrează perfect într-un triunghi. După cum se cunoaște, forma circulară este caracteristică porilor orientați după liniile de curent, însă, până în prezent nu s-a raportat obținerea porilor orientați după liniile de curent în GaAs [6], fiind necesar un studiu suplimentar al naturii porilor cu forma prezentată în Figura 3.7c.

Pentru a introduce claritate la această întrebare, a fost studiat cum are loc evoluția porilor în zona de tranziție dintre straturile poroase formată datorită trecerii de la tensiune înaltă către tensiune joasă. Comparând imaginile din Figura 3.7a și Figura 3.8a, putem constata că la comutarea tensiunii de corodare de la 3 V la 2 V (Figura 3.8b), reducerea dimensiunii în secțiune transversală a porilor triunghiulari de la 400 nm la 100 nm nu are loc instantaneu, dar prin intermediul celor trei pori circulari menționați anterior și anume în vederea de sus prin intermediul microscopiei electronice. Vederea în secțiunea transversală a unui por individual, sugerează că tranziția de la dimensiune în secțiune transversală mare la mică are forma de pâlnie. Morfologie similară în formă de consecutivitate de pâlnii numiți pori tetraedrici a fost raportată de Langa și alții [60] utilizând cristale de *n*-GaAs cu orientarea (100). Autorii lucrării au menționat apariția lanțului de pori ce își modifică dimensiunea în secțiune transversală în timp datorită auto-oscilațiilor induse în procesul de anodizare. În cazul nostru, schimbarea tensiunii duce la formarea doar unui por tetraedric unic. Ca un avantaj a utilizării cristalelor de GaAs cu orientarea (111)B cu creșterea porilor perpendicular pe suprafața plachetei, este posibilitatea vizualizării de sus a acestei morfologii în formă de pâlnie.

Modificarea tensiunii duce la o reducere considerabilă a curentului de la 12 mA ($U=3$ V) până 2 mA ($U=2$ V) conform Figurii 3.8b. Din dependența curentului în timp observăm o scădere de scurtă durată a valorii curentului sub 2 mA (insertul din Figura 3.8b), până la stabilizarea curentului, ducând la reducerea și mai pronunțată a dimensiunii în secțiunea transversală a porului, marcat prin săgeata roșie din stânga în Figura 3.8a.

S-au întreprins încercări și de alte echipe de a obține pori circulari în (111) GaAs prin obținerea porilor inițial triunghiulari în prima etapă în electrolit de HCl și corodarea ulterioară în

acid citric la tensiunea aplicată de 100 V [146]. Porii circulari obținuți, au căpătat forma dorită, însă ei nu reprezintă pori orientați după liniile de curent. Anume corodarea în acid citric a dus la mărirea dimensiunii în secțiune transversală și obținerea formei circulare a porilor, datorită corodării izotrope a pereților porilor triunghiulari. Admitem că și în cazul nostru, cu morfologia celor trei pori circulari încadrați în triunghi, are loc o corodare izotropă laterală a pereților în modul dinamic de anodizare determinat de variația curentului în timp (dI/dt) din Figura 3.8b.

Morfologie cu pori circulari a fost raportată și în cazul utilizării plachetelor de (100) GaAs anodizate în amestec de H_2SO_4 și soluție de dimetilformamidă [80]. Însă, ei de asemenea nu pot fi considerați ca pori orientați după liniile de curent, cu toate că au forma circulară. Acestea s-au dovedit a fi nu porii veridici, deoarece au o adâncime mai mică de $1\ \mu m$ și reprezintă gropi circulare pe suprafața plachetei de GaAs, fără efectuarea studiului evoluției creșterii porilor în secțiune transversală cu scopul de a demonstra propagarea după liniile de curent.

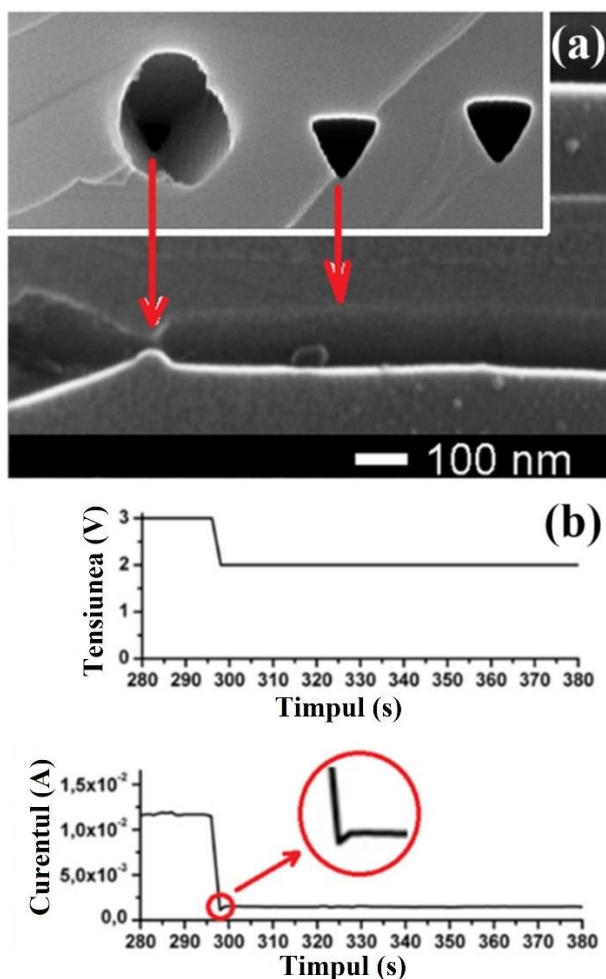


Fig. 3.8. (a) Imaginea SEM în secțiune transversală care ilustrează tranziția unui por cu dimensiuni mari către un por cu dimensiuni mici la comutarea tensiunii de anodizare de la 3 V la 2 V. Insertul reprezintă vedere frontală. (b) Dependența tensiunii și curentului în timp în procesul de tranziție de la tensiunea de 3 V la 2 V [57]

Un impact major asupra morfologiei a fost observat la aplicarea tensiunii în trepte de la valoare mai mică la mare în timpul procesului de corodare electrochimică. În Figura 3.9a,b este prezentat un studiu comparativ al morfologiei stratului poros obținut la corodarea cu tensiunea constantă de 2 V și a morfologiei porilor crescuți într-un mod dinamic de comutare cu creșterea tensiunii în trepte (de la 2 V la 3 V) conform graficului din Figura 3.9c. Se observă că la aplicarea tensiunii în trepte are loc schimbarea formei porilor din triunghiulară în circulară, dar și o modulare a pereților porilor indicată cu săgeata din Figura 3.9b, având un mecanism de creștere similar porilor tetraedrici discutați mai sus. Putem constata că consecutivitatea aplicării tensiunii de anodizare are un impact mare asupra morfologiei stratului poros. Spre deosebire de cazul aplicării tensiunii în descreștere ca rezultat formându-se câteva straturi poroase cu grad de porozitate diferit, în cazul aplicării tensiunii de anodizare în creștere se va forma doar un strat poros fiindcă aplicarea tensiunii cu valoare mai mare va reordona startul poros precedent obținut la tensiune cu valoare mai mică.

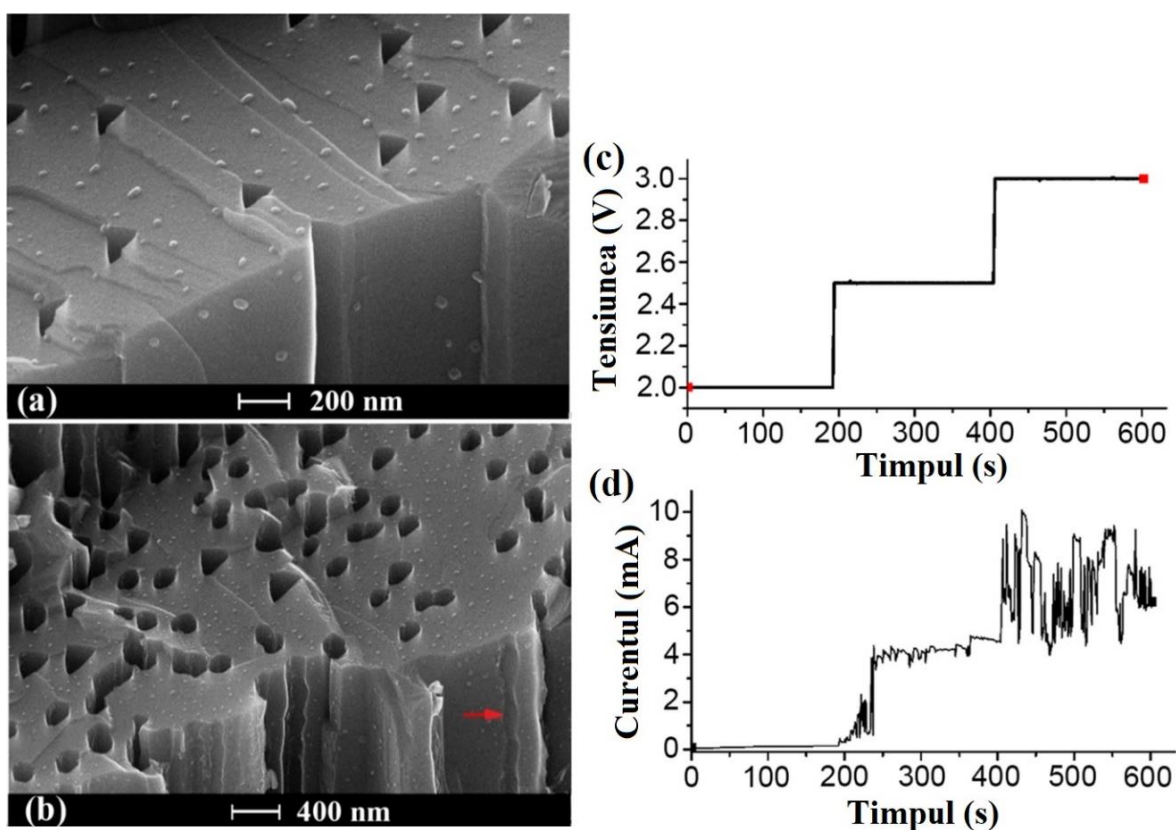


Fig. 3.9. (a) Imaginea SEM a porilor produși în substratul de GaAs(111)B la tensiunea de anodizare aplicată de 2 V. (b) Imagine SEM a porilor obținuți în regim tranzitoriu de anodizare cu comutarea tensiunii aplicate de la 2 V la 3 V. Diagrama tensiunii (c) și a curentului (d) în timpul comutării tensiunii în trepte de la 2 V la 2,5 V și la 3 V [57]

3.2 Fabricarea straturilor poroase de *n*-InP după design cu implicarea proceselor de fotolitografie

În capitolul 3.1 a fost demonstrată formarea structurii poroase de InP, prin anodizarea în soluție de NaCl, ce constă din pori orientați după liniile de curent și perpendiculari pe suprafața probei (vezi Figura 3.1). Propagarea perpendiculară a porilor pe suprafață se explică prin configurația celulei electrochimice descrise în capitolul 2, specificul fiind aplicarea contactului electric în partea de jos a probei, iar anodizarea se efectuează din partea de sus, liniile de curent alegând calea mai puțin rezistivă (cea mai scurtă). Cu toate acestea, se poate de dirijat cu direcția propagării porilor din perpendicular în paralel cu suprafața, prin tehnologia raportată de Tiginyanu și alții [261], ce implică aplicarea fâșiilor de fotorezist pe suprafața probei înaintea procesului de anodizare. Fotorezistul (FR) aplicat are rolul de barieră pentru propagarea liniilor de curent, astfel porii de la hotarul măștii de FR, formați prin suprafețele neprotejate se vor propaga inclusiv și sub FR, orientarea lor fiind paralelă cu suprafața.

Luând drept bază tehnologia elaborată anterior [261], însă cu introducerea unor optimizări esențiale ce constau în schimbarea formei geometrice a măștii de FR și anume, fâșiile au fost înlocuite cu pătrate cu dimensiunea de $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ (vezi Figura 3.10a). Noutatea și importanța acestei abordări constă în creșterea porilor sub FR din toate cele patru laturi ale măștii cu forma pătrat, spre deosebire de creșterea porilor doar din două laturi sub masca în formă de fâșie. Astfel, porii de la marginea FR propagându-se din toate cele 4 direcții spre centrul măștii pătratului (Figura 3.10a) în timpul anodizării, formează o morfologie impresionantă (vezi Figura 3.10b) datorită procesului de auto-organizare anume a porilor CLO în spațiul limitat sub FR. De menționat că anodizarea în regimul de formare a porilor CO, adică la tensiuni aplicate sau densități mici ale curentului, nu va rezulta în formarea a astfel de morfologii complexe.

De remarcat faptul că forma geometrică a măștii utilizate joacă un rol decisiv asupra morfologiei finale. Atragem atenția că dacă un colț al măștii este rotunjit (colț marcat cu * în Figura 3.10b), apar schimbări în desenul final datorită interacțiunii mai slabe între pori, comparativ cu cazul colțului ascuțit în care porii interacționează din 2 direcții fiind impuși să lupte pentru spațiu. Formarea unei astfel de morfologii după design se datorează specificului porilor orientați după liniile de curent ce constă în menținerea a două regiuni sărăcite de sarcină (2W) între doi pori vecini fără a se intersecta, fiind explicat mai detaliat în capitolul 4.3 și Figura 4.9a,b, spre deosebire de porii cristalografici în GaAs care se pot intersecta, descriși anterior în capitolul 3.1. Demonstrarea experimentală a dependenței puternice a morfologiei obținute de forma măștii este prezentată în Figura 3.10d [262]. Insula din centrul figurii reprezintă suprafața necorodată de InP

ca rezultat al stopării controlate a anodizării, indicând posibilitatea de control al creșterii și stopării dezvoltării porilor. Demonstrarea repartizării liniilor de curent sub masca fotolitografică este prezentată în simularea efectuată în QuickField din Figura 3.10e.

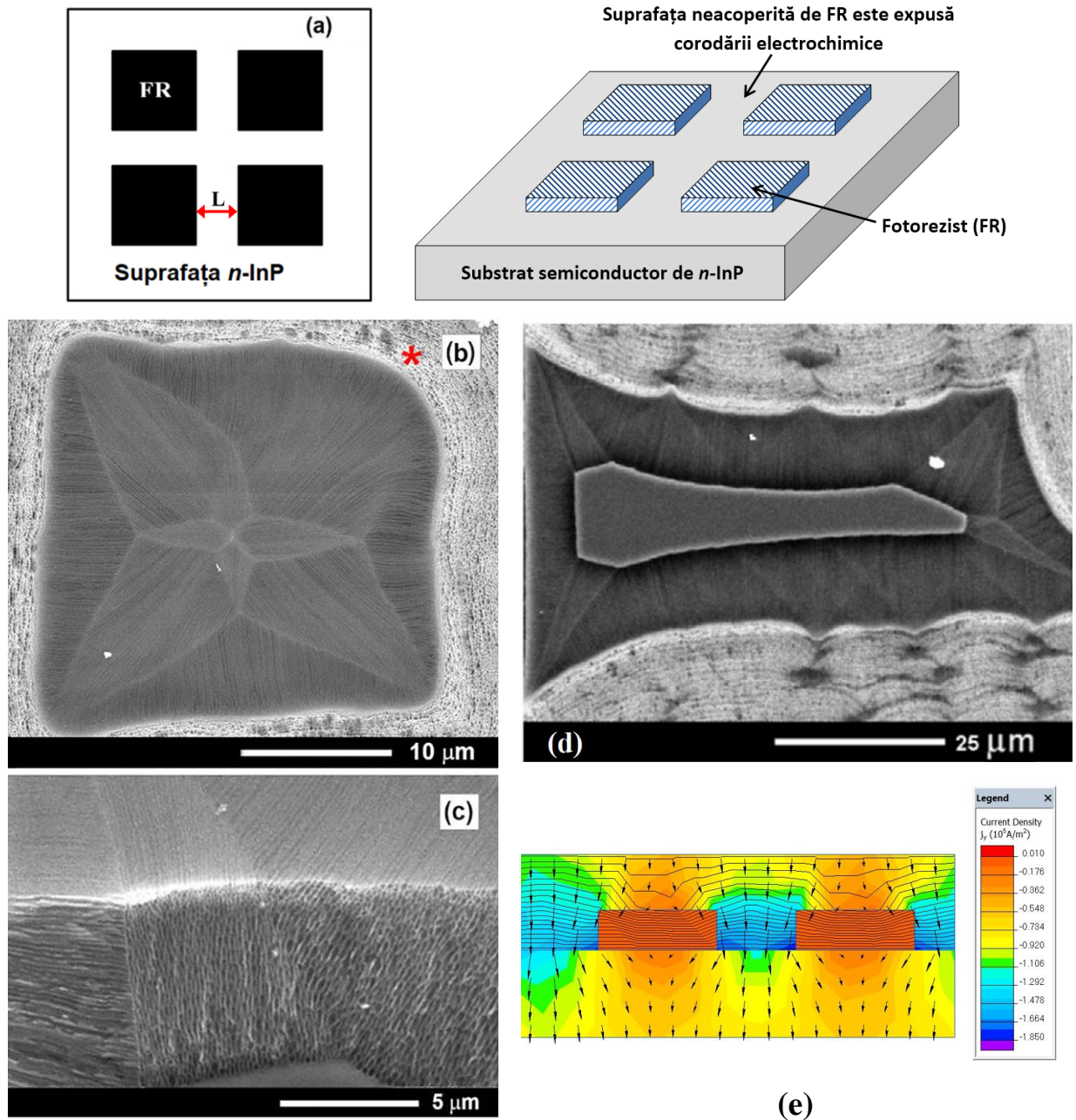


Fig. 3.10. (a) Reprezentarea schematică în vedere de sus și sub unghi a design-ului măștii utilizate pentru corodare. Imagini SEM ale suprafeței probei de InP după corodarea electrochimică folosind abordarea cu mască în formă de pătrat din (a): (b) – vedere de sus după înlăturarea stratului de fotorezist, (c) – vedere în secțiune transversală înclinată din (b) [263]. (d) Imaginea SEM a stratului poros obținut prin corodarea electrochimică folosind mască FL cu formă neregulată [262]. (e) Simularea distribuției liniilor de curent cu mască FL pe suprafața semiconductorului

Aranjarea porilor după design are loc nu doar la suprafață, dar și în adâncime, fapt demonstrat prin secționarea probei prin regiunea cu masca FR pătrat, fiind demonstrată aceeași aliniere a porilor și în adâncime după cum se vede în Figura 3.10c. Grosimea stratului poros cu pori orientați, poate fi dirijată prin controlul aranjării pătratelor FR, în special distanța dintre ele (notat L în Figura 3.10a). Pentru o grosime mai mare a stratului poros, fiind necesară o valoare L mai mare, un studiu mai detaliat al adâncimii stratului poros obținut în funcție de distanța între suprafețele de FR fiind efectuat în lucrarea publicată anterior [254].

3.3 Nanostructurarea electrochimică a cristalelor de GaAs: de la straturi poroase spre nanostructuri uni-dimensionale (nanofire)

În continuare, se va descrie procesul de corodare electrochimică comparativă a cristalelor de *n*-GaAs pe suprafața (111)B, în electroliți în bază de NaCl și HNO₃, precum și optimizarea parametrilor tehnologici pentru formarea într-un singur pas a nanofirelor de GaAs cu formă triunghiulară orientate perpendicular pe substrat [246].

Obținerea nanofirelor de GaAs a fost raportată de Lee și colegii [158], prin corodarea electrochimică a substraturilor de *n*-GaAs cu orientarea cristalografică (100) și nivelul de dopare de ordinul de 10¹⁸ cm⁻³ în electrolit de KOH. Conform curbei de polarizare, ridicate înaintea anodizării, procesul de corodare este compus din trei porțiuni. Prima porțiune: intervalul de tensiuni de la 3 V – 4,5 V, având valori mai înalte decât potențialul de formare a porilor de 3 V, este responsabil de formarea nanofirelor de GaAs cu formă triunghiulară. A doua porțiune: în intervalul de tensiuni 4,5 V – 6,5 V, are loc texturarea suprafeței, pe când la tensiuni mai mari de 6,5 V, porțiunea trei, aceasta este caracterizată prin poleirea electrochimică a suprafeței. Folosind orientarea (100), autorii lucrării au reușit să obțină o rețea de snopi de nanofire care sunt înclinate față de suprafață, înclinarea fiind caracteristică pentru această orientare cristalografică [158] sau substraturi de (111) GaAs pe suprafața (111)A conform rezultatelor obținute în capitolul 3.1.

Cu creșterea dimensiunii porilor triunghiulari în secțiune transversală, la un timp de anodizare îndelungat și o tensiune aplicată mai mare, pereții porilor sunt corodați și se obțin nanofire cu o secțiune transversală triunghiulară [158]. Asoh și colegii au produs, matrice alcătuite din coloane de GaAs cu secțiune transversală triunghiulară, care au fost obținute prin corodarea chimică anizotropă a matricelor cu pori triunghiulari formați inițial prin corodarea anodică a cristalelor de (111) GaAs într-un electrolit de HCl [145].

Studiul din capitolul 3.1 efectuat pe nanostructurarea electrochimică a cristalelor de (111)GaAs în NaCl a fost efectuat la tensiunea maximă aplicată de 3 V. Cu scopul de a obține nanofire de GaAs prin corodarea electrochimică într-un singur pas tehnologic, similar studiului

din [158], vom folosi orientarea cristalografică (111)B ce ne va da posibilitate de a orienta nanofirele perpendicular pe suprafață, ca și în cazul porilor din Figura 3.5d.

Experiențele efectuate cu tensiunea aplicată de 4 V în timpul corodării cristalelor de (111)B GaAs în electrolit în baza de NaCl cu concentrația de 1,75 M, nu s-au soldat cu formarea nanofirelor, ci s-au format un număr mai mare de pori înclinați, morfologia devenind asemănătoare cu cea obținută la corodarea electrochimică la aplicarea curentului de 14 mA (Figura 3.5a). Tendința de formare a nanofirelor de GaAs în NaCl, a fost observată abia la aplicarea potențialului de 6 V, cu o creștere semnificativă concomitentă a porilor înclinați care intersectează nanofirele ce se propagă perpendicular pe suprafață (vezi Figura 3.11a). La aplicarea valorilor tensiunii și mai mari, duce la formarea și distrugerea concomitentă a nanofirelor prin electropoleire. Încercările de a obține nanofire integrale în electrolit ecologic în bază de NaCl, nu s-a soldat cu succes, obținându-se doar segmente de nanofire, cauza fiind apariția porilor secundari (înclinați) care le întretaie cu mărirea valorii tensiunii aplicate.

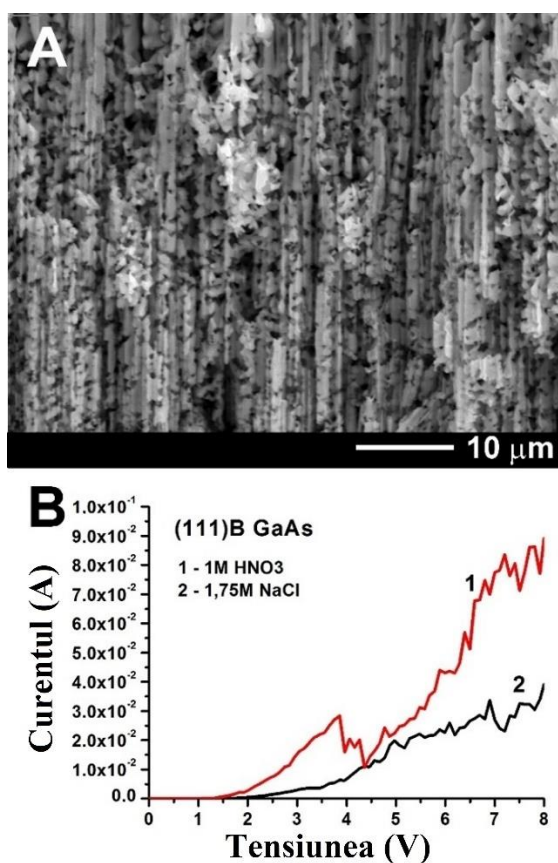


Fig. 3.11. (a) Imagine SEM ce demonstrează obținerea nanofirelor de GaAs întrerupte pe suprafața (111)B corodată în electrolit de 1,75 M NaCl la tensiunea aplicată de 6 V. (b) Caracteristicile curent-tensiune înregistrate înaintea procesului de corodare a substratului de (111)B GaAs în electrolit de 1 M HNO₃ (curba 1) și 1,75 M NaCl (curba 2) (viteza de scanare 50 mV·s⁻¹) [246]

În Figura 3.12 sunt prezentate nanofire de GaAs obținute prin anodizare la tensiunea de 3 V în electrolit de 1 M HNO₃ timp de 20 min. Nanofirele sunt orientate perpendicular pe suprafață datorită utilizării cristalelelor cu orientarea cristalografică (111)B (Figura 3.12a), cu propagare similară a porilor obținuți în NaCl din Figura 3.5d.

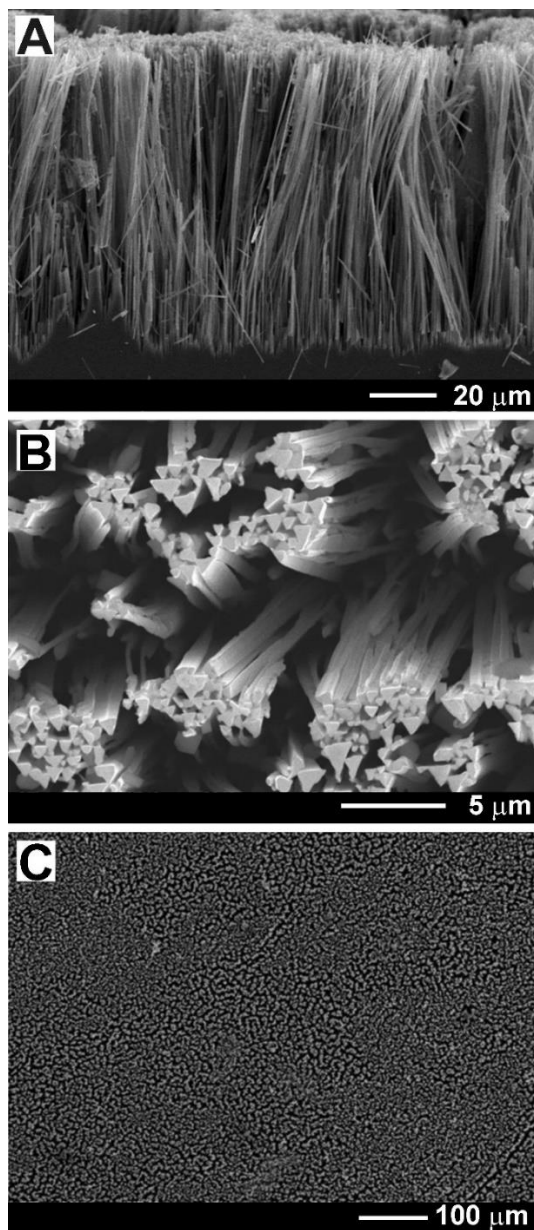


Fig. 3.12. (a) Imagine SEM în secțiunea transversală a unei probe de (111)B GaAs anodizate la potențialul de 3 V timp de 20 minute în electrolit de 1 M HNO₃. (b, c) Imagini SEM a vederii de la suprafață [246]

Nanofirele sunt caracterizate prin secțiune transversală triunghiulară având dimensiunea în secțiune transversală de circa 400 nm și lungimea de 100 μm, având un raport de aspect de 250 (vezi Figura 3.12b). În Figura 3.12c este prezentată imaginea SEM cu vederea de sus la scară largă, din care observăm o aranjare relativ uniformă a nanofirelor. La o mărire mai mare se observă că

nanofirele tind să se aglomereze în snopi, datorită raportului de aspect înalt. Posibilitatea obținerii nanofirelor de GaAs în electrolit de 1M HNO₃ poate fi explicat analizând curbele curent-tensiune din Figura 3.11b. Se poate observa că pentru tensiunea de anodizare aplicată de 3 V se obține un curent mult mai mare în electrolit de HNO₃ decât în electrolit de NaCl, care și favorizează formarea nanofirelor.

Prin urmare, constatăm faptul că nanofirele de GaAs cu dimensiunea de 200-400 nm și secțiune transversală triunghiulară pot fi obținute prin anodizarea electrochimică într-un singur pas tehnologic, folosind cristale de (100) GaAs în electrolit de KOH raportat în literatură [158], sau cristale de (111)B GaAs în electrolit de HNO₃ prezentate în teza dată. În ambele cazuri, cristalele utilizate au avut același nivel de dopare (10¹⁸ cm⁻³), curios fiind faptul că tensiunea optimală pentru formarea nanofirelor de GaAs este similară (3 V), cu toate că au fost folosiți diferiți electroliți.

De menționat că nanofirele obținute în KOH se formează doar pe unele porțiuni ale cristalului anodizat având orientare înclinată, iar nanofirele obținute în teza dată, implicând corodarea în HNO₃ se manifestă prin propagare perpendiculară pe suprafața cristalului. În literatura de specialitate nu este raportată obținerea nanofirelor de GaAs în electrolit de H₂SO₄, deseori folosit pentru obținerea structurilor poroase [11,159].

Formarea nanocoloanelor de GaAs a fost demonstrată în baza cristalelor de (100) GaAs prin anodizarea în electrolit de HCl, având diametrul în jur de 200 nm [264], fiind observată formarea simultană a nanocoloanelor și porilor înclinați ce le penetrează. S-a constatat că în timpul corodării în electrolit de HNO₃ nu are loc inițierea porilor secundari, înclinați în cazul plachetei (111)B în comparație cu anodizarea în HCl sau H₂SO₄, sau cel puțin are loc la tensiuni mult mai mari, fapt investigat mai detaliat în capitolul 3.4.

Astfel, corodarea electrochimică este recunoscută ca o metodă cost-eficientă de obținere a rețelelor de nanofire semiconductoare în comparație cu alte metode de creștere. Spre exemplu, recent a fost raportată obținerea nanofirelor de GaAs cu formă hexagonală prin creșterea HVPE pe substrat de SiO₂/Si cu o depunere preventivă a șablonului cu dimensiunea găurilor deschise de 350 nm, reprezentând un proces tehnologic destul de complex și costisitor [265].

Conform Figurii 3.12b observăm că nanofirele obținute prin corodarea substratului masiv de (111)B GaAs au un dimensiunea în secțiune transversală variată (200 – 400 nm) ce denotă faptul că este necesar de o optimizare a procesului tehnologic. De regulă, diametrul ca și în cazul lățimii pereților între doi pori este menținut la o valoare egală cu două regiuni sărăcite (2W) [158,159], fiind determinată de relația (3.1) [266], în care φ_0 este potențialul aplicat la suprafață, $\epsilon_0\epsilon_s$ constanta dielectrică a materialului și cel mai important parametru fiind nivelul de dopare a donozilor N_D^+ .

$$W = \sqrt{\frac{2 \cdot \varphi_0 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_s}{q \cdot N_D^+}} \quad (3.1)$$

Astfel, la utilizarea cristalelor cu concentrația purtătorilor de sarcină mai mare, se va putea obține nanofire cu dimensiune în secțiune transversală mai mică. O argumentare a distribuției variate după dimensiune este explicată prin absența porilor orientați după liniile de curent în GaAs, fiind posibilă formarea a unui alt por în spațiul dintre 2 pori vecini. Aglomerarea nanofirelor în snopi a fost de asemenea raportată în referința [160], însă în cazul nostru fiind o distribuție pe suprafață mult mai uniformă, conform Figurii 3.12c folosind doar un singur pas tehnologic.

În continuare vor fi prezentate rezultatele investigațiilor proprietăților optice și cristaline ale nanofirelor de GaAs obținute. Un studiu comparativ al spectrelor de fotoluminescență a probelor inițiale și nanostructurate de GaAs, măsurate la temperatura de 10 K este prezentat în Figura 3.13a. Cu toate că spectrele prezintă o formă identică, analiza mai detaliată ne arată că la proba cu nanofire se atestă o intensitate mai mare în comparație cu proba necorodată. Acest fapt indică că spectrele de fotoluminescență pot fi atribuite unor canale de recombinare identice [246]. În spectrele de fotoluminescență pentru ambele probe investigate sunt prezente două benzi de emisie poziționate la 1,32 eV și 1,485 eV, ultima fiind mai slabă după intensitate. Banda de emisie poziționată la 1,32 eV de regulă este atribuită impurităților de Si amplasate în locurile Ga formând complexe precum $(\text{Si}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{Ga}})$ [267,268] sau $(\text{Si}_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{As}})$ [269]. Comportamentul amfoter al impurităților de Si în GaAs, duce la apariția stărilor de acceptor Si_{As} pe lângă stările donor Si_{Ga} . Banda fotoluminescentă cu emisia la 1,485 eV se datorează recombinării electronilor din banda de conducție cu golurile prinse de stările Si_{As} având un nivel de energie situat cu 35 meV deasupra benzii de valență [270].

Conform Figurii 3.13a, proba cu nanofire de GaAs demonstrează o intensitate a emisiei mai mare față de proba inițială, ca rezultat având loc pasivarea efectivă a suprafeței enorme în proba cu nanofire în procesul de corodare [246], similar rezultatelor raportate anterior pe straturi poroase de GaAs [56].

Analiza spectrelor XRD din Figura 3.13b a demonstrat păstrarea cristalinității nanofirelor de GaAs obținute prin procesul de corodare electrochimică. Reflexiile înguste a lățimii maximului la jumătate din înălțime (FWHM) de circa $0,08^\circ$ confirm calitatea înaltă a nanofirelor obținute prin corodarea cristalelor de GaAs. Orientarea cristalografică a substraturilor inițiale de (111)B GaAs, este păstrată de asemenea și în nanofirele obținute fapt demonstrat de reflexiile (111), (222) și (333) din spectrul XRD. Unica deosebire constă în reducerea amplitudinii acestor reflexe în nanofire, în comparație cu substratul inițial de GaAs, care se explică prin devierea orientării unor nanofire de la cea perpendiculară pe suprafața substratului.

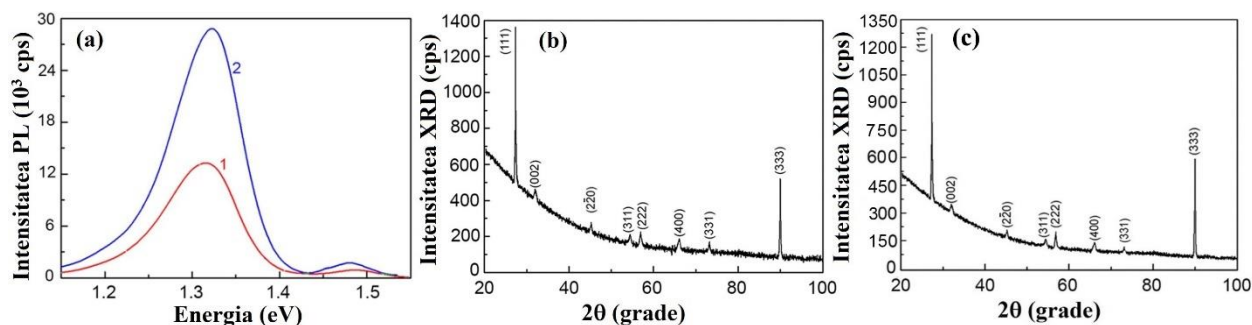


Fig. 3.13. (a) Spectrele de FL ale probei de GaAs masive (curba 1) și a nanofirelor de GaAs obținute prin corodarea electrochimică (curba 2), măsurate la 10 K. Spectrul XRD al rețelelor de nanofire de GaAs obținute până la corodare (b) și (c) după anodizarea substratului de (111)B GaAs în 1 M HNO₃ la tensiunea de 3 V timp de 20 min [246]

3.4 Rețele de nanofire de GaAs cu diametrul modulată datorită intersecției porilor cristalografici

Cu scopul de a extinde domeniile de aplicabilitate a nanofirelor de GaAs, și alte echipe au lucrat asupra dezvoltării tehnologiilor ce ar permite de a modula diametrul de-a lungul nanofirelor, ducând la proprietăți termoelectrice mai performante [271], sau decorarea lor cu metale cu proprietăți magnetice [272,273] sau semiconductori, formând heterostructuri [274].

În continuare vom demonstra o abordare simplă și cost-efectivă într-un singur pas tehnologic pentru fabricarea nanofirelor de GaAs cu diametrul modulată.

Studiile efectuate în cadrul acestei teze precum și rezultatele anterioare raportate în literatura de specialitate, au demonstrat că putem dirija cu direcția de propagare a porilor de GaAs utilizând substraturi semiconductoare cu orientare cristalografică diferită în procesul de corodare [57,58,60,246]. Atragem atenția că până în prezent, în pofida tuturor încercărilor descrise în capitolul 3.1 prin anodizarea cristalelor de GaAs au fost obținuți doar pori orientați cristalografic, crescând de-a lungul direcției $\langle 111 \rangle_B$ și având proprietatea de a se intersecta între ei.

Să analizăm rezultatele obținute ca urmare a corodării electrochimice a cristalelor de GaAs cu orientarea cristalografică (100) sau (111)_A. Prin aplicarea potențialului de 4 V folosind electrolit de 1,75 M NaCl va rezulta în formarea porilor înclinați față de suprafață, așa cum este prezentat schematic și în imaginea SEM din Figura 3.14a. Situația este complet diferită în cazul cristalelor anodizate de GaAs cu orientarea cristalografică (111)_B, unde are loc creșterea porilor perpendiculari pe suprafața cristalului (vezi Figura 3.14b). După cum s-a menționat, porii orientați cristalografic au posibilitatea de a se intersecta între ei și la anumiți parametri al procesului de corodare are loc formarea porilor perpendiculari concomitent cu porii secundari (înclinați) care intersectează porii primari după cum s-a observat și în Figura 3.11.

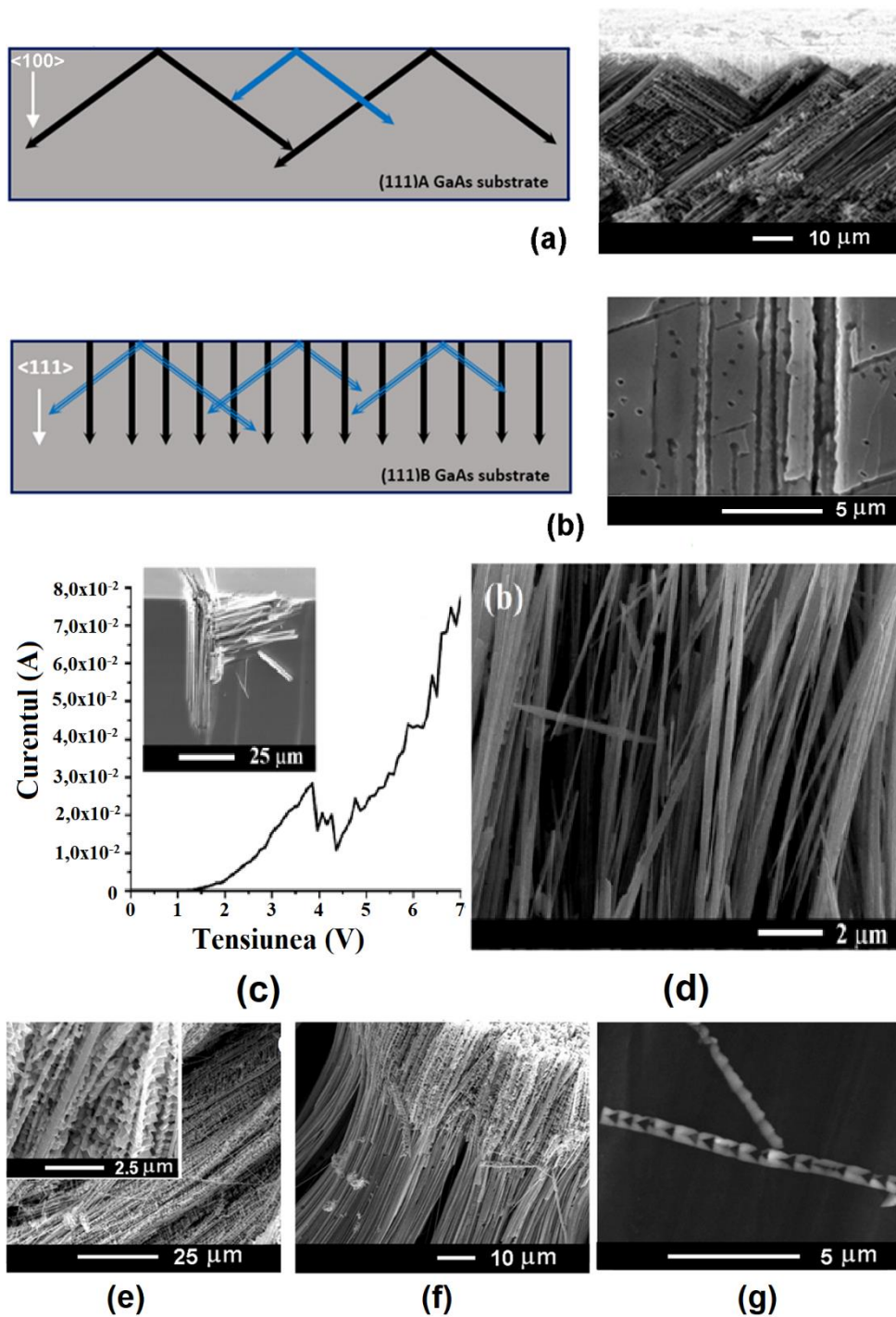


Fig. 3.14. (a, b) Reprezentarea schematică și imagini SEM ale substraturilor de *n*-GaAs anodizate în electrolit de 1,75 M NaCl la tensiunea de 4 V cu orientare cristalografică (100) sau (111)A în (a) și (111)B în (b), rezultând în formarea porilor înclinați și perpendicularari. (c) Caracteristica curent-tensiune măsurată la începutul anodizării a substratului de GaAs cu orientarea (111)B în electrolit de 1 M HNO₃. Insetul din (c) reprezintă imaginea SEM a cristalului de GaAs anodizat la potențialul aplicat de 3 V în electrolit de NaCl. (d) Imaginea SEM a probei de GaAs anodizate la tensiunea de 4 V rezultând în formarea de nanofire cu

pereți netezi. (e) Imaginea SEM a rețelelor de nanofire cu diametru modulată obținute după anodizare în electrolit de 1 M HNO₃ la tensiunea de 4,7 V. (f) Imaginea SEM a nanofirelor de GaAs segmentate: la începutul anodizării se aplică un potențial de 4,7 V, apoi corodarea electrochimică este realizată la tensiunea de 4 V rezultând în formarea nanofirelor de GaAs netede. (g) Imaginea SEM a nanofirului de GaAs individual perforat [262,275]

Ținând cont de faptul că creșterea porilor în procesul de anodizare este influențat de valoarea tensiunii aplicate sau densitatea curentului, aplicând un anumit potențial cu valoare mai mare, are loc formarea ansamblului de pori cristalografici orientați perpendicular pe suprafața probei și pori înclinați care îi intersectează (Figura 3.14b).

În Figura 3.14c este prezentată caracteristica curent-tensiune măsurată până la anodizarea substratului de (111)B GaAs, care ne sugerează formarea porilor în intervalul tensiunii aplicate de la 2 V până la 5 V. La tensiuni mai înalte, se observă o creștere bruscă a curentului, ca urmare are loc începerea procesului de electropoleire a probei [275]. Mecanismul de trecere de la morfologii poroase de GaAs la rețele de nanofire a fost descris mai detaliat în capitolul 3.3 și în lucrările proprii publicate anterior [57,246]. La mărirea tensiunii de anodizare în intervalul de la 3 la 4 V se formează nanofire de GaAs cu dimensiunea în secțiune transversală 200 – 300 nm (vezi Figura 3.14d). Mărirea tensiunii aplicate la valoarea de 4,7 V, duce la creșterea simultană de nanofire orientate perpendicular pe suprafața probei cu o formare concomitentă a porilor înclinați care intersectează nanofirele, similar cu rezultatele obținute în cazul intersectărilor porilor primari și secundari (vezi insertul din Figura 3.14c). Astfel, optimizând procesul de corodare electrochimică au fost obținute nanofire cu diametrul modulată și nanofire perforate prezentate în Figura 3.14e. Anodizarea cu modificarea tensiunii în trepte, permite de a crește în același proces tehnologic, nanofire de GaAs perforate la valori ridicate a tensiunii aplicate urmate de segment de nanofire cu pereți netezi formate anume la tensiuni cu valori mai joase, Figura 3.14f.

Deng și alții [276], au raportat că nanofirele de formă pătrată testate ca fotocatod rezultă în reflectanță și sensibilitate integrală mai înaltă în comparație cu nanofirele cu formă circulară. Spre deosebire de metodele de creștere de „jos-în-sus” care necesită metal de germinare și temperaturi înalte menite pentru a dirija forma și diametrul nanofirelor de GaAs atingând lungimi de până la 10 μm [271,277,278], corodarea electrochimică reprezintă o metodă de „sus-în-jos” simplă și cost-efectivă pentru producerea nanofirelor de GaAs cu lungimi de 200 μm la temperatura camerei.

Modularea diametrului de-a lungul lungimii nanofirelor cu formă transversală triunghiulară fabricate în cadrul acestei teze și raportate recent în [262,275], poate rezulta în schimbarea proprietăților fizice și merită o investigație mai detaliată.

3.5 Elaborarea fotodetectorului în baza nanofirului de GaAs

Cu scopul demonstrării fezabilității incorporării nanofirelor de GaAs în dispozitive electronice, a fost elaborat un fotodetector pentru regiunea IR a spectrului cu eliberarea brevetului de invenție [279], precum este descris în capitolul 2.7, aplicând contacte la nanofire individuale cu ajutorul litografiei cu fascicul laser. În Figura 3.15a se prezintă imaginea primită prin intermediul microscopiei optice a suportului de sticlă după transferarea și selectarea nanofirului de GaAs.

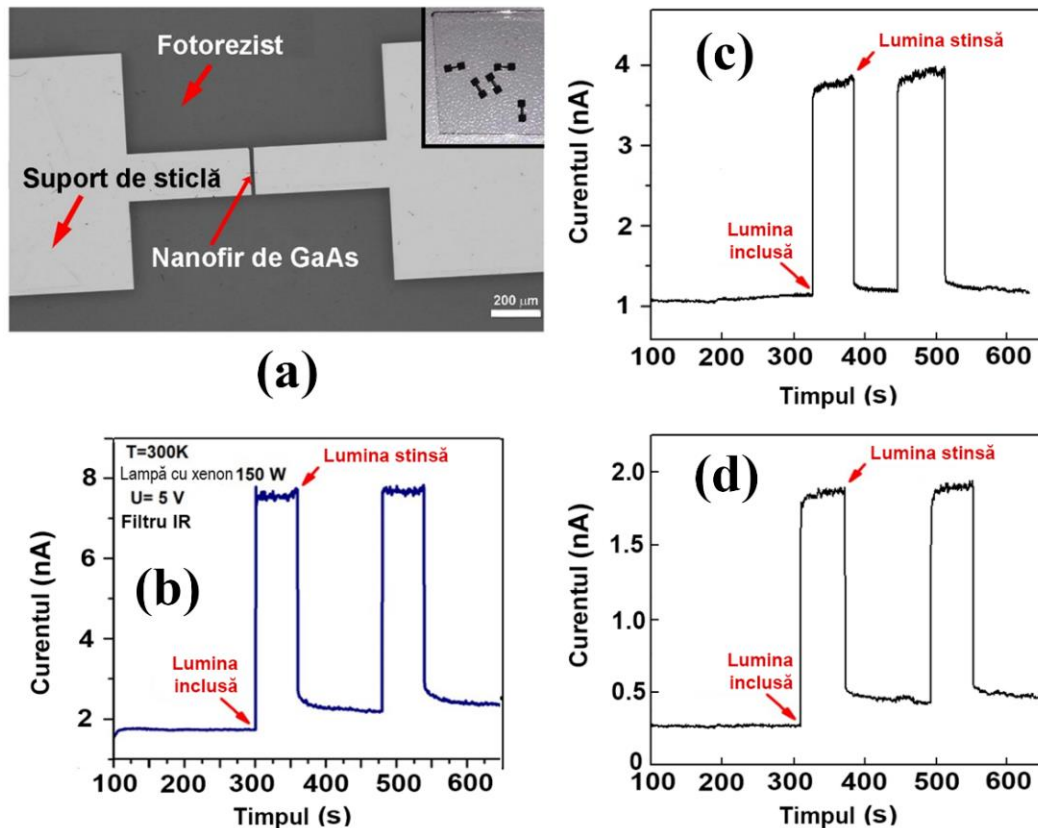


Fig. 3.15. (a) Imaginea la microscopul optic a regiunilor deschise în fotorezist pe substrat de sticlă pentru depunerea contactelor metalice pe un nanofir de GaAs selectat. Insertul din (a) reprezintă o fotografie reală cu cinci nanofire de GaAs contactate pe același substrat de sticlă. (b,c,d) Fotorăspunsul în funcție de timp măsurat la includerea și stingerea iluminării cu radiație infraroșie cu densitatea de excitare de $800 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a trei fotodetectoare fabricate în baza nanofirelor de GaAs cu dimensiunea în secțiune transversală de 400 nm (b), 270 nm (c) și 200 nm (d) [246]

Zonele mai luminoase reprezintă regiunile dezvoltate în fotorezist (zone întunecate) care ulterior vor fi metalizate pentru contacte. După cum se vede, o porțiune a nanofirului cu lățimea de $20 \mu\text{m}$ este acoperită de către fotorezist, pentru a proteja suprafața nanofirului în procesul de depunere a metalului. Cu toate că dimensiunea în secțiune transversală a nanofirului este mai mică

de 400 nm, vizualizarea lui a fost posibilă cu microscopul optic, deoarece are o lungime de peste 70 μm .

În insertul din Figura 3.15a este arătată o fotografie reală a substratului de sticlă cu 5 nanofire cu contacte de Cr/Au depuse care au fost utilizate pentru caracterizări. S-a ales Cr și Au din considerentele că Cr formează contact Ohmic cu substratul de GaAs [280] și sunt materiale nemagnetice. Contactul Ohmic din Cr/Au la fotodectoarele elaborate este demonstrat și prin dependențele curent-tensiune din Figura 3.16, atât pentru măsurările efectuate la întuneric, cât și pentru investigațiile la iluminare, deci conchidem ca dispozitivele elaborate lucrează în regim de fotoconductor.

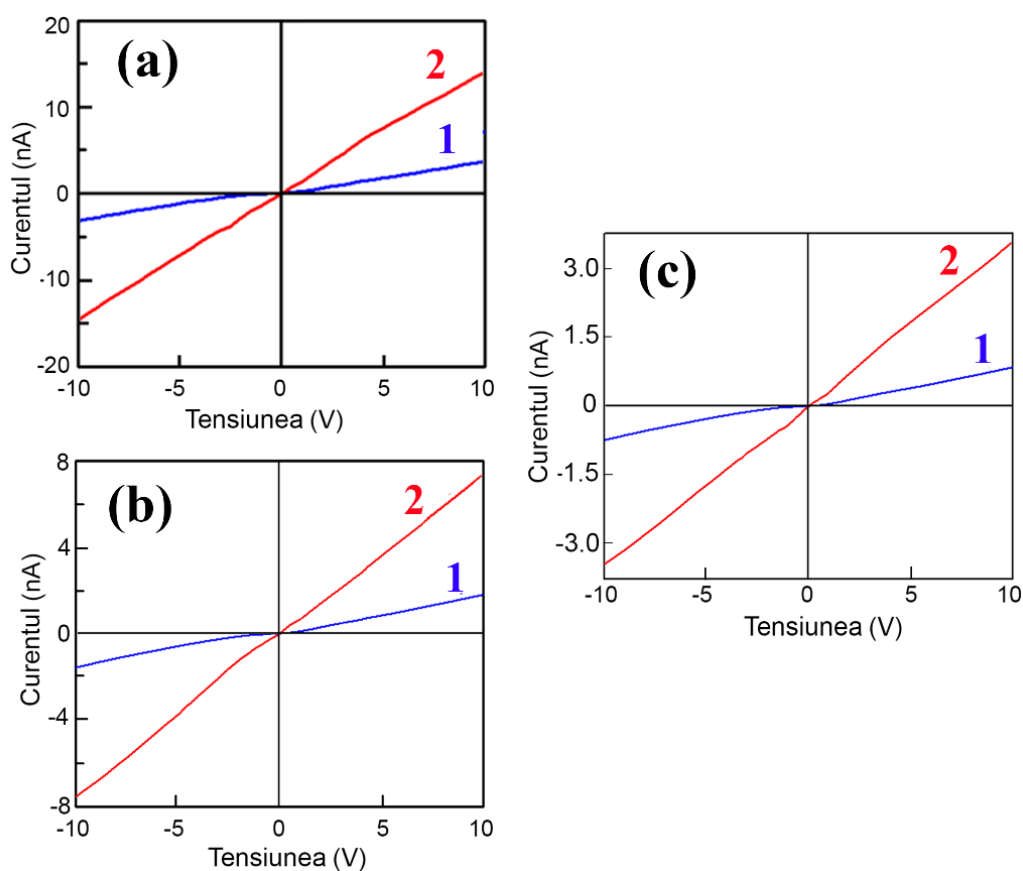


Fig. 3.16. Caracteristicile curent-tensiune ale nanofirelor de GaAs cu diferite dimensiuni în secțiune transversală - 400 nm (a), 270 nm (b) și 200 nm (c) pentru fotodetectorii confecționați în baza nanofirului de GaAs cu designul prezentat în Figura 3.15. Măsurările au fost efectuate la temperatura de 300 K înregistrate la întuneric (curba 1) și iluminare (curba 2). Densitatea de excitare a radiației IR de $800 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ [246]

La iluminarea fotodetectorului elaborat cu radiație infraroșie are loc creșterea bruscă (în mai puțin de 0,5 s) a curentului de 4 ori față de curentul de întuneric după cum este prezentat în Figura 3.15b. Nanofirele cu diametre mai mici au demonstrat același comportament, având o

valoare mai mică a curentului (Figura 3.15c,d). Toate cele 3 fotodectoare investigate, indiferent de dimensiunea în secțiune transversală a nanofirului de GaAs au demonstrat o creștere și descreștere bruscă a curentului la conectarea și deconectarea iluminării.

Fotorăspunsul (R) unui nanofir individual contactat a fost calculat folosind relația [281]:

$$R = \frac{I_{iluminare} - I_{întuneric}}{P_{iluminare}} \quad 3.1$$

unde: $I_{iluminare}$ este curentul înregistrat la iluminare, $I_{întuneric}$ este curentul în absența iluminării și $P_{iluminare}$ - puterea de iluminare utilizată.

Detectivitatea unui nanofir individual contactat D^* a fost determinată din relația [281]:

$$D^* = \frac{R\sqrt{A}}{\sqrt{2eI_{întuneric}}} \quad 3.2$$

în care A - aria activă a nanofirului expus la iluminare; e - sarcina electronului.

Puterea echivalentă a zgomotului (NEP) este definită ca puterea semnalului incident necesar pentru a obține un semnal egal cu zgomotul într-o lățime de bandă de 1 Hz [282]. Conform ecuației fundamentale pentru determinarea NEP obținem o valoare de $2,7e^{-13} \text{ W}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$ indicând o sensibilitate înaltă a detectorului:

$$NEP = \frac{\sqrt{2eI_{întuneric}}}{R} \quad 3.3$$

Rezultatele calculelor conform formulelor de mai sus pentru nanofire de GaAs cu dimensiuni în secțiune transversală diferite sunt prezentate în Tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Rezultatele calculului parametrilor nanofirelor de GaAs cu pereți netezi: distanța între contacte 20 μm ; tensiunea aplicată 5 V; puterea iluminării 800 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-1}$

Dimensiunea în secțiune transversală ale nanofirului de GaAs	Fotorăspunsul R , $\text{mA}\cdot\text{W}^{-1}$	Detectivitatea D^* , $\text{cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$	Puterea echivalentă a zgomotului NEP, $\text{W}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$
400 nm	100	$1,2\times 10^9$	$2,61\times 10^{-13}$
270 nm	65	$0,8\times 10^9$	$2,27\times 10^{-13}$
200 nm	50	$1,0\times 10^9$	$1,95\times 10^{-13}$

Comparând rezultatele parametrilor obținuți din Tabelul 3.1 observăm că fotorăspunsul la aceeași tensiune aplicată depinde de dimensiunea în secțiune transversală a nanofirelor fiind în limitele 50 – 100 $\text{mA}\cdot\text{W}^{-1}$. Odată cu creșterea tensiunii aplicate, are loc creșterea liniară a

fotocurentului precum este prezentat în Figura 3.16, astfel fiind posibil de obținut un fotorăspuns cu valori mai înalte.

Analiza rezultatelor prezentate anterior în literatura de specialitate denotă că valorile detectivității și fotorăspunsului obținute pe un nanofir de GaAs sunt similare cu valorile raportate în literatură pentru dispozitivul compus din grafen/nanofir GaAs cu contacte Schottky la lungimea de undă de 532 nm [283]. Se atestă o detectivitate mai înaltă a fotodetectorului elaborat în această teză în comparație cu detectorul ce are la bază nanofire de GaAsSb, ultimul fiind studiat la lungimi de undă de 1300 nm, cu un fotorăspuns mai înalt [284]. S-a raportat un alt prototip de fotodetector cu un nanofir de GaAs crescut prin proceduri mult mai complexe și costisitoare precum CBE și VLS, demonstrând o valoare a fotorăspunsului de $1,2 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$, fiind de două ordine mai mic [285]. Diferența fiind în faptul că nanofirul crescut prin tehnologiile CBE și VLS are diametrul de 50 nm în comparație cu nanofirele obținute prin corodare electrochimică în această teză (200 – 400 nm). Detectorul obținut în teză a demonstrat o detectivitate cu un factor de 1,5 mai mare decât cea a detectorului raportat de Chen și colegii [286] la aceeași putere de excitație și lungime de undă de 532 nm, la baza căruia este un nanofir de GaAs:Si cu concentrația purtătorilor de sarcină de ordinul 10^{17} cm^{-3} (dopat neintenționat), crescut prin epitaxie cu fascicul molecular (MBE). Autorii din referința [286], prin doparea intenționată a nanofirelor de GaAs, au obținut un fotorăspuns extraordinar cu valoare de $1175 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$.

Mai recent, a fost demonstrat o îmbunătățire considerabilă a parametrilor fotodetectorului în baza nanofirului de *p*-tip GaAs crescut prin metoda MBE caracterizat prin diametrul de 250 nm funcționalizat cu particule de Au cu diametre de 10 și 20 nm. Funcționalizarea a permis de a mări fotocurentul de la 0,2 nA la 1,2 nA și de a obține un fotorăspuns de $3 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ în comparație cu $0,57 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ pentru detectorul nefuncționalizat pentru lungimea de undă de excitație de 532 nm [287].

Astfel, reiese că detectorul elaborat în cadrul acestei teze a demonstrat parametri destul de buni, care pot fi îmbunătățiți prin dirijarea dimensiunii în secțiunea transversală a nanofirului, folosind substraturi de GaAs cu diferită concentrație a purtătorilor de sarcină în procesul de corodare electrochimică. De specificat faptul că tehnologia electrochimică de obținere a nanofirelor de GaAs, din această teză, este cost-eficientă și nu necesită utilaj masiv ce implică temperaturi înalte, fiind obținut brevet de invenție [288]. Funcționalizarea cu dote de Au de asemenea poate fi asigurată prin depunerea electrochimică în impulsuri imediat după procesul de corodare. De asemenea, o sporire și mai mare a productivității fotodetectorului poate fi atinsă prin pasivarea suprafeței nanofirului de GaAs cu sulf, ce rezultă în reducerea curentului de întuneric [289].

3.6 Transformarea nanofirelor de GaAs și InP în oxizi

În capitolul 3.3 a fost elaborată tehnologia de obținere a rețelelor de nanofire semiconductoare într-o singură etapă tehnologică prin corodarea electrochimică a cristalelor de GaAs (111)B [246,288]. Corodarea electrochimică a fost aplicată și pentru obținerea nanofirelor de InP conform procedurii elaborat în referința [161]. Un avantaj major al acestei abordări constă în păstrarea compoziției chimice și orientării cristalografice în nanofirele fabricate identică cu substraturile folosite în procesul de anodizare. Ca rezultat, nanofirele sunt obținute pe substrat masiv cu aceeași compoziție chimică.

Pentru mărirea aplicabilității, un interes sporit prezintă elaborarea de heterostructuri compuse din nanofire cu banda interzisă mai largă pe un suport cu banda interzisă îngustă. Conductibilitatea termică a substratului de asemenea joacă un rol important în dispozitivele micro-nanoelectronice, fiind necesară o valoare mai înaltă pentru disiparea eficientă a căldurii. Problema apare în identificarea substraturilor potrivite, deoarece sunt anumite restricții la alegerea materialelor (nanofirelor și substrat) pentru procesul de creștere și anume în potrivirea parametrului rețelei cristaline și de dilatare termică.

A fost propus un procedeu tehnologic care permite obținerea nanofirelor semiconductoare cu bandă interzisă largă pe suport semiconductor cu bandă interzisă îngustă cu conductibilitate termică bună, în baza lui fiind obținut un brevet de invenție [290]. Ruta tehnologică, constă în corodarea cristalelor semiconductoare de GaAs sau InP la parametri optimizați pentru producerea nanofirelor, urmat de tratamentul termic a probelor în atmosferă de argon cu un procentaj mic de oxigen. În Figura 3.17a se prezintă imaginea SEM a nanofirelor de GaAs cu dimensiunea în secțiune transversală de la 100 până la 400 nm, obținute la aplicarea potențialului de 4 V în procesul de corodare în 1 M HNO₃ după cum este descris în capitolul 2.2. În urma tratamentului termic a nanofirelor pe substratul de GaAs la 900 °C în decurs de o oră, are loc transformarea nanofirelor de arseniură de galiu în nanofire de oxid de galiu (Figura 3.17b) fiind observată o acumulare de sarcină pe nanofire în timpul investigațiilor SEM. Drept dovadă a oxidării sunt rezultatele analizei compoziției chimice EDX din Figura 3.18 și sistematizate în Tabelul 3.2.

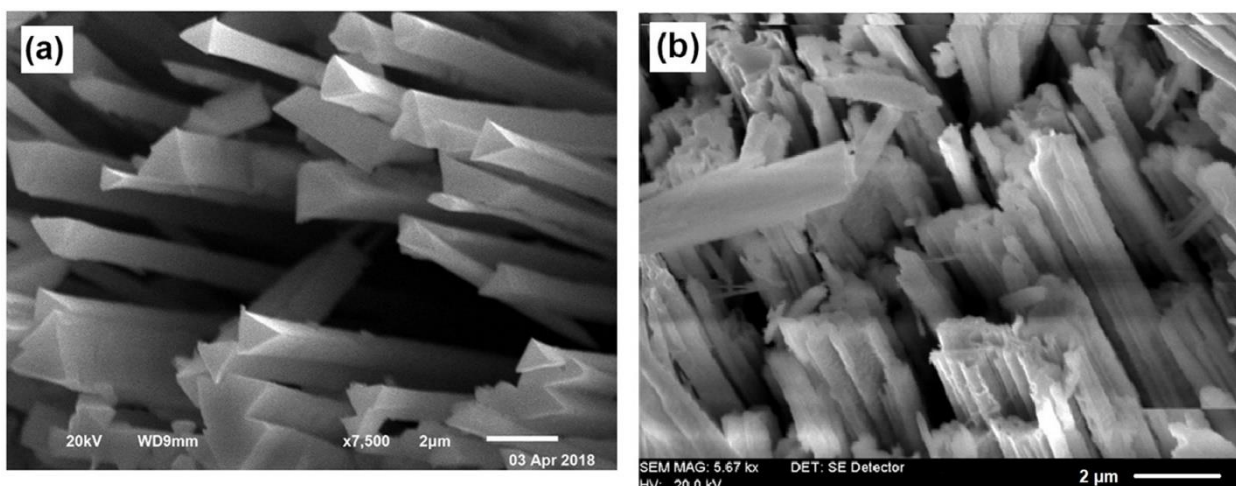


Fig. 3.17. Imaginea obținută la microscopul electronic de scanare pe o probă obținută în urma procesului de corodare timp de 20 minute a plachetei de GaAs cu orientarea cristalografică (111)B în electrolit de 1 M HNO₃ cu aplicarea unei tensiuni de 4 V (a) și a nanofirelor de Ga₂O₃ obținute după tratament termic la temperatura de 900 °C timp de 60 minute în atmosfera de flux de Ar cu un conținut scăzut de oxigen (3 %) a probei anodizate (b) [290]

O optimizare a procesului de tratament termic ce constă în oxidarea în flux de argon cu un conținut redus de oxigen (3%) permite de a transforma selectiv nanofirele de GaAs în Ga₂O₃, substratul rămânând neoxidat.

În final, după tratamentul termic, nanofirele sunt oxidate cu păstrarea formei triunghiulare respectiv substratul de GaAs își păstrează compoziția chimică (Spectrul 4, Figura 3.18c) din cauza dozării concentrației de oxigen în fluxul de argon. La o mărire semnificativă a conținutului de oxigen, are loc și oxidarea substratului de GaAs. Din imaginile SEM înregistrate cu detectorul BSD prezentate în Figura 3.18d,e, obținute la vederea în secțiune transversală și vedere de sus, se observă un contrast diferit datorită împrăștierii electronilor de la materiale cu o altă compoziție. Investigarea cu ajutorul detectorului BSD reprezintă o tehnică des folosită în vizualizarea materialelor compuse din regiuni cu diferite materiale [291].

Un alt parametru important este durata tratamentului termic, fiind stabilită o transformare a pereților exteriori a nanofirelor de GaAs în Ga₂O₃, iar miezul nanofirului rămâne intact, ce permite de a obține structuri de tipul miez-înveliș.

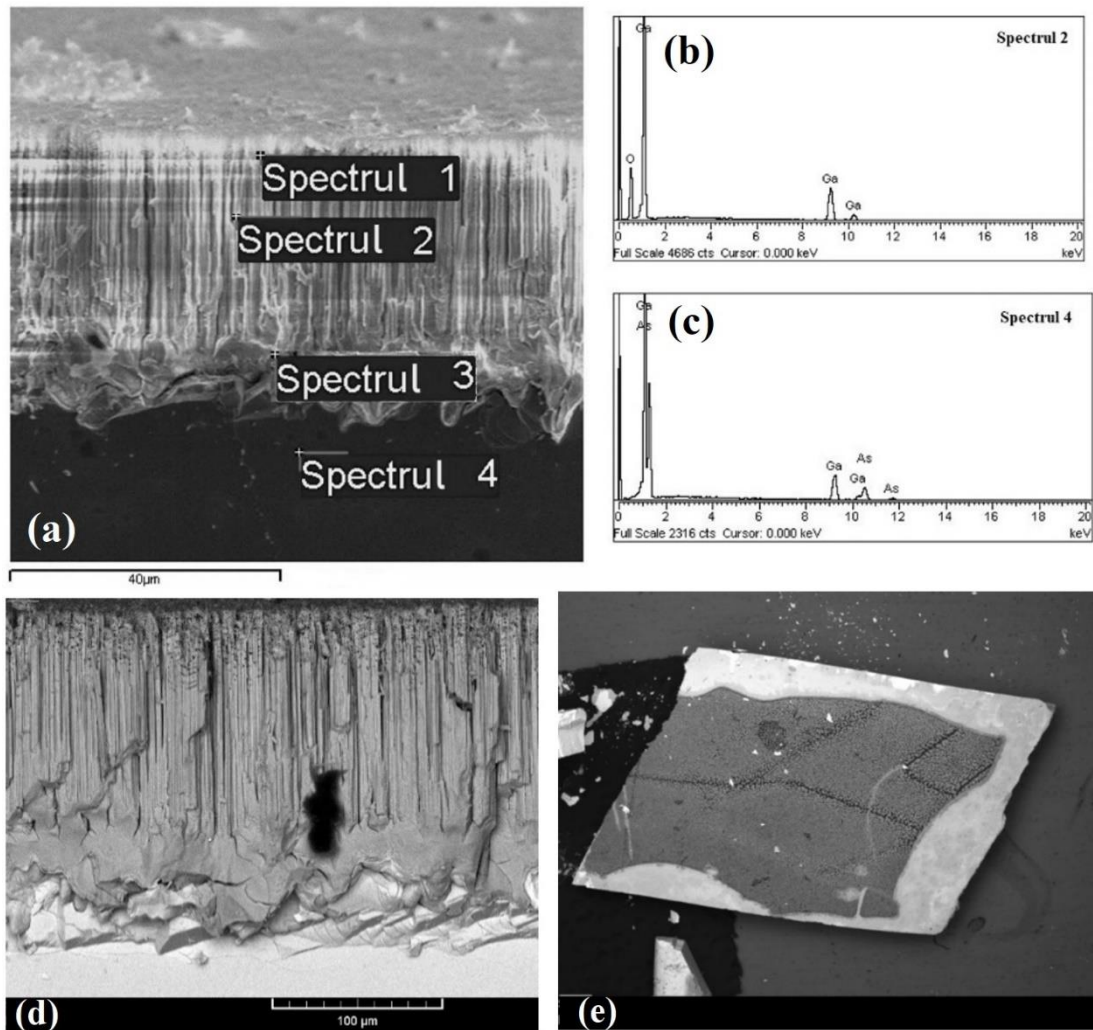


Fig. 3.18. (a) Spectrogramele EDX (dispersiei energetice a razelor X) măsurate în diferite puncte (în secțiune transversală) ale probei de GaAs supuse anodizării urmate de tratament termic [290]

Tabelul 3.2. Rezultatele analizei EDX a compoziției chimice a nanofirelor și a substratului probei de GaAs supuse anodizării și tratamentului termic. Măsurătorile au fost efectuate în punctele ilustrate în Figura 3.18

Elementul	% Greutate	% Atomare	
O K	24.79	58.95	Spectrul 1
Ga K	75.21	41.05	
O K	25.10	59.35	Spectrul 2
Ga K	74.90	40.65	
O K	24.62	58.79	Spectrul 3
Ga K	73.02	40.00	
Ga K	49.98	51.78	Spectrul 4
As L	50.02	48.22	

Prin o analiză mai detaliată a difractogramei XRD din Figura 3.19, constatăm confirmarea cristalinității nanofirelor de Ga₂O₃ cu păstrarea preponderentă a orientării (111) după tratamentul termic al nanofirelor de GaAs cu aceeași orientare cristalografică. În difractogramă persistă și reflexele (20-1), (002), (310), (31-1) și (60-3) a nanofirelor de Ga₂O₃ cu structura monoclinică cu grupul spațial C2/m conform cartelei PDF Card No. 00-041-1103 pentru Ga₂O₃ și PDF Card No. 00-032-0389 pentru GaAs [290].

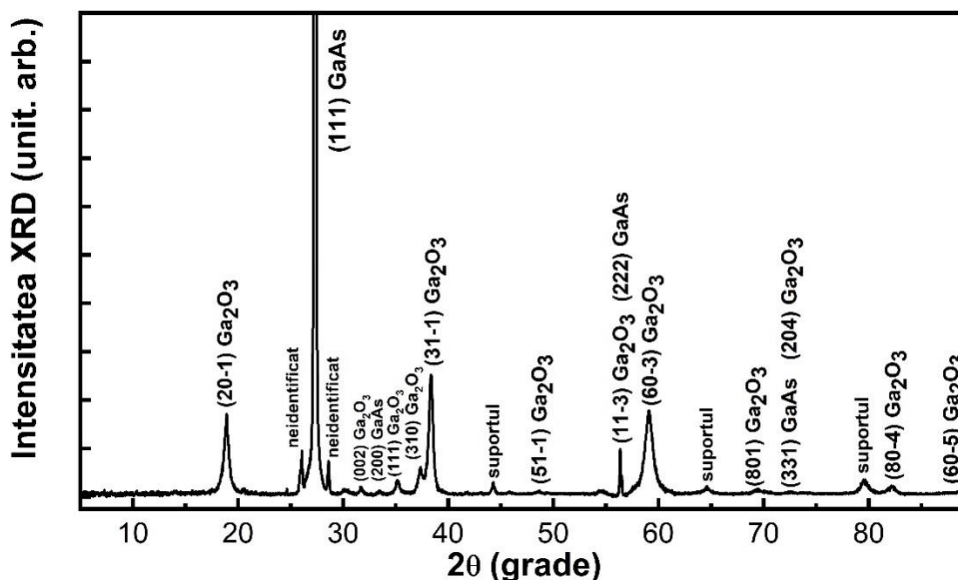


Fig. 3.19. Difractograma XRD (difracția cu raze X) a probei de GaAs supuse anodizării urmate de tratament termic [290]

Tabelul 3.3. Rezumatul maximelor al modelului de difracție reprezentat în Figura 3.19

Nr.	2-theta (grade)	d (ang)	FWHM (grad.)	Mărimea (ang.)	Faza (h k l)	Formula chimică
1	18.9068	4.68992	0.5502	104.84	Oxid de galiu (2,0,-1)	Ga ₂ O ₃
2	26.0695	3.41531	0.295	218.54	Necunoscut	Necunoscut
3	27.2659	3.26811	0.0689	1014.39	Arseniura de galiu (1,1,1)	GaAs
4	27.3353	3.25997	0.0598	1164.8	Necunoscut	Necunoscut
5	28.6207	3.11642	0.1462	547.34	Necunoscut	Necunoscut
6	31.6934	2.82094	0.2937	269.63	Oxid de galiu (0,0,2), Arseniura de galiu (2,0,0)	Ga ₂ O ₃ , GaAs
7	35.1519	2.5509	0.4216	142.82	Oxid de galiu (1,1,1)	Ga ₂ O ₃
8	37.2967	2.40899	1.4295	56.58	Oxid de galiu (3,1,0)	Ga ₂ O ₃
9	38.3303	2.34637	0.4415	181.95	Oxid de galiu (3,1,-1)	Ga ₂ O ₃
10	44.2805	2.0439	0.2594	272.4	Suportul probei	Suportul
11	48.5231	1.87464	0.7465	77.32	Oxid de galiu (5,1,-1)	Ga ₂ O ₃
12	56.355	1.63128	0.0968	913.23	Oxid de galiu (1,1,-3), Arseniura de galiu (2,2,2)	Ga ₂ O ₃ , GaAs
13	59.2242	1.55891	0.913	83.13	Oxid de galiu (6,0,-3)	Ga ₂ O ₃
14	64.5557	1.44243	0.761	121.14	Suportul probei	Suportul
15	69.3226	1.35443	1.264	74.66	Oxid de galiu (8,0,1)	Ga ₂ O ₃
16	72.4128	1.30405	0.7752	79.42	Oxid de galiu (2,0,4), Arseniura de galiu (3,3,1)	Ga ₂ O ₃ , GaAs
17	82.194	1.17185	1.4459	41.83	Oxid de galiu (8,0,-4)	Ga ₂ O ₃
18	88.917	1.09981	0.1447	440.3	Oxid de galiu (6,0,-5)	Ga ₂ O ₃

Același procedeu tehnologic a fost folosit pentru obținerea oxidului de indiu prin tratarea termică a nanofirelor de InP. Nanofirele au fost obținute prin corodarea electrochimică a cristalelor de *n*-InP raportate în referința [161]. În rezultatul corodării, pe suprafața probei se obțin masive de nanofire cu diametru de circa 50 nm și o lungime de 5 μm prezentate în Figura 3.20a. În urma procesului de tratare termică la temperatura de 900 °C timp de 45 min în flux de Ar cu 3 % oxigen are loc transformarea selectivă a nanofirelor de InP în In₂O₃ fapt confirmat prin difractograma XRD din Figura 3.20b. Astfel de condiții optimale a tratamentului termic permit de a păstra substratul masiv de InP neoxidat.

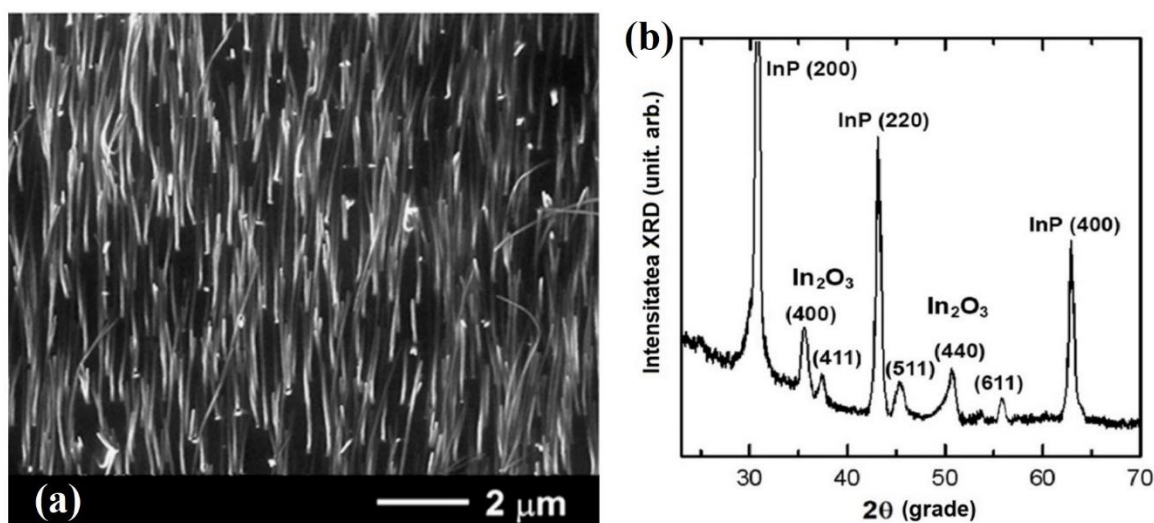


Fig. 3.20. (a) Imaginea obținută prin intermediul microscopului electronic de scanare pe o probă obținută prin corodare unei plachete de InP cu orientarea cristalografică (100) și concentrația electronilor de $1,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ în electrolit de 5% HCl la aplicarea tensiunii de anodizare de 15 V. (b) Difractograma XRD a probei de InP supuse anodizării urmate de tratament termic în atmosfera de flux de Ar cu un conținut scăzut de oxigen [290]

În rezultatele analizei XRD prezentate în Figura 3.20b predomină reflexele (200), (220) și (400) de la substratul de (100) InP, fiind observate și reflexele (400), (411), (511), (440) și (611) de la nanofirele de In₂O₃ cu structura cubică cu grupul spația Ia₃ conform cartelei PDF JCPDS: 71-2195 [290].

Tratamentul termic s-a dovedit a fi o metodă cost-efectivă și ce nu necesită echipament sofisticat și permite de a obține rețele de nanofire cu bandă interzisă largă din In₂O₃ și Ga₂O₃ cu diametrul în intervalul de la 50 nm până la 500 nm pe cristale semiconductoare. Având lățimea benzii interzise mai înguste, substraturile semiconductoare oferă o conductibilitate termică mai înaltă de $68 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (InP) și $52 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (GaAs) [292] în comparație cu oxizii acestor materiale a căror conductibilitate termică este de $10 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [293,294].

3.7 Concluzii la capitolul 3

1. Cristalele semiconductoare de *n*-InP și *n*-GaAs au fost cu succes nanostructurate în electrolit neutru în bază de NaCl. Studiul comparativ al anodizării InP în electroliți de HCl și NaCl a demonstrat un comportament similar pentru ambele tipuri de electroliți. Diametrul porilor de InP poate fi modificat în diapazonul de la 150 nm până la 40 nm prin modificarea concentrației electrolitului de NaCl de la 1 M până la 5 M la tensiunea de anodizare de 6 V, fiind determinată ca tensiunea optimă pentru împachetarea hexagonală a porilor ce duce la auto-ordonare. În același timp, diametrul și forma porilor sunt puternic dependente de valoarea tensiunii de anodizare.
2. Optimizarea procesului de obținere a porilor paraleli cu suprafața în cristalele de *n*-InP prin aplicarea măștii fotolitografice în formă de pătrat cu dimensiunile laturilor de 25 μm duce la formarea unor morfologii spectaculoase datorită anodizării din toate cele patru laturi ale măștii și a procesului de autoorganizare anume a porilor orientați după liniile de curent în spațiul limitat sub masca fotolitografică. Forma și dimensiunile geometrice ale măștii fotolitografice influențează puternic morfologia obținută în urma anodizării.
3. Pori ce se propagă în direcția perpendiculară pe suprafața cristalului sunt obținuți folosind cristale de GaAs cu orientarea (111) anodizate în electrolit de 1,75 M NaCl la tensiunea de 3 V pe suprafața (111)B, iar anodizarea în aceleași condiții tehnologice doar că pe suprafața (111)A duce la formarea porilor înclinați față de suprafața cristalului ce se intersectează reciproc. Studiul comparativ al anodizării în regimul potențiosstatic sau galvanostatic a demonstrat că pereții porilor sunt mai netezi în cazul regimului potențiosstatic. De asemenea, în regimul potențiosstatic de anodizare pe suprafața (111)B GaAs nu are loc formarea porilor înclinați ce intersectează porii verticali spre deosebire de anodizarea în regimul galvanostatic pe aceeași suprafață.
4. A fost demonstrată formarea nanofirelor GaAs cu diametrul modulată prin anodizarea substraturilor GaAs orientate (111)B într-o singură etapă. Abordarea propusă se bazează pe anodizare la potențialul aplicat optimizat, favorizând creșterea simultană a porilor cristalografici orientați perpendicular și a celor înclinați pe suprafața GaAs. Modularea diametrului nanofirului de GaAs este datorată intersectării acestor pori. Este demonstrată o modulare selectivă a nanofirelor prin anodizare la două potențiale aplicate diferite.
5. În rezultatul studiului sistematic de obținere a porilor prin anodizare în regimuri de anodizare staționar și dinamic în cristalele de (111)B GaAs au fost observați pori complecși alcătuiți din trei pori rotunzi formați în timpul tranziției de la pori triunghiulari cu diametrul mai mare la pori triunghiulari cu diametrul mai mic la schimbarea valorii tensiunii de la 3 V la 2 V. Din

analiza detaliată a acestor pori cu formă rotundă s-a constatat că ei nu sunt pori orientați după liniile de curent, forma lor fiind datorată corodării izotrope a pereților porilor cu formă triunghiulară.

6. Aplicabilitatea nanofirelor de GaAs elaborate în calitate de fotodetector în diapazonul spectral IR a fost demonstrată prin contactarea unui singur nanofir de GaAs. Fotodetectorii elaborați au demonstrat un fotorăspuns de 50 și 100 mA·W⁻¹ pentru nanofirele cu dimensiunea în secțiune transversală de 200 nm și respectiv 400 nm la puterea de excitare de 800 mW·cm⁻².
7. Nanofirele de GaAs elaborate sunt transformate prin tratament termic la 900 °C în 3 % conținut de oxigen în flux de Ar, în nanofire de Ga₂O₃ cu bandă interzisă largă ($E_{gGa_2O_3} = 4,9$ eV) fiind atașate pe suport semiconductor cu bandă interzisă îngustă ($E_{gGaAs} = 1,44$ eV). Diametrul nanofirelor poate fi ajustat de la 50 nm până la 500 nm.

4. NANOSTRUCTURI HIBRIDE METAL-SEMICONDUCTOR. POZIȚIONAREA DIRIJATĂ A METALULUI ÎN ȘABLOANE SEMICONDUCTOARE

4.1 Depunerea electrochimică controlată a metalelor nobile în șabloane semiconductoare fabricate prin corodarea electrochimică a substraturilor masive

Elaborarea procedurilor tehnologice ale depunerii electrochimice controlate a metalelor în diferite regiuni ale șabloanelor poroase, este de o importanță majoră. În acest sens, o flexibilitate mai înaltă de dirijare a procesului de depunere ne poate oferi depunerea electrochimică în impulsuri. Pentru investigații au fost folosite straturi poroase semiconductoare de InP fabricate conform procedurii descrise detaliat în Capitolul 2.2. Electrodepunerea în impulsuri descrisă în Capitolul 2.3 a fost efectuată la temperatura de 25 °C în celula cu doi electrozi spre deosebire de corodarea electrochimică în care se folosesc trei electrozi (a se vedea Figura 4.1). În funcție de durata impulsului (t_{on}), pauza între impulsuri (t_{off}), valoarea tensiunii aplicate (U) și durata totală a procesului de depunere (t), au fost depuse nanodote, nanofire sau nanotuburi metalice precum este reprezentat în Figura 4.1 [295].

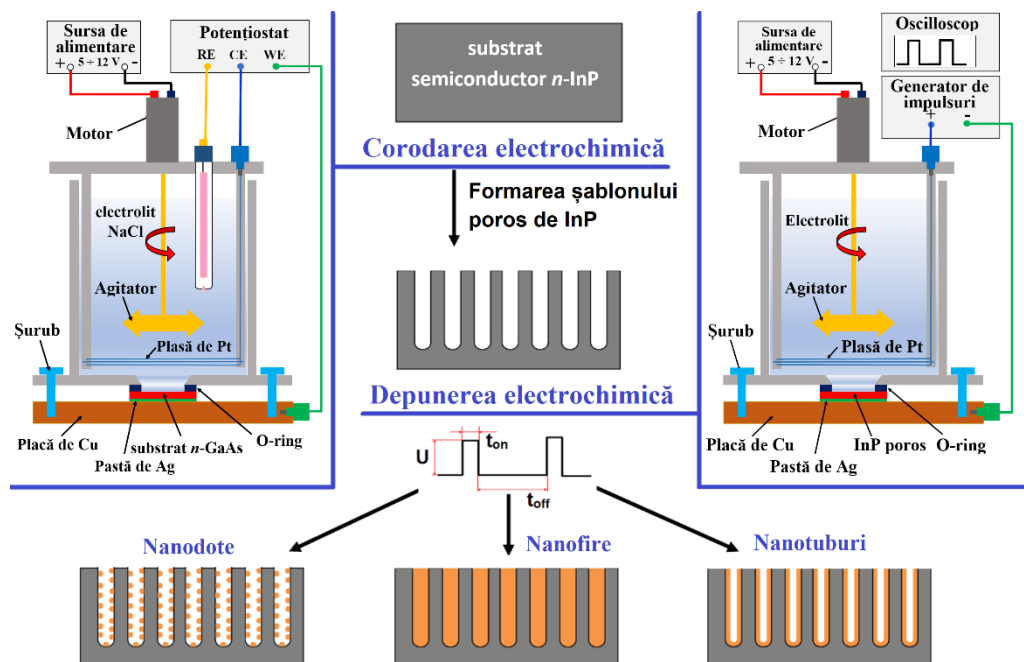


Fig. 4.1. Reprezentarea schematică a echipamentului și a procesului tehnologic pentru corodarea electrochimică a substraturilor semiconductoare precum și depunerea electrochimică în impulsuri a nanostructurilor metalice în șabloane semiconductoare poroase. Fluxul de lucru a procesului tehnologic este prezentat pentru cristalele de n -InP

[295]

Dizolvarea electrochimică a compușilor semiconductori este dirijată de mecanismul de descompunere, precum și de tipul porilor obținuți prin procesul de corodare electrochimică, fiind detaliat raportată în lucrarea de sinteză pe compuși semiconductori poroși [6]. Mecanismul de formare și creștere a porilor are loc ca urmare a aplicării potențialului pozitiv la proba semiconductoare (în cazul nostru *n*-tip) ce duce la migrarea golurilor, care sunt purtători minoritari, spre interfața semiconductor-electrolit (SEI) înregistrându-se un curent cu valoare scăzută după cum se poate observa din dependența curent-tensiune din insertul Figura 3.1b. Odată cu mărirea potențialului aplicat, la o anumită valoare (3,2 V pentru proba cu concentrația purtătorilor de sarcină 10^{18} cm^{-3}) are loc o creștere semnificativă a curentului [253,295].

Creșterea curentului se datorează străpungerii în avalanșă care are loc în regiunea de sarcină spațială sărăcită (SCR). De regulă, corodarea materialului se inițiază pe dislocații de la suprafață notate ca nucleu în Figura 4.2a. Cu mărirea potențialului aplicat, se generează noi perechi electron-gol datorită ciocnirilor multiple ale electronilor cu atomii care tunelează SCR. Ca urmare, de la nucleu va avea loc creșterea ramificată a porilor cristalografici. La o anumită adâncime, la care ramificarea porilor nu este posibilă, are loc trecerea la o altă etapă de corodare unde se atestă formarea porilor perpendiculari pe suprafața substratului și orientați după liniile de curent ce nu se pot intersecta, creând condiții pentru auto-ordonarea porilor [6,11,253,295,296]. În final obținem două straturi poroase cu grosimi diferite, cel superior fiind alcătuit din pori cristalografici cu o grosime de 2 μm și stratul inferior cu pori ordonați, grosimea lui fiind reglată de durata anodizării, dar nu mai mare ca grosimea totală a cristalului semiconductor inițial.

4.1.1 Impactul stratului de nucleere de la suprafață asupra uniformității depunerii electrochimice a metalului în interiorul stratului poros

În Figura 4.2b este prezentată imaginea SEM a probei poroase de InP supusă depunerii electrochimice în impulsuri a Pt cu prezența stratului de nucleere de la suprafață, din care se observă că are loc o depunere neuniformă în stratul poros inferior cu pori ordonați. Înaintea procesului de depunere, proba a fost ținută în electrolitul ce conține ioni de Pt pentru a asigura stabilirea concentrației de ioni ai metalului în interiorul stratului poros. La aplicarea primelor impulsuri de tensiune, depunerea se inițiază atât în stratul poros inferior cât și în cel superior (de nucleere) ducând la formarea unui conglomerat de dote. Conform Figurii 4.2b în stratul inferior conglomeratul de dote formează local nanotuburi segmentate luând forma și diametrul porilor, iar în stratul superior conglomeratul de dote metalice formează un blocaj care împiedică trecerea electrolitului de la suprafață în adâncimea porilor [295]. După cum s-a menționat anterior,

grosimea stratului de nucleere în cristalele de InP este de circa $2 \mu\text{m}$ la o concentrație a purtătorilor de sarcină de 10^{18} cm^{-3} .

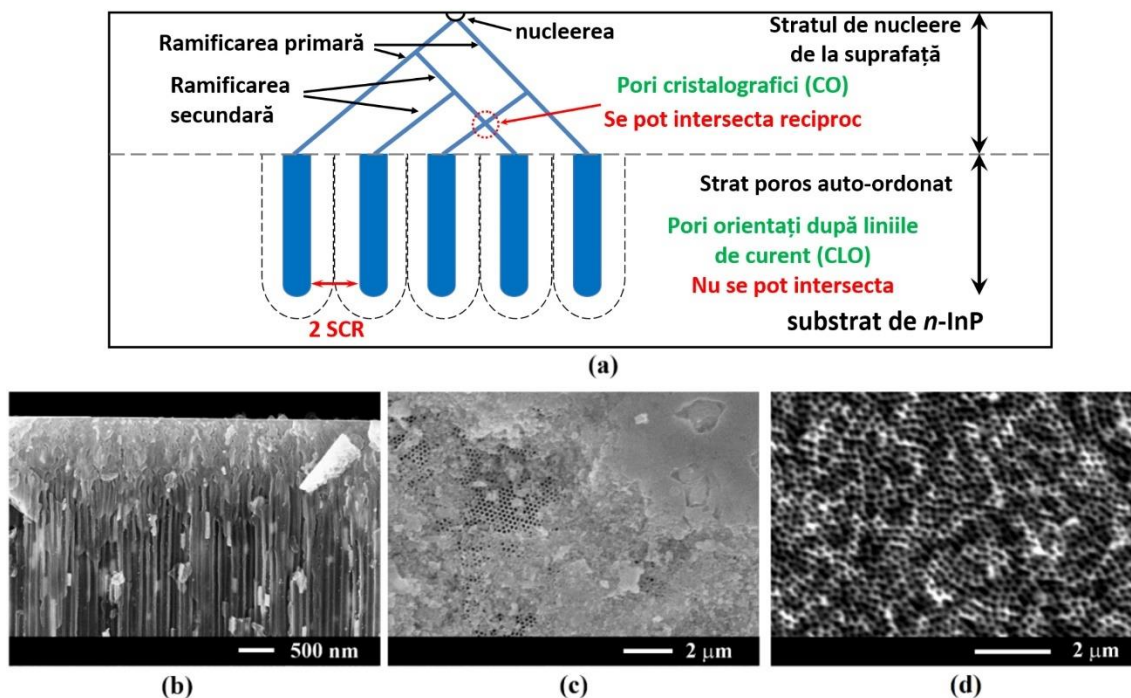


Fig. 4.2. (a) Reprezentarea schematică a formării stratului poros auto-organizat. (b) Imaginea SEM în secțiune transversală a nanotuburilor de Pt segmentate depuse în șablon de InP poros cu un strat de nucleere superior ($U = -16 \text{ V}$; $t_{\text{on}} = 100 \mu\text{s}$; $t_{\text{off}} = 1 \text{ s}$). (c) Imaginea SEM cu vedere de sus după îndepărtarea stratului superior de nucleere prin corodarea chimică umedă în $\text{HCl}:\text{H}_3\text{PO}_4$ (1:1) timp de 10 s. (d) Imaginea SEM cu vedere de sus după îndepărtarea stratului superior de nucleere prin corodarea chimică umedă timp de 25 s [295]

Scopul experimentelor constă în obținerea unei depuneri uniforme în adâncimea porilor. Pentru a obține o astfel de depunere, apare necesitatea de a înlătura stratul superior de nucleere prin corodarea chimică izotropă descrisă în capitolul 2.2. Investigarea la microscopul electronic a probei după corodarea chimică timp de 10 s, a demonstrat că timpul de înlăturare este prea mic fiind observați pori deschiși doar local. După o serie de experimente a fost stabilit timpul optimal de 25 s pentru înlăturarea totală a stratului de nucleere (vezi Figura 4.2d). Depunerile electrochimice în impulsuri realizate în continuare în această teză, au avut la bază probe poroase de $n\text{-InP}$ cu înlăturarea stratului de la suprafață (nucleere) pentru a permite trecerea liberă a electrolitului în adâncimea stratului poros.

4.1.2 Optimizarea parametrilor procesului de depunere electrochimică în impulsuri

O importanță majoră pentru o depunere dirijată a nanoparticulelor de metale în stratul poros semiconductor prezintă optimizarea următorilor parametri ai impulsului aplicat: durata impulsului (t_{on}); pauza dintre impulsuri (t_{off}); și valoarea tensiunii aplicate (vezi Figura 4.3). Deoarece volumul electrolitului ce conține ioni de metal la durate mari a impulsului și pauze mici între impulsuri duce la epuizarea rapidă a electrolitului, este necesar de mărit durata pauzei dintre impulsuri care va asigura o reînnoire a ionilor de metal de-a lungul adâncimii porilor. Experimental s-a stabilit că durata impulsului trebuie selectată în așa fel încât valoarea lui să permită depunerea doar a circa 80% a ionilor de Pt, ceea ce asigură evitarea epuizării ionilor de Pt din electrolitul din interiorul fiecărui por, ducând la o reînnoire continuă a ionilor de metal. Prin epuizarea electrolitului în pori se are în vedere că la aplicarea consecutivă a impulsului cu durate mari are loc depunerea metalului la o adâncime mică de la suprafața stratului poros deoarece în timpul pauzei dintre impulsuri, ionii de Pt nu reușesc să pătrundă în adâncime conform reprezentării schematice și rezultatelor experimentale din Figura 4.3b și raportate în lucrarea [295].

Un alt parametru important pentru depunerea selectivă în anumite porțiuni ale stratului poros este amplitudinea impulsului de tensiune. Autorii lucrărilor [54,297], cu ajutorul împrăștierii Raman, au raportat că pereții stratului poros de ZnSe obținut prin corodarea anodică posedă o concentrație a purtătorilor de sarcină mai mică în comparație cu substratul inițial de ZnSe, din cauza efectelor de epuizare a suprafeței în probe ce au raport mare suprafață-volum. Dependența conductibilității electrice de grosimea pereților semiconductorilor nanostructurați a fost demonstrată experimental și prin depunerea electrochimică a dotelor de aur pe nanostructuri semiconductoare de InP în formă de nanofire, nanopereți și nanocurelușe cu dimensiuni transversale în diapazonul 3 - 50 nm [298].

Ținând cont de constatările menționate mai sus, depunerea va fi favorizată în zonele cu conductibilitate mai înaltă. Ca rezultat, potrivit amplitudinea impulsurilor de tensiune putem realiza o depunere selectivă și anume în partea de jos a porilor. În Figura 4.3c (rândul II) este prezentată repartizarea liniilor de curent pentru cazul depunerii electrochimice în impulsuri de tensiune cu o amplitudine joasă (7 - 9 V), ele fiind amplasate în partea de jos a stratului poros. Depunerea electrochimică a metalului va avea loc pe pereții stratului poros anume în această regiune. Mecanismul dat de depunere selectivă va asigura formarea nanofirelor metalice în timp, prin umplerea porilor de jos spre capătul de sus.

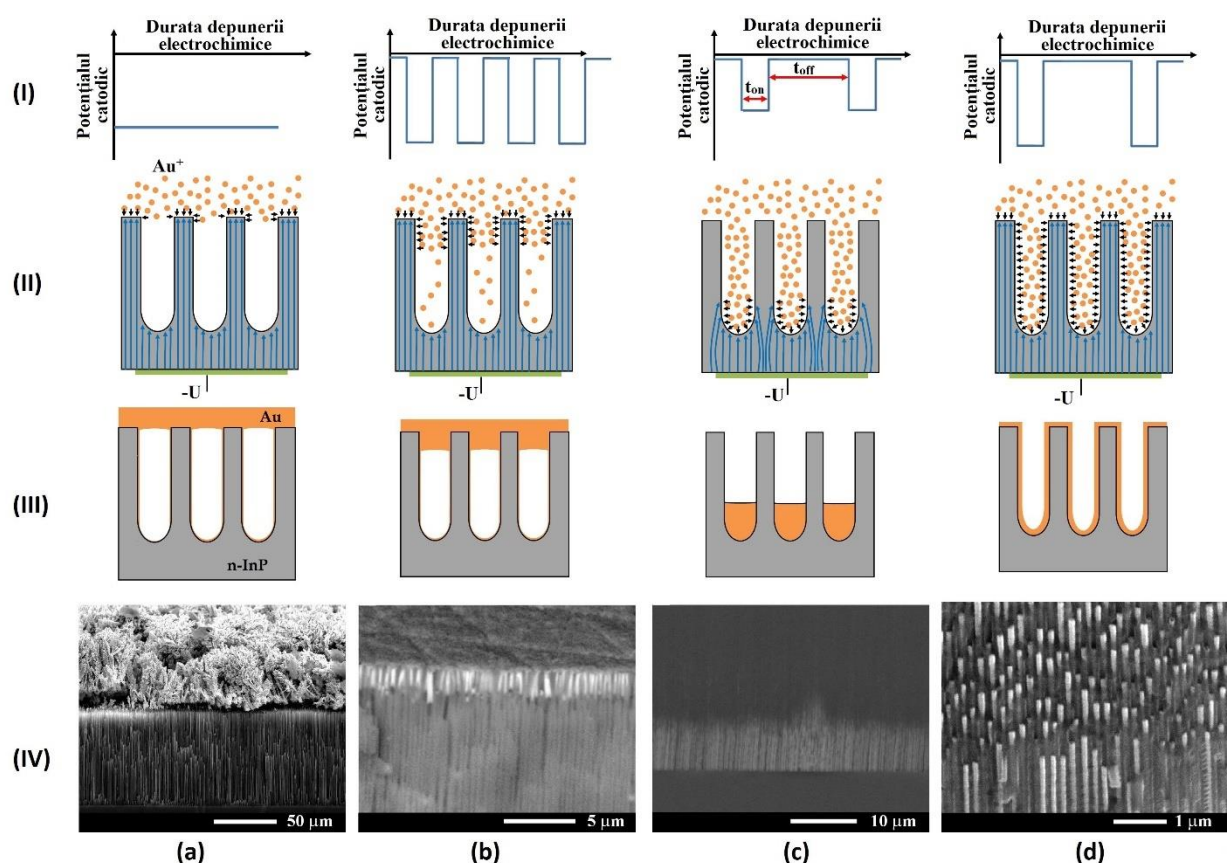


Fig. 4.3. Depunerea electrochimică în impulsuri cu poziționare controlată a speciilor de metal în șabloane semiconductoare poroase de InP la diferiți parametri de depunere: (a) – tensiunea aplicată continuă care duce la depunerea pe suprafața șablonului ($t_{\text{off}}=0$); (b) – depunerea pe și sub suprafață la o durată mică a pauzei aplicate între impulsuri (t_{off}); (c) – depunerea selectivă a metalului în partea inferioară a porilor prin aplicarea unei amplitudini mici a tensiunii impulsului; și (d) – depunerea uniformă de-a lungul întregii grosimi șablonului poros la valori optimizate ale duratei impulsului, pauzei între impulsuri și amplitudinii tensiunii, rezultând în formarea nanotuburilor de Pt. În rândul (I) este reprezentarea schematică a consecutivității impulsurilor aplicate; în rândul (II) – reprezentarea schematică a pătrunderii speciilor de metal în interiorul porilor în funcție de parametrii impulsului. Liniile albastre ilustrează liniile de curent; în rândul (III) – reprezentarea schematică a metalului depus în șablonul de InP poros, iar rândul (IV) demonstrează depunerea selectivă prin imaginile SEM măsurate în secțiune transversală [295]

Durata totală a electrodepunerii (t_{dep}) are o importanță majoră la formarea nanotuburilor de metal, în special influențând grosimea pereților. Depunerea electrochimică în impulsuri este explicată prin mecanismul de „depunere electrochimică în salturi” relatat anterior în [299]. Conform acestui mecanism, autorii au demonstrat că cu aplicarea impulsurilor are loc formarea

dotelor de Au pe suprafața probei semiconductoare, dimensiunea maximă a dotelor fiind de 20-22 nm din cauza barierei Schottky. Luând în considerație că impulsurile sunt aplicate în continuare, are loc formarea altor nanodote pe suprafață și în interiorul porilor formând în final pereții nanotuburilor metalice (Figura 4.4a). Pentru durate mai mari a t_{dep} are loc îngroșarea pereților nanotuburilor de Pt fiind vizibili cu ușurință datorită contrastului față de scheletul poros de InP în Figura 4.4b. Datorită investigării probei sub unghi de 80° după secționare, se poate observa că nanotuburile de Pt depuse sunt deschise la diferite nivele de adâncime, unele fiind secționate de-a lungul lor. Uniformitatea depunerii metalului în formă de nanotuburi pe pereții porilor cu adâncimea de 70-100 μm , este datorată optimizării parametrilor impulsului după cum este prezentat în Figura 4.3d [295].

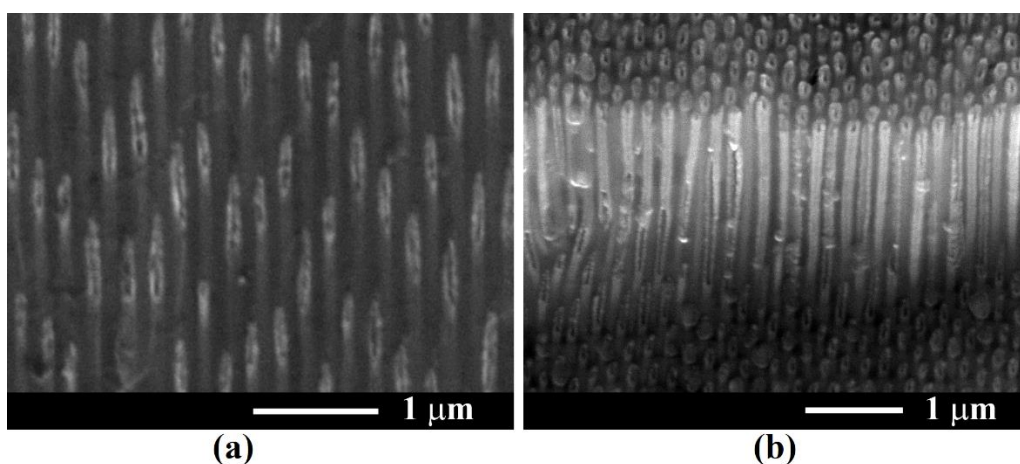


Fig. 4.4. Imagini SEM în secțiune transversală a nanotuburilor de Pt în înveliș de semiconductor InP după depunerea electrochimică cu parametri ai electrodepunerii de $U = -16\text{ V}$; $t_{on} = 100\ \mu\text{s}$; $t_{off} = 1\ \text{s}$ pentru diferite durate al electrodepunerii: (a) – 1 h; și (b) – 2.5 h [295]

Identificarea posibilității depunerii dirijate la anumite adâncimi a metalului în șabloane semiconductoare a fost aplicată pentru confecționarea contactului electric superior în dispozitivul varicap (capacitate variabilă) confecționat în baza straturilor poroase de GaP cu nanotuburi de Pt [300,301]. Procesul tehnologic constă din 2 etape de depunere electrochimică (Figura 4.5c), la prima etapă fiind depuse nanotuburi uniforme de Pt în interiorul șablonului poros de GaP cu adâncimea de 70 μm aplicând pauza între impulsuri de tensiune $t_{off} = 1\ \text{s}$ conform Figurii 4.3d, urmat de etapa a doua de depunere a contactului superior, setând în așa mod parametrii impulsului pentru a garanta epuizarea electrolitului în interiorul porilor ($t_{off} = 10\ \text{ms}$) și depunerea metalului doar pe suprafață, conform Figurii 4.3b [295].

Avantajul depunerii contactului de sus, conform acestei abordări comparativ cu metodele de depunere a contactelor prin evaporare termică, constă în contactarea individuală a fiecărui nanotub de Pt în procesul de depunere electrochimică, ca urmare are loc creșterea fiecărui nanotub cu stratul superior depus de Pt ce servește ca contact masiv. În timpul celei de-a doua etape, modificând pauza între impulsuri de la 1 s la 10 ms, are loc forțarea depunerii la suprafață, din cauza incapacității electrolitului de a pătrunde în adâncime, astfel la un moment dat are loc blocarea intenționată a intrării în nanotub. Depunerea ulterioară având loc pe suprafața probei. Varicapul elaborat cu depunerea contactului superior conform procedurii propuse în teză dată a demonstrat performanțe înalte a gradientului capacității în funcție de tensiunea aplicată [300,301].

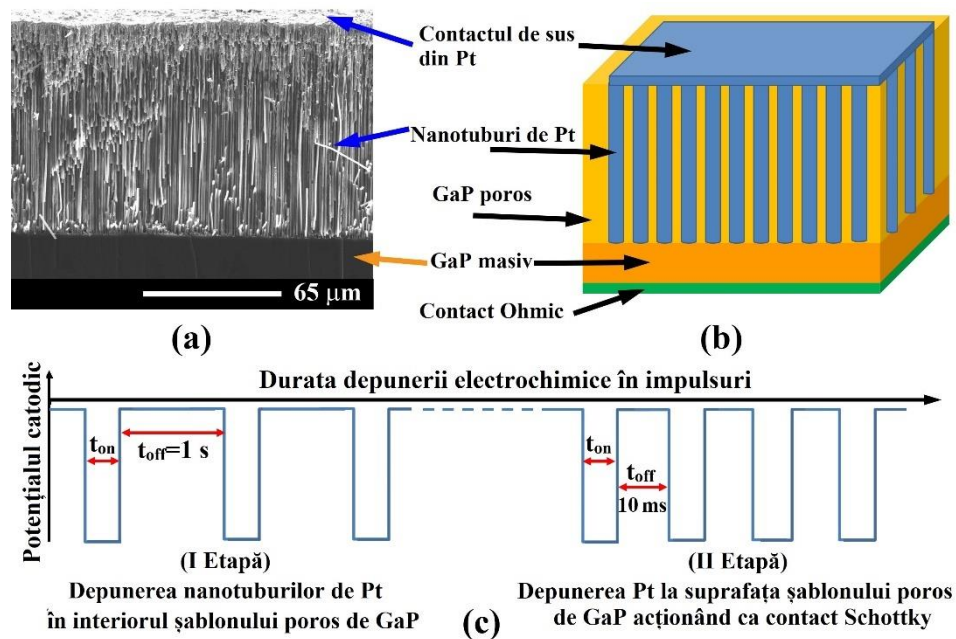


Fig. 4.5. (a) Imaginea SEM în secțiune transversală a compozitului metal-semiconductor în bază de GaP poros /Pt cu adâncimea de 100 μm; (b) Reprezentarea schematică a structurii dispozitivului varicap; (c) Secvența de impulsuri și pauză între ele în timpul electrodepunerii în șablonul de GaP poros în doi pași, pentru asigurarea depunerii uniforme a nanotuburilor de Pt și depunerea contactului superior în același proces tehnologic [295]

4.2 Depunerea electrochimică a nanotuburilor de Pt în șabloane semiconductoare de InP pentru aplicații fotonice

În ultimul deceniu, structurile unidimensionale (1D) în bază de structuri semiconductoare, metalice sau dielectrice, au demonstrat un potențial imens de integrare în CFI ca emițătoare de lumină sau ghiduri de undă plasmonice și fotonice [89].

Proprietățile materialelor poroase semiconductoare pot fi modificate prin depunerea unui strat subțire de metal în interiorul porilor fiind caracteristice proprietățile fizice și chimice ale metalului sau semiconductorului individual, dar și apariția proprietăților complet noi ce nu sunt caracteristice în niciuna dintre aceste componente separate.

La momentul prezicerii materialelor cu indice de refracție negativ (NIM) [302] nu erau dezvoltate tehnologii și materiale la scară redusă pentru elaborarea lor, astfel cercetările au fost concentrate pe simulări ale lentilelor alcătuite din diferite materiale și configurații geometrice [303–310]. Calculele numerice au demonstrat că proprietățile de focalizare ale lentilelor plate și concave asamblate din nanotuburi ordonate de TiO_2 cu suprafețe interioare și exterioare acoperite cu o peliculă subțire de metal permite de a le folosi în calitate de lentile confecționate din NIM [311]. Însă realizarea experimentală a metalizării nanotuburilor de TiO_2 este destul de dificilă din cauza rezistivității înalte, iar depunerea uniformă pe pereții nanotuburilor impune implicarea proceselor destul de costisitoare cum ar fi ALD [312].

O abordare cost-efectivă propusă în continuare constă în acoperirea cu metal prin depunerea electrochimică în impulsuri a pereților șabloanelor semiconductoare de InP elaborate în Capitolul 3.1 care posedă o conductibilitate electrică destul de înaltă. Depunerea electrochimică a fost efectuată în șabloanele de InP cu diametrul porilor de 140 nm ce posedă auto-ordonare datorită porilor CLO și o distribuție hexagonală după cum se vede în imaginea vederii de sus din Figura 4.6a după îndepărtarea stratului de nucleere de la suprafață. Acest comportament de ordonare poate fi înțeles dacă se ține cont de dezvoltarea structurii poroase în *n*-InP în timpul anodizării. Diametrul dat al porilor permite de a folosi impulsuri de tensiune cu parametrii $t_{on}=300 \mu\text{s}$; $t_{off}=1 \text{ s}$; $U=-12 \text{ V}$ timp de 2 ore pentru depunerea uniformă a Pt de-a lungul porilor (Figura 4.6b) [253].

Investigarea structurii hibride formate InP/nanotuburi de Pt în secțiune transversală demonstrează nu numai depunerea uniformă și participarea fiecărui por la depunerea Pt, dar pot fi observate și formarea matricei 2D cvasi-ordonate de nanotuburi Pt, grosimea peretelui nanotuburilor fiind de aproximativ 30 nm. Cu ușurință pot fi observate rânduri de nanotuburi de platină înconjurat de material semiconductor de InP, fiind posibil de a despica un anumit număr de rânduri de astfel de material hibrid stratificat și folosite în calitate de lentilă integrată. Anterior au fost demonstrate proprietățile de focusare a lentilelor plate în baza materialelor poroase cu bandă interzisă mai largă GaP [301] și ZnSe [313] metalizate prin depunerea electrochimică.

Proprietățile de focusare pot fi dirijate prin ajustarea morfologiei structurilor hibride și anume forma porilor, diametrul și grosimea scheletului poros, precum și de metalul depus. Conform tehnologiei de nanostructurare în electrolit neutru elaborat și descris în Capitolul 3.1,

folosind aceleași cristale semiconductoare de *n*-InP cu concentrația purtătorilor de sarcină $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ rezultă în strat poros cu diametrul porilor de 140 nm la concentrația electrolitului de 1,75 M NaCl și în jur de 70 nm pentru 3,5 M NaCl (a se vedea Figura 3.2b), ce duce la scăderea distanței între doi pori vecini de la 200 nm la 100 nm. Depunerea în astfel de pori cu dimensiuni mai mici de 100 nm necesită o optimizare a duratei impulsului pentru a asigura reînnoirea ionilor de metal în interiorul porilor prin astfel de diametre mici. Experimental a fost demonstrat că pentru o depunere uniformă, durata impulsului trebuie redusă la $t_{on}=100 \mu\text{s}$, rezultând în nanotuburi de Pt cu grosimea pereților metalului de 10 nm la durata de depunere de 2 ore [253].

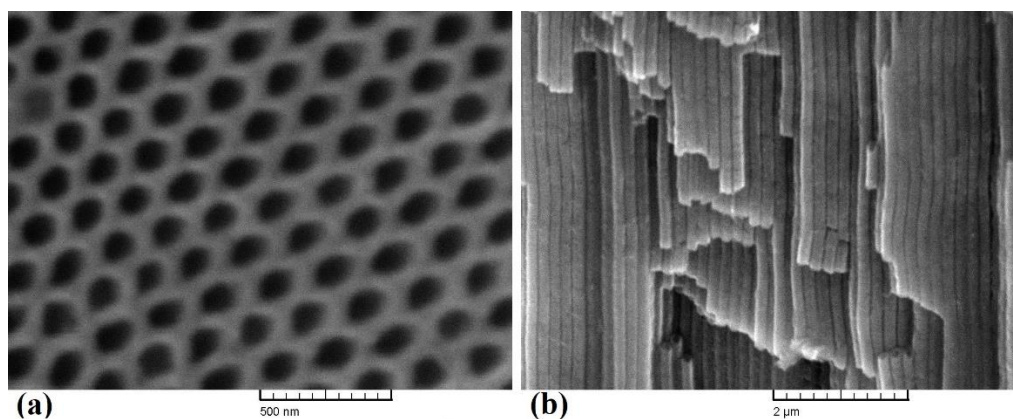


Fig. 4.6. (a) Imagine SEM cu vedere de sus a stratului poros de InP după înlăturarea stratului de nucleere, obținut prin corodarea în 1,75 M NaCl la tensiunea de 5 V timp de 3 min. (b) Imagine SEM cu vederea în secțiune transversală a structurii hibride InP/Pt după depunerea electrochimică a Pt în șablonul din imaginea (a) [253]

O altă abordare elaborată constă în funcționalizarea nanofirelor semiconductoare cu un strat continuu de metal nobil, rezultând în formarea rețelelor de tip miez-înveliș. Vom examina exemplul acoperirii rețelelor de nanofire de InP cu Pt (Figura 4.7). Nanofirele de InP utilizate, au fost produse prin corodarea electrochimică rapidă [161] a substraturilor de *n*-InP cu concentrația electronilor de $1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ în electrolit de 5% HCl la tensiunea de anodizare de 15 V timp de 3 s (Figura 4.7a), rezultând în formarea nanofirelor de InP cu o lungime de 2-5 μm. De menționat că, anodizarea la tensiunea de 5 – 6 V are ca rezultat formarea unei structuri poroase auto-ordonate de InP, în timp ce nanopereți ultrasubțiri, nanocurele sau nanofire sunt produse la un potențial aplicat relativ ridicat, ducând la dizolvarea electrochimică a cristalului de InP în jurul nanostructurilor rămase [161]. Această abordare, în combinație cu depunerea electrochimică în impulsuri a nanopunctelor de aur, a fost folosită pentru estimarea conductibilității electrice ale nanostructurilor de InP fabricate în funcție de grosimea lor [298]. Pe de altă parte, structurile InP/Pt miez-înveliș au fost fabricate prin electrodepunerea în impulsuri a Pt pe nanofirele de InP la

valoarea tensiunii impulsurilor de $U=-16$ V, $t_{on}=300$ μ s, $t_{off}=0,5$ s timp de 1,5 ore (Figura 4.7b). Trebuie de remarcat faptul că are loc o depunere uniformă de Pt de-a lungul nanofirelor, iar întreruperile apar în timpul secționării transversale a probei.

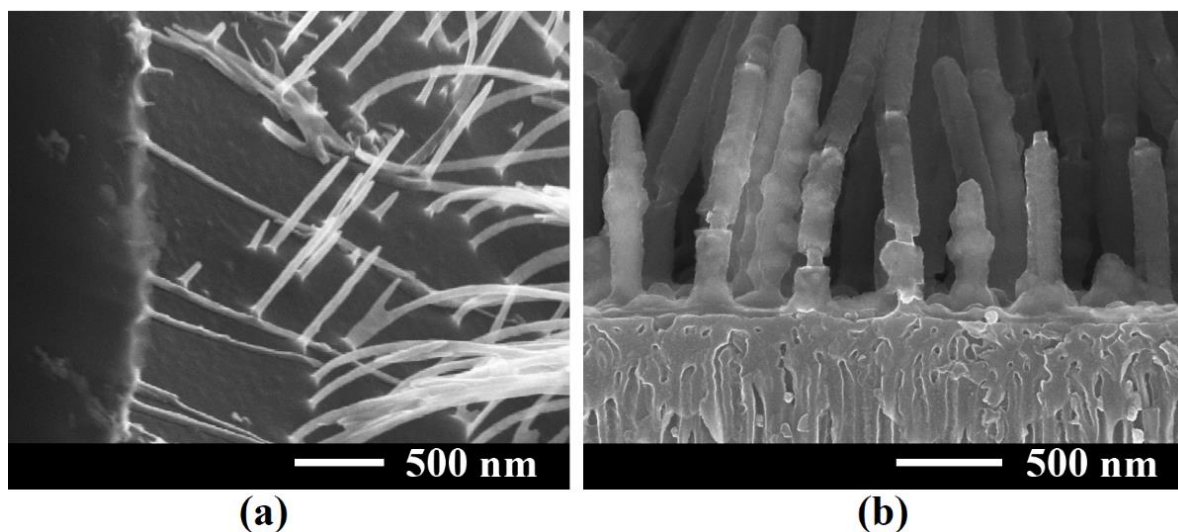


Fig. 4.7. Imagini SEM în secțiune transversală: (a) nanofire de InP obținute prin corodarea electrochimică rapidă a substraturilor de InP la tensiunea de 15 V timp de 3 s; (b) Structura miez-înveliș de InP/Pt pe InP poros [295]

4.3 Poziționarea dirijată a nanostructurilor metalice de Au după direcții predefinite de designul stratului poros

4.3.1 Depunerea după design pe suprafață

În prezent, nanostructurile metalice reprezintă o parte componentă importantă în diferite aplicații, cum ar fi în electronică, plasmonică, fonică și inginerie biomedicală. Nanoparticulele metalice de regulă sunt obținute în soluții lichide, însă poziționarea lor controlată rămâne o problemă nesoluționată. Tehnicile existente de poziționare controlată a nanoobiectelor, printre care pot fi enumerate litografia stencil [314,315], litografia cu fascicul de electroni [316], și interferența ultravioletă reprezintă metode foarte costisitoare. Cu toate că există tehnici alternative cost-eficiente, precum ar fi nanoprintul [317] și abordările cu implicarea nanosferelor [318], acestea fiind limitate la scară largă, deoarece implică procese fotolitografice complicate precum și incapacitatea de a controla poziționarea nanostructurilor, dimensiunea și forma lor geometrică.

În continuare se va propune și demonstra o abordare cost-eficientă pentru controlul poziționării spațiale a nanostructurilor metalice prin depunerea electrochimică în impulsuri, folosind tehnologia de control al direcției de propagare a porilor elaborate și descrise în Capitolul

3.2 [263], precum și tehnologia de obținere a porilor paraleli cu suprafața substratului de InP cu implicarea fâșiilor de fotorezist [261]. Rezultatele principale au fost pentru prima dată raportate la conferință internațională [319], fiind diseminate în articolul de popularizare a științei de către un coautor al primei publicații [320], ulterior fiind propus și explicat mecanismul de depunere a dotelor după linii [263] și expuse în articolul de sinteză dedicat obținerii straturilor semiconductoare poroase și depunerii nanostructurilor metalice prin metode electrochimice [321].

În Figura 4.8 sunt prezentate rezultatele depunerii electrochimice a dotelor de Au pe cristale de InP cu pori orientați paralel cu suprafața la diferite durate a procesului de electrodepunere. Cu scopul comparației, depunerea electrochimică a fost efectuată pe o parte a probei (partea stângă din imagine), pe când altă parte fiind protejată de depunerea metalului [263,319].

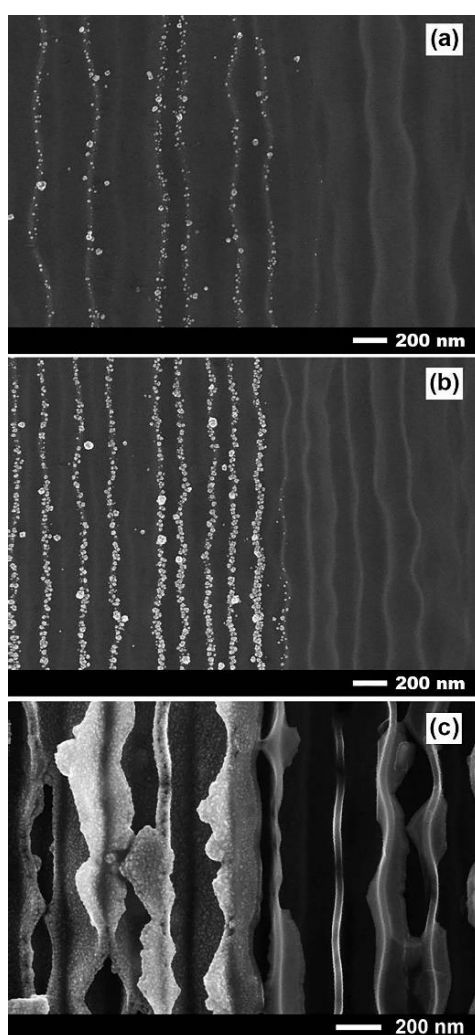


Fig. 4.8. Imagini SEM vedere de sus a straturilor poroase de n -InP cu pori paraleli cu suprafața, după procesul de depunere electrochimică a dotelor de Au în partea stângă (a) 100 impulsuri, (b) 300 de impulsuri și vederea stratului de InP poros protejat de depunerea electrochimică (partea dreaptă). (c) Imagine SEM după înlăturarea stratului de suprafață din imaginea (b) [263,319]

Ținând în minte, că porii orientați paralel cu suprafața sunt formați sub un strat subțire de la suprafață, grosimea lui fiind dependentă de concentrația purtătorilor de sarcină în substraturile semiconductoare. Pentru concentrația electronilor în cristale de *n*-InP de ordinul 10^{18} utilizate în acest studiu, această valoare fiind de 20 nm, confirmată prin măsurarea grosimii acestui strat cu ajutorul microscopului electronic.

Figura 4.8a,b ne ilustrează depunerea dotelor de Au pe suprafața probei după anumite rânduri. Analizând mai detaliat, se poate observa că acest aranjament al dotelor în linii are loc de-a lungul pereților porilor aflați sub stratul subțire de la suprafață după cum este schematic reprezentat în Figura 4.9. Pentru o demonstrație mai evidentă a posibilității de control al depunerii după anumite linii, pereții porilor au fost ondulați în procesul de anodizare, prin aplicarea tensiunii de anodizare de 6 V fiind mai mare decât tensiunea optimală (5 V) pentru a atinge o auto-ordonare perfectă. De menționat că, odată cu depunerea nanodotelor de Au pe suprafață, are loc depunerea concomitentă și în interiorul porilor aflați sub stratul de suprafață, uniformitatea depunerii fiind asigurată de orificiile deschise ale porilor după cum este prezentat în Figura 4.9c, și de conductivitate electrică înaltă a nanoșablonului de InP.

Pentru a înțelege procesul de depunere controlată, mai întâi vom discuta mai detaliat procedeul tehnologic de obținere a porilor paraleli cu suprafața elaborat anterior [261] și folosit în această teză cu unele modificări ce constau în folosirea fotorezistului în formă de pătrate. Reprezentarea schematică a procesului de formare a porilor paraleli cu suprafața substratului implicând procedee fotolitografice este prezentat în Figura 4.9a, spre deosebire de anodizarea tradițională (fără depunerea măștilor de fotorezist pe suprafața probei), rezultând în formarea unui strat poros cu pori orientați perpendicular pe suprafața cristalului cu o lățime a pereților porilor de 2W (vezi Figura 4.9b). Abordarea cu implicarea depunerii măștii fotolitografice, la fel rezultă în formarea scheletului poros cu grosimea de 2W în rezultatul anodizării, datorită existenței a două joncțiuni între semiconductor și electrolit dintre doi pori vecini, în afară de stratul subțire de suprafață cu grosimea de 1W situat sub masca FL, implicând doar o joncțiune electrolit/semiconductor. Demonstrarea experimentală a acestei afirmații, precum că stratul superior sub FR este de două ori mai subțire, fiind prezentată în imaginea SEM din Figura 4.9c.

Mecanismul de formare a liniilor de dote de Au pe suprafața probei (Figura 4.8b), poate fi explicat luând în considerație lucrările publicate anterior [298,299,322]. S-a demonstrat că nucleerea și depunerea nanopunctelor metalice de Au pe nanostructurile semiconductoare depinde de grosimea lor în secțiunea transversală [298].

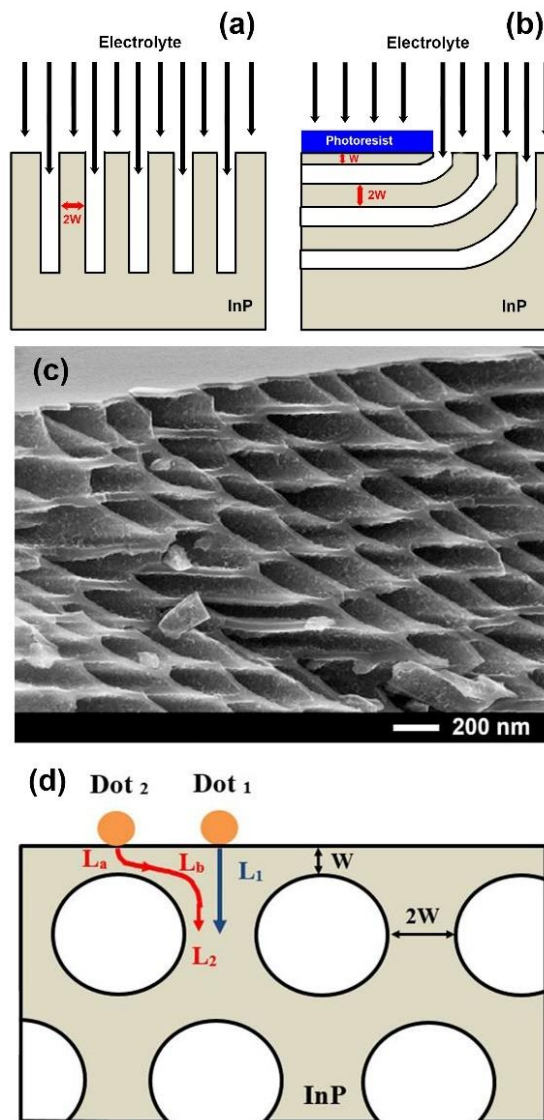


Fig. 4.9. Reprezentarea schematică a procesului de anodizare fără (a) și cu aplicarea măștii de FR rezultând în formarea porilor paraleli cu suprafața (b). (c) Demonstrarea experimentală a abordării din (b) stratul de la suprafață fiind de două ori mai subțire decât scheletul poros. (d) Reprezentarea schematică a procesului de depunere electrochimică în impulsuri, care explică depunerea dotelor de Au de-a lungul unor direcții predefinite [263]

Vom examina 2 cazuri al electrodepunerii prin impulsuri a nanodotelor de Au, marcate prin „Dot₁” și „Dot₂”, pe un schelet semiconductor poros după cum este prezentat în Figura 4.9d. În primul caz, formarea și poziționarea Dot₁ are lor exact pe scheletul poros, având o conductibilitate electrică înaltă, curentul va circula în timpul aplicării impulsului conform traseului L₁. Cu fiecare impuls aplicat, dotul de Au va crește în mărime până va atinge un diametru de prag, ulterior procesul va forma un alt dot în vecinătate, conform mecanismului de „depunere electrochimică în salturi” elaborat de Tiginyanu și colegii [299] și discutat în Capitolul 4.1.2. Luând în considerare

că în vecinătatea Dot_1 grosimea stratului semiconductor este neuniformă, conținând suprafețe cu grosimi de aproximativ 20 nm (segmentul cu rezistență mai înaltă de la suprafață cu grosimea de 1W notat L_a în traseul curentului L_2), depunerea electrochimică se va petrece nu numai prin salturi, dar și în mod selectiv din punct de vedere al alegerii locului de nucleere, făcând depunerea în poziția Dot_2 puțin probabilă. Astfel, procesul depunerii electrochimice în impulsuri va fi forțat să formeze dote noi de-a lungul pereților porilor, având o conductibilitate mai înaltă, similar cazului Dot_1 , asigurând depunerea în formă de linii. Un parametru important de asemenea este alegerea valorii amplitudinii impulsurilor, care a fost setată la -10 V, pe când valoarea de -18 V va asigura o depunere uniformă pe suprafață, fiind explicată prin faptul că, la astfel de valoare a tensiunii, parcurgerea curentului prin segmentul L_a devine mai puțin importantă [263,319].

4.3.2 Dirijarea direcției de propagare a nanostructurilor metalice 1D

S-a menționat mai sus că nanoșabloanele semiconductoare posedă mai multe avantaje în comparație cu cele dielectrice, cea mai importantă fiind conductibilitatea electrică a scheletului poros asigurând condiții perfecte pentru depunerea uniformă a dotelor metalice în interiorul porilor formând nanotuburi. Rețele de nanofire și nanotuburi metalice de Pt depuse uniform în nanoșabloane semiconductoare, fără procedee suplimentare precum activarea sau sensibilizarea pereților porilor, indiferent de forma lor geometrică (spre exemplu, pori cu formă circulară, triunghiulară etc.), au fost demonstrate în literatura de specialitate [6,300,301].

Depunerea electrochimică în impulsuri a Pt în structurile poroase cu morfologie elaborată după un design special folosind procese fotolitografice, prezentată în Figura 3.10b a permis scoaterea în evidență a posibilității obținerii nanotuburilor metalice orientate de-a lungul direcțiilor predefinite conform design-ului elaborat (vezi Figura 4.10). Cu scopul de a împiedica depunerea electrochimică a Pt pe suprafață, fotorezistul a fost înlăturat după depunerea electrochimică a Pt, spre deosebire de cazul examinat în Figura 4.8, în care stratul de fotorezist a fost înlăturat înaintea procesului de depune. Nanotuburile de Pt depuse, care își schimbă direcția lor de propagare în conformitate cu design-ul porilor, pot fi observate cu ușurință sub stratul subțire de la suprafață, având un aspect mai luminos datorită formării barierei Schottky de 1,3 eV între stratul poros de InP și metalul depus [323]. Astfel, folosind ambele tehnici electrochimice și anume anodizare și depunerea electrochimică în impulsuri cu utilizarea măștii de FR ne permite de a depune nanotuburi de Pt care se propaga după un design predefinit.

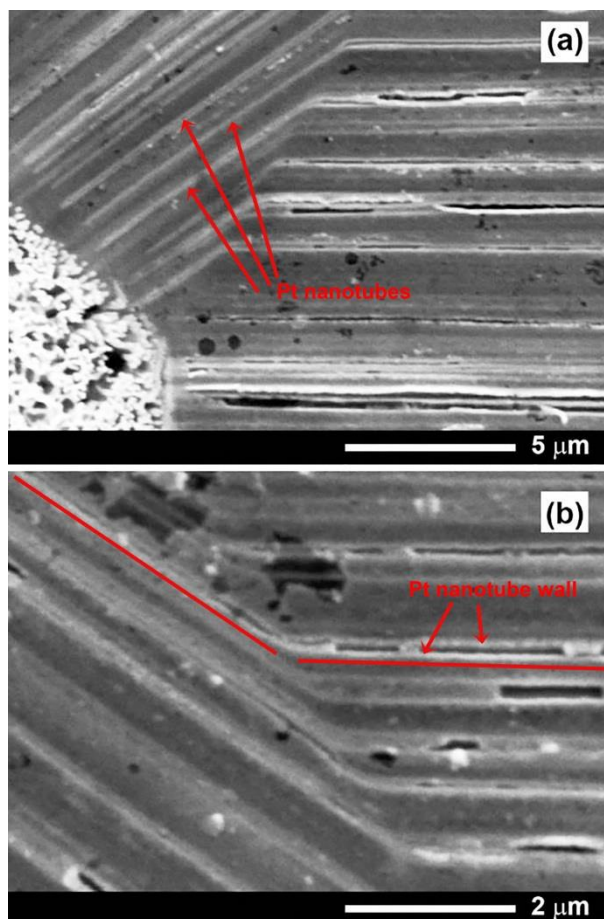


Fig. 4.10. Imagini SEM vedere de sus după depunerea electrochimică a Pt și înlăturarea măștii de FR (a) și vedere mărită (b) a stratului poros de InP după corodarea electrochimică. Săgețile roșii indică pereții nanotuburilor de Pt (a), pe când liniile roșii trasate indică depunerea nanotuburilor de Pt de-a lungul unor direcții de propagare predefinite [263,319]

4.4 Fabricarea nanomembranelor poroase de Au suspendate

Metoda propusă pentru producerea nanomembranelor de Au ce pot fi detașate de pe substrat constă din două etape tehnologice. În prima etapă, un strat continuu format din nanoparticule de Au este depus prin depunerea electrochimică în impulsuri pe o plachetă semiconductoră de GaAs cu orientarea cristalografică (100), urmată de anodizarea probei în electrolit de 1 M HNO₃ după cum este prezentat în Figura 4.11 [198].

Formarea unui strat continuu de nanoparticule de Au pe suprafața substratului semiconductor a fost explicată anterior în baza mecanismului de electrodepunere în salturi [299] (vezi insertul din Figura 4.11). Conform acestui mecanism, dotele de Au sunt generate la începutul electrodepunerii, după care diametrul lor crește treptat. Când dimensiunea transversală a unei dote de Au atinge o valoare de prag, apare bariera Schottky, potențialul barierei este orientat în direcția

opusă tensiunii catodice aplicate. Conform studiilor anterioare, s-a constatat că limita Mott-Schottky este atinsă la un diametru critic a dotei metalice ce este de aproximativ 20 nm pe suprafața substraturilor *n*-GaP și *n*-InP [299,324]. Astfel, potențialul local modificat stopează electrodepunerea în zona unui punct care atinge diametrul de prag. Pentru ca procesul să continue, procesul de depunere electrochimică inițiază depunerea de noi dote, altfel spus electrodepunerea se petrece în salturi: depunerea Au sare în alte zone locale imediat ce unul sau mai multe dote ating valoarea diametrului de prag. Procesele de stopare (“switching off”) și salt (“hopping”) continuă până când întreaga suprafață expusă la electrolit este acoperită cu un monostrat auto-asamblat de nanoparticule Au [299].

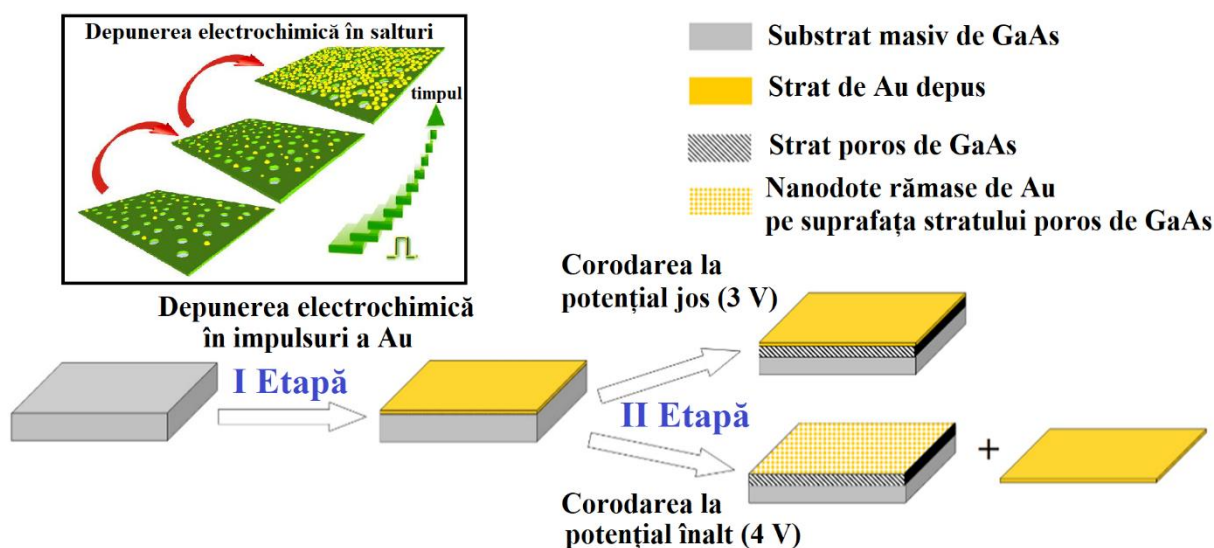


Fig. 4.11. Reprezentarea schematică a procesului tehnologic pentru fabricarea nanomembranei de Au pe un substrat semiconductor poros cu posibilitatea de transfer pe un alt substrat [198]. Insertul prezintă mecanismul de electrodepunere în salturi a unui monostrat de nanodoturi de Au [6]

Dacă comparăm limita Mott-Schottky a interfeței Au-GaAs cu cea a interfețelor Au-GaP și Au-InP, trebuie menționat că afinitatea electronică a GaAs (4,07 eV) este intermediară între GaP (3,8 eV) și InP (4,38 eV). În acest sens, limita Mott-Schottky este de așteptat să fie atinsă la același diametru a punctelor de Au de aproximativ 20 nm pe suprafața substraturilor de *n*-GaAs.

În procedeul tehnologic propus, în baza lui fiind eliberat brevet de invenție [325], au fost introduse unele optimizări ce constau în utilizarea duratelor impulsurilor de ordinul a sute de microsecunde și stoparea agitării magnetice a electrolitului în timpul electrodepunerii Au. Astfel, la prima etapă tehnologică, speciile de metal au fost depuse pe suprafața probei de GaAs fiind în contact cu electrolitul, folosind diferite durate a impulsului de la 10 μ s la 1 ms cu o pauză între

impulsuri de 1 s și o durată totală a depunerii de 2 minute. Ulterior, în următorul pas tehnologic prin corodarea electrochimică la tensiunea aplicată de 3 V are loc formarea stratului poros de GaAs sub pelicula de Au, pelicula de Au rămânând atașată de suprafața stratului poros format de GaAs. Cu toate acestea, anodizarea la 4 V duce la detașarea peliculei de Au de pe substratul poros de GaAs cu formarea unei nanomembrane de Au suspendate. De menționat că, unele nanodote pot rămâne pe suprafața substratului poros de GaAs. Alegerea orientării cristalografice (100) este argumentată prin faptul că porii cristalografici formați în timpul anodizării sunt înclinați față de suprafața probei și se intersectează. Acest lucru favorizează o creștere abundentă a stratului poros sub stratul de Au și permite detașarea membranei metalice mult mai rapid.

Tensiunile aplicate pentru formarea stratului poros de GaAs au fost selectate în baza analizei caracteristicilor curent-tensiune măsurate la începutul corodării electrochimice ale substraturilor masive de GaAs, fără, și cu strat de Au depus, după cum este prezentat în Figura 4.12.

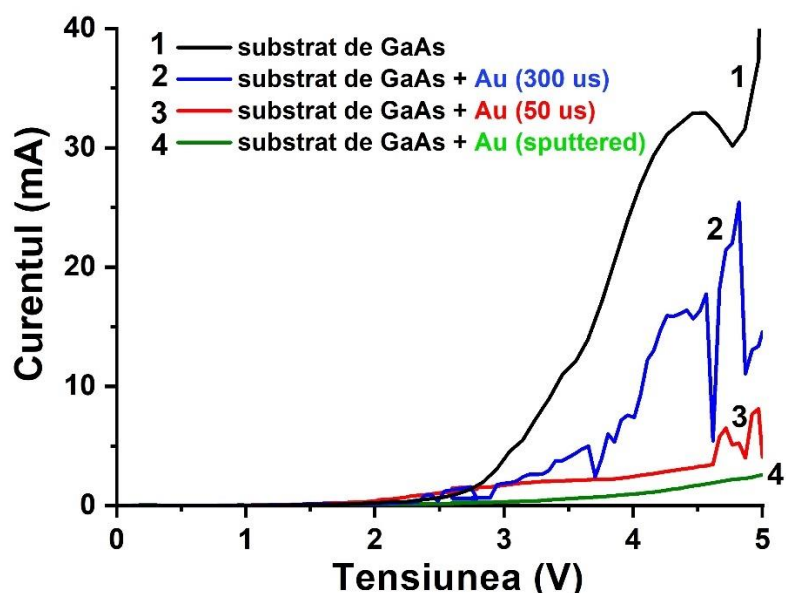


Fig. 4.12. Curbele de polarizare măsurate la începutul procesului de anodizare în electrolit de 1M HNO₃ cu o rată de scanare de 50 mV/s pentru GaAs (100) (curba neagră - 1) și GaAs cu film de Au obținut prin depunerea electrochimică în impulsuri cu durata impulsului de 300 μs (curba albastră - 2) și 50 μs (curba roșie - 3). Curba (4) - măsurări pe substrat de GaAs acoperit cu un strat de Au pulverizat cu grosimea de 50 nm [198]

La tensiunea aplicată de 4 V, se poate observa o creștere semnificativă a curentului. Trebuie de remarcat faptul că, un strat poros cu un grad ridicat de porozitate sau chiar nanofire sunt produse în astfel de condiții de anodizare, iar această observație coroborează cu rezultatele publicate anterior cu privire la anodizarea cristalelor de *n*-GaAs cu orientarea cristalografică (100) și o

concentrație a electronilor de $2,67 - 8,63 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ într-un electrolit de KOH [158]. Un comportament similar se observă la corodarea electrochimică a substratului masiv de GaAs acoperit cu o peliculă de metal formată din nanoparticule de Au depusă prin depunerea electrochimică în impulsuri, însă cu o scădere semnificativă a densității curentului, în special pentru pelicula depusă cu durate scurte (50 μs) a impulsurilor (vezi curba roșie din Figura 4.12). Acest comportament poate fi explicat prin formarea în timpul depunerii electrochimice a spațiilor mici între nanoparticulele de Au care formează stratul de Au, permițând astfel electrolitului să pătrundă prin pelicula de Au în timpul anodizării și să intre în contact cu suprafața plachetei de *n*-GaAs.

Cu scopul de a demonstra faptul că depunerea electrochimică în impulsuri ne permite de a dirija cu perforarea peliculei de Au, au fost depuse prin pulverizare straturi de aur folosind instalația Cressington Sputter Coater 108 Auto având următorii parametri setați: intensitatea curentului de 40 mA; timpul de depunere 45 s; distanța de la țintă până la suprafața probei de GaAs de 45 mm. Parametrii dați au fost aleși reieșind din considerentele că grosimea peliculei depuse prin pulverizare este de 50 nm, valoare comparabilă cu grosimea peliculei depuse electrochimic. Astfel, valoarea curentului în curba de polarizare pentru substratul de GaAs acoperit cu peliculă de Au depusă prin pulverizare este foarte scăzută în comparație cu proba de GaAs cu și fără peliculă de Au depusă electrochimic (vezi curba verde din Figura 4.12), indicând faptul că nu se produce nici o reacție la interfața semiconductor-electrolit, ceea ce înseamnă că pelicula de Au depusă prin pulverizare este mai compactă și continuă [198].

În continuare se va investiga cazul depunerii Au cu aplicarea impulsurilor dreptunghiulare de tensiune ($U = -16 \text{ V}$) cu durata impulsurilor de 10 μs și durata între impulsuri de 1 s. Conform Figurii 4.12, corodarea electrochimică la tensiunea aplicată de 4 V este caracterizată prin o densitate de curent mai mare comparativ cu anodizarea la 3 V, ca rezultat electrolitul penetrând prin stratul de Au depus, formează un strat poros în GaAs cu o porozitate mai mare. În acest caz, pelicula de Au va avea mai puține puncte de contact cu suprafața GaAs. În același timp, o densitate mai mare de curent provoacă reacții electrochimice mai intense, iar bulele gazoase formate sunt supuse presiunii în direcția peliculei de Au, ceea ce duce la detașarea nanomembranei de Au de pe substratul poros de GaAs.

În Figura 4.13 sunt prezentate imaginile SEM ale nanomembranei de Au separate de pe substratul poros de GaAs după anodizare la tensiunea aplicată de 4 V. Din Figura 4.13a se poate observa că suprafața nanomembranei de pe partea substratului de GaAs este destul de netedă, iar topologia suprafeței superioare reflectă nanoparticulele de Au individuale ca componente, cu un diametru mediu de aproximativ 30 nm [198].

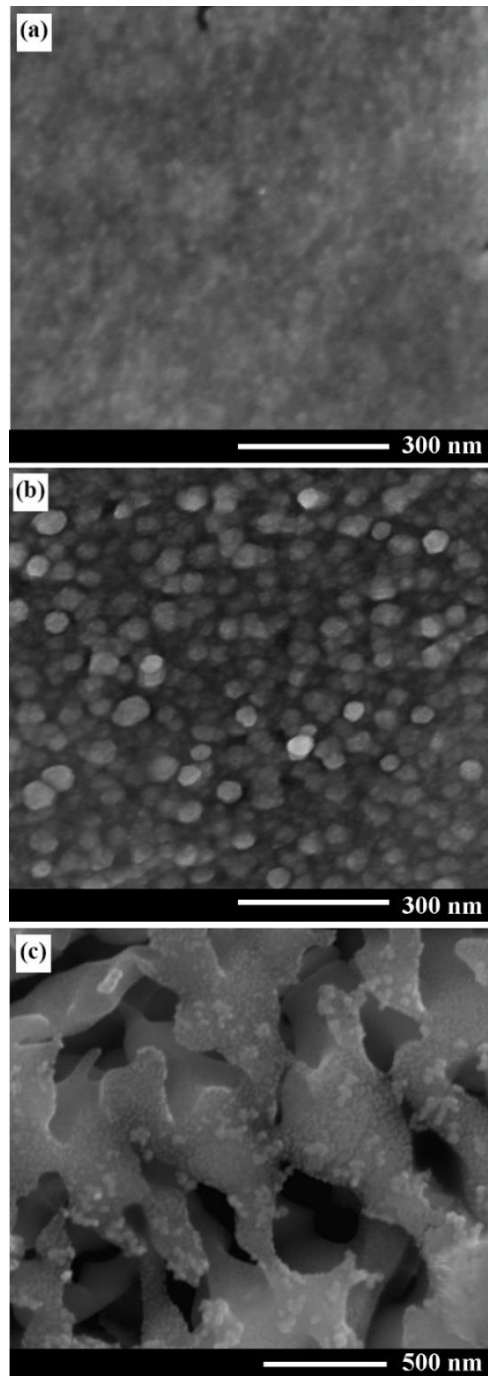


Fig. 4.13. (a) Imagini SEM a nanomembranei de Au detașată de pe substratul poros de GaAs (partea care face contact cu substratul înainte de detașare). (b) Partea superioară a nanomembranei de Au. (c) Imagine SEM a substratului poros de GaAs după detașarea nanomembranei de Au [198]

Conform Figurii 4.13c pot fi observate nanodote de Au pe suprafața substratului poros de GaAs după detalarea nanomembranei. Acest lucru ne confirmă o aderență înaltă a nanodotelor de Au cu substratul de GaAs. Pe de altă parte, fabricarea nanomembranelor de Au cu dimensiuni de câțiva milimetri pătrați indică de asemenea și o legătură puternică între nanoparticulele de Au, care

formează nanomembrana și asigură rezistența sa mecanică. După cum s-a menționat mai sus, nanomembrana este caracterizată prin pori foarte mici, ceea ce permite electrolitului HNO_3 să pătrundă prin pelicula de Au în timpul anodizării, altfel stratul poros de GaAs nu s-ar forma sub pelicula de Au.

Datorită rezistenței nanomembranei, ea poate pluti independent într-un lichid (în cazul dat electrolit de HNO_3) sau poate fi ușor transferată pe un alt substrat, de exemplu, pe o plasă de examinare a microscopului electronic de transmisie pentru un studiu ulterior. Sticla, plachete semiconductoare, dielectrice, sau alte materiale pot servi de asemenea ca suport pentru nanomembranele de Au preparate. Cu toate că nanomembrana de Au are grosimea mai mică de 100 nm, aceasta poate fi ușor observată cu ochiul liber, datorită efectului de reflexie a luminii.

Puritatea nanomembranelor de Au a fost demonstrată folosind dispersia energiei razelor X prin examinarea comparativă a unei nanomembrane pe un strat poros de GaAs Figura 4.14a și nanomembrană de Au transferată pe grila de Cu de examinare a microscopului electronic de transmisie Figura 4.14b din care se vede că, în afară de Au, Ga și As din suportul poros de GaAs, nu sunt alte elemente identificate.

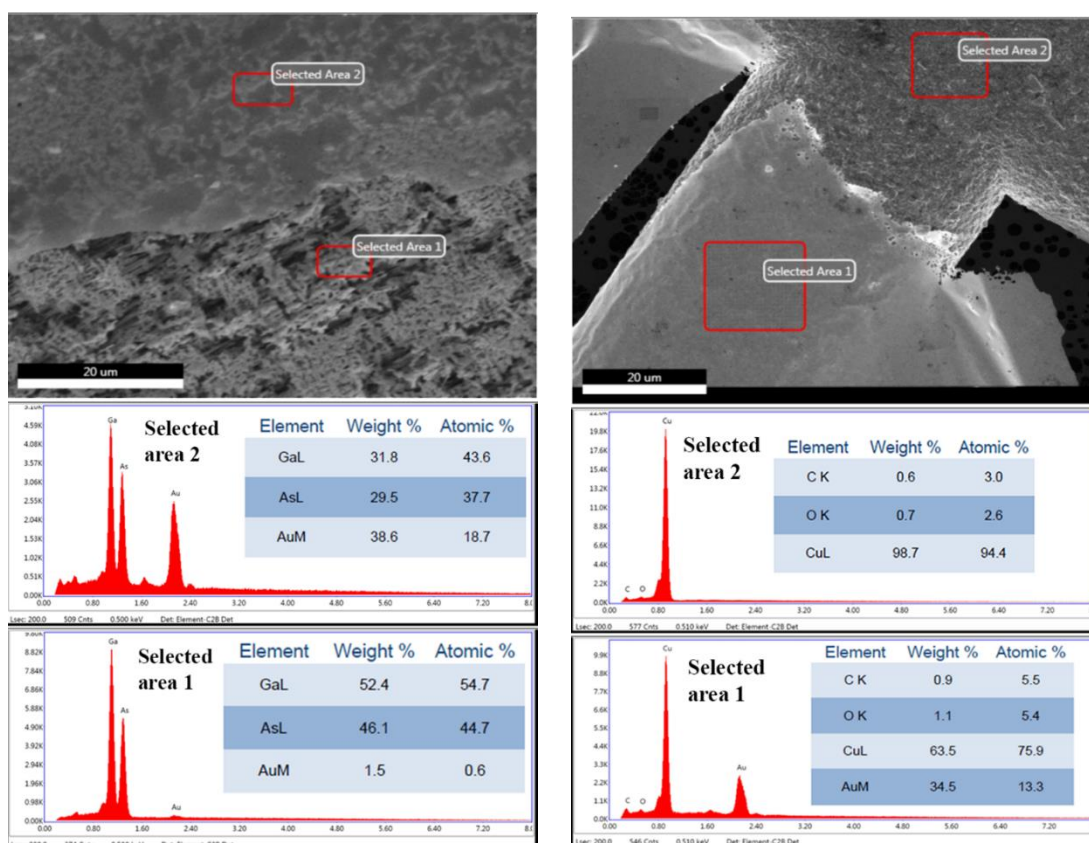


Fig. 4.14. Analiza cu dispersia energiei razelor X a membranei de Au pe stratul de GaAs poros (stânga). Analiza EDX a membranei de Au transferate pe grila TEM (dreapta) [198]

Din Figura 4.15 se poate observa că nanomembranele de Au obținute demonstrează o flexibilitate destul de înaltă când este pliată chiar de cinci ori. La o mărire mai mare la microscopul electronic cu scanare se observă că membrana nu se deteriorează, iar pliurile fiind mai bine observate folosind detectorul BSE în Figura 4.15c. Grosimea membranei de Au este de circa 50 nm, astfel la fiecare pliere membrana se suprapune și grosimea totală a stratului de Au este mai mare, rezultând în intensitate diferită pe imaginea SEM din Figura 4.15c spre deosebire de o intensitate uniformă în Figura 4.15b obținută cu detectorul electronilor secundari.

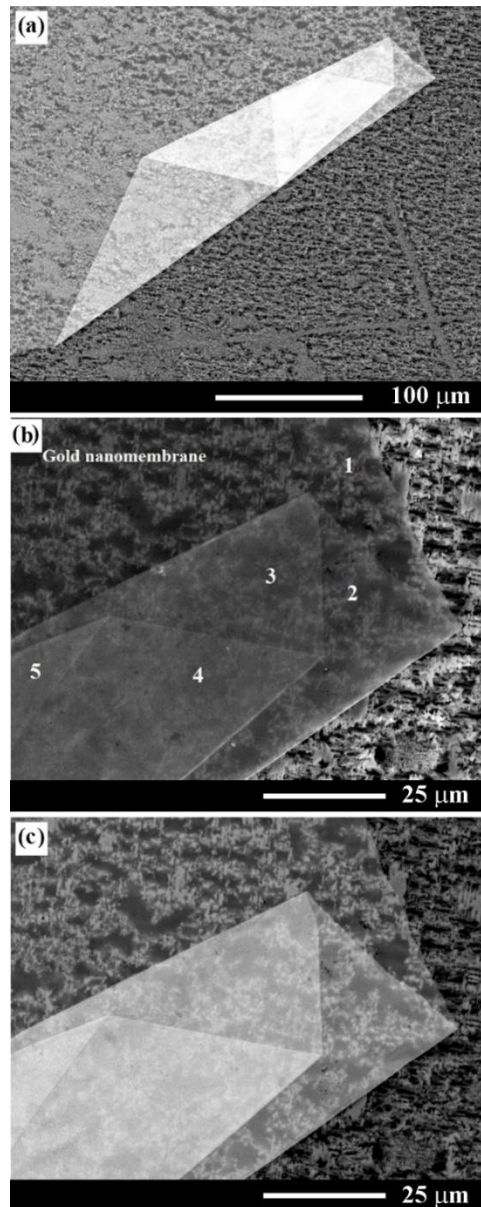


Fig. 4.15. (a) Imagine SEM generală a nanomembranei de Au pliate pe substrat poros de GaAs. (b) Imagine SEM din (a) mărită obținută cu detectorul electronilor secundari. (c) Imagine SEM înregistrată cu ajutorul detectorului electronilor reflectați care demonstrează efectul de încărcare [198]

O altă problemă științifică importantă soluționată este legată de capacitatea de a controla porozitatea membranelor detașate. După cum s-a menționat mai sus, nanomembrana de Au obținută prin depunerea electrochimică în impulsuri cu o durată a impulsului de $10\ \mu\text{s}$ conține pori foarte mici, greu de observat (a se vedea Figura 4.13a). La aplicarea impulsurilor de tensiune cu lățimea impulsului de $300\ \mu\text{s}$ și o optimizare importantă ce constă în stoparea agitării magnetice a electrolitului, are loc depunerea nanomembranei poroase de Au cu un diametru mediu al porilor de aproximativ $100\ \text{nm}$, după cum este prezentat în Figura 4.16b,c [198]. În baza tehnologiei elaborate a fost eliberat un brevet de invenție de către Agenția de Stat pentru Proprietatea Intelectuală [325].

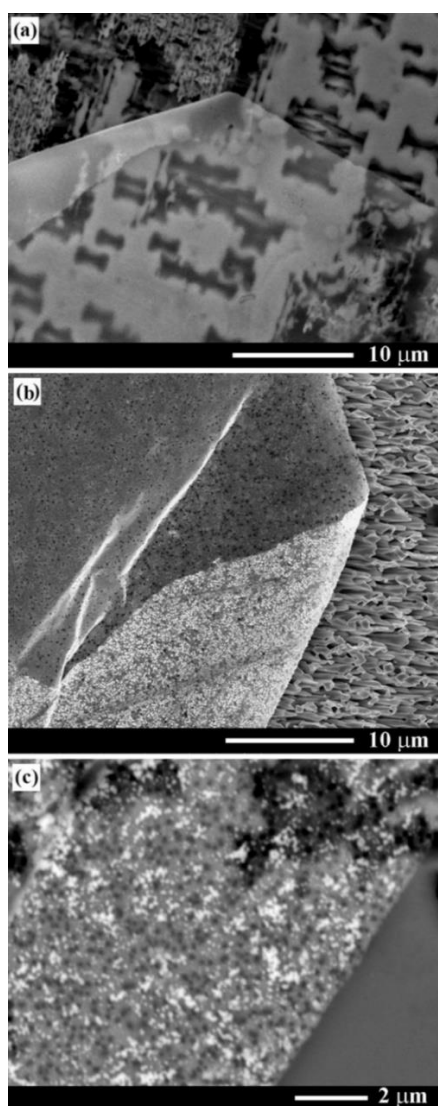


Fig. 4.16. (a) Imaginea SEM a nanomembranei de Au obținute prin depunere cu o durată a impulsului de $10\ \mu\text{s}$ și $300\ \mu\text{s}$ în (b). (c) Imaginea SEM mărită a nanomembranei obținute prin depunerea cu o durată a impulsului de $300\ \mu\text{s}$, care demonstrează formarea porilor cu un diametru mediu de aproximativ $100\ \text{nm}$ [198]

Formarea porilor în nanomembrana de Au se explică prin apariția bulelor de gaz pe suprafața substratului de GaAs ca urmare a reacțiilor electrochimice din timpul depunerii. Formarea bulelor poate fi văzută cu ochiul liber atunci când durata impulsurilor de depunere este de 1 ms. În același timp, diametrul porilor în nanomembrana de Au cresc semnificativ, iar membrana devine mai fragilă.

Implicarea proceselor fotolitografice înaintea depunerii electrochimice ne permite de a obține diferite forme geometrice ale nanomembranelor de Au. În special, au fost preparate nanofâșii/nanocurelușe de Au cu zeci de micrometri lățime și câțiva milimetri lungime în baza nanomembranelor de Au cu o grosime mai mică de 100 nm.

4.5 Concluzii la capitolul 4

- 1 A fost optimizată tehnologia de depunere electrochimică în impulsuri a Au și Pt în regiuni dorite ale șabloanelor poroase de InP obținute în urma anodizării plachetelor semiconductoare masive. Depunerea de metal are loc în partea superioară a porilor în apropierea suprafeței șablonului poros la valori înalte ale amplitudinii impulsului, durata impulsului mare și interval scurt între impulsuri, în timp ce metalul este depus în partea inferioară a porilor la amplitudinea impulsului mică și durate mari între impulsuri. Totodată, o depunere uniformă a platinei de-a lungul întregii lungimi a porilor poate fi realizată la parametrii impulsului optimizați din punct de vedere al reîmprospătării eficiente a electroliților și evitării epuizării acestuia în pori.
- 2 Depunerea liniilor metalice ce constau din dote de Au cu diametrul de 20 nm are loc de-a lungul porilor paraleli cu suprafața amplasați sub un strat subțire de la suprafață caracterizat prin conductibilitate mai joasă decât în InP poros și masiv la depunerea electrochimică în impulsuri de tensiune cu valoare de -12 V.
- 3 Reducerea duratei între impulsuri de la 1 s la 10 ms duce la depunerea pe suprafața probei și totodată contactarea nanotuburilor de Pt depuse în primul pas în interiorul șablonului semiconductor fiind aplicată pentru elaborarea contactului superior a dispozitivului cu capacitate variabilă, fiind posibilă de asemenea folosirea pentru dezvoltarea contactelor la dispozitive optoelectronice, precum și pentru aplicații plasmonice și fotocatalitice.
- 4 Morfologiile spectaculoase cu pori paraleli cu suprafața elaborate în InP au fost utilizate pentru depunerea liniilor metalice ce constau din dote de Au cu diametrul de 20 nm. Alinierea dotelor de Au are loc datorită optimizării procesului tehnologic de depunere în impulsuri și anume a valorii amplitudinii impulsului de tensiune. Deoarece porii sunt amplasați sub un strat subțire de la suprafață, având conductibilitate mai joasă decât în InP poros și masiv, valoare tensiunii

a fost aleasă încât depunerea să aibă loc anume pe stratul de suprafață unde sunt situați pereții scheletului poros de InP.

- 5 A fost demonstrată o tehnologie electrochimică cost-efectivă în două etape la temperatura camerei, ceea ce asigură un consum scăzut de energie, cu utilaj simplu în exploatare și ieftin pentru producerea nanomembranelor de Au suspendate. Depunerea unei pelicule subțiri nanogranulate de Au (mai puțin de 100 nm) pe substrat semiconductor de GaAs în timpul primei etape de depunere este controlată de fenomenul electrodepunerii în salturi, care duce la formarea unui monostrat de nanoparticule de Au cu un diametru mediu de aproximativ 20-30 nm. Prin variația duratei impulsurilor de tensiune catodică în timpul depunerii, apare posibilitatea de a introduce nanopori în pelicula de Au, al cărui diametru este reglabil prin durata impulsului în intervalul de la zeci la sute de nanometri. Natura poroasă a nanopeliculei de Au oferă permeabilitatea sa la electrolit pentru a doua etapă a tehnologiei, care constă în corodarea anodică a substratului inferior și formarea unui strat poros de GaAs. Nanomembranele de Au detașate pot fi obținute separând o nanomembrană de Au de stratul poros de GaAs, care apare atunci când tensiunea de anodizare crește peste valoarea de prag de aproximativ 4 V în cazul corodării electrochimice a substraturilor de GaAs cu o concentrație de electroni liberi de $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ în electrolit de 1 M HNO_3 . Posibilitatea de a transfera nanomembranele pregătite pe diferite substraturi le face promițătoare pentru heterointegrarea potențială cu sisteme optice avansate, plasmonice și electronice pentru noi aplicații.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

1. Problema științifică de obținere a nanoșabloanelor poroase semiconductoare prin înlocuirea electroliților acizi și alcalini, utilizarea cărora prezintă pericol pentru mediul înconjurător, cu electrolit neutru și inofensiv mediului înconjurător a fost soluționată prin corodarea electrochimică a cristalelor de *n*-InP și *n*-GaAs în electrolit neutru în baza NaCl, demonstrând un comportament similar cu nanostructurarea în electrolit de HCl, grație folosirii aceluiași anion de Cl⁻ în procesul de anodizare. Studiul comparativ a demonstrat că rezultatele corodării electrochimice în NaCl nu sunt inferioare anodizării în electrolit în baza HCl, care este considerat un electrolit de bază pentru nanostructurarea fosfurii de indiu. În dependență de modificarea concentrației electrolitului de NaCl de la 1 M până la 5 M la tensiunea de anodizare de 5 V a substraturilor de *n*-InP cu concentrația purtătorilor de sarcină $n=1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, are loc micșorarea diametrului porilor de la 170 nm până la 40 nm, cu păstrarea împachetării hexagonale a porilor ce duce la auto-ordonare. Au fost excluși factori tehnologici precum influența gazului de reacție, distanța contraelectrodului față de suprafață, temperatura electrolitului prin elaborarea designului optimizat al celulei electrochimice. Soluționarea problemei științifice contribuie la dezvoltarea tehnologiilor verzi de obținere a nanoșabloanelor semiconductoare ce pot fi aplicate în lentile fotonice plate prin formarea structurilor hibride metal-semiconductor. Dirijarea diametrului porilor și grosimii pereților dintre pori în nanoșablonul semiconductor de InP permite de a controla diametrul nanotuburilor metalice și respectiv distanța între ele, fiind parametri importanți pentru proprietățile de focalizare ale lentilelor fotonice. Rezultatele sunt prezentate în paragrafele 2.1; 3.1 și 4.2 și au fost publicate în lucrările [253,254,295].
2. Tot în cadrul soluționării acestei probleme a fost demonstrată fabricarea straturilor poroase de *n*-InP după design, luând drept bază tehnologia elaborată anterior [261], însă cu introducerea unor optimizări esențiale ce constau în schimbarea formei măștii de fotorezist de la fâșii către pătrate. La corodare prin masca fotolitografică în formă de pătrat cu dimensiunile de $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ are loc formarea unei morfologii speciale datorită anodizării din toate cele patru laturi ale măștii și a procesului de auto-organizare a porilor orientați după liniile de curent în spațiul limitat sub masca fotolitografică. Formarea unei astfel de morfologii după design se datorează specificului porilor orientați după liniile de curent ce constă în menținerea a două regiuni săracite de sarcină între doi pori vecini fără a se intersecta, spre deosebire de porii cristalografici care se pot intersecta. Rezultatele sunt prezentate în paragraful 3.2 și au fost publicate în lucrările [262,263].

3. Problema științifică legată de identificarea posibilităților de obținere a porilor orientați după liniile de curent în GaAs, care sunt paraleli între ei, a fost soluționată parțial, rezultatul final al morfologiei fiind obținut prin mimarea porilor CLO în GaAs prin selectarea orientării cristalografice potrivite a substraturilor de *n*-GaAs și optimizarea parametrilor electrochimici. Anodizarea substraturilor de *n*-GaAs cu orientarea (111) și concentrația purtătorilor de sarcină $n=2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ în electrolit de 1,75 M NaCl, la tensiunea de 3 V pe suprafața (111)B, rezultă în formarea porilor cristalografici orientați perpendicular pe suprafața cristalului, pe când pe suprafața (111)A are loc formarea porilor cristalografici înclinați față de suprafață la aceiași parametri de corodare. Studiul comparativ al anodizării în regim potențiostatic sau galvanostatic în cristale de *n*-GaAs a demonstrat posibilitatea obținerii doar a porilor cristalografici ce au o formă triunghiulară în secțiunea transversală. Corodarea electrochimică în regim potențiostatic cu schimbarea tensiunii în trepte de la valoare mai mică la valoare mare (de la 2 V la 3 V), rezultă în recordarea porilor formați la tensiunea de 2 V cu posibilitatea schimbării formei porilor din triunghiulară în circulară. Rezultatele experimentale sunt prezentate în paragraful 3.1 și au fost publicate în lucrările [57,246,258,288]. Aceste rezultate confirmă studiile anterioare de acum două decenii, precum că doar pori CO pot fi obținuți în substraturi de GaAs supuse procesului de corodare, însă identificarea parametrilor optimați în cadrul acestei teze permite de a mima nanoșabloane de *n*-GaAs cu pori verticali care nu se intersectează între ei. Noutatea științifică a rezultatelor obținute constă în elaborarea și optimizarea tehnologiei de formare a nanotemplatelor de *n*-GaAs prin corodare electrochimică în electrolit de NaCl.
4. Rețele de nanofire de GaAs cu pereți netezi, orientate perpendicular pe suprafață, sunt obținute prin corodarea electrochimică într-un singur pas tehnologic prin anodizarea substraturilor de GaAs ($n=2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) pe suprafața (111)B în electrolit de 1 M HNO₃ la tensiunea de 4 V timp de 20 min. La tensiunea de anodizare de 4,7 V are loc crearea condițiilor optime de formare simultană a porilor cristalografici orientați perpendicular și a celor înclinați pe suprafața GaAs, care se intersectează reciproc, ceea ce rezultă în formarea nanofirelor de GaAs cu diametrul modulată. Modularea diametrului poate fi realizată selectiv prin trecerea de la tensiunea de 4,7 V la 4 V în timpul anodizării. Prin tratament termic la 900 °C în flux de Ar cu 3 % conținut de oxigen are loc transformarea nanofirelor elaborate de GaAs în nanofire de Ga₂O₃ cu bandă interzisă largă ($E_{g\text{Ga}_2\text{O}_3} = 4,9 \text{ eV}$), care sunt atașate pe suportul semiconductor cu bandă interzisă îngustă ($E_{g\text{GaAs}} = 1,42 \text{ eV}$). Diametrul nanofirelor poate fi dirijat de la 50 nm până la 500 nm. Datele experimentale sunt prezentate în paragrafele 3.3; 3.4; și 3.6 și au

fost publicate în lucrările [246,262,275,290,295]. Rezultatele obținute permit de a extinde aplicarea rețelelor de nanofire în calitate de fotodetectori și în domeniul fotocatalitic.

5. În cadrul soluționării problemei legate de obținerea structurilor hibride metal-semiconductor a fost demonstrat că utilizarea depunerii în regim de impuls ne oferă posibilități suplimentare de a dirija cu depunerea localizată în anumite porțiuni ale șablonului poros, ceea ce ne permite obținerea controlată a nanodoturilor, nanofirelor, nanotuburilor și membranelor metalice perforate. Depunerea electrochimică în impulsuri a metalelor Au și Pt în regiuni selectate ale șabloanelor poroase de InP ($n=1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) este efectuată prin optimizarea parametrilor impulsului de tensiune, cu îndepărtarea preventivă a stratului de nucleere de la suprafață. Prin aplicarea tensiunii de $U=-16 \text{ V}$, duratei impulsului de $300 \mu\text{s}$ cu un interval scurt între impulsuri de ordinul 10 ms are loc depunerea preponderentă a metalului în regiunea stratului poros din apropierea suprafeței șablonului. Formarea nanotuburilor de Pt de-a lungul întregii lungimi a porilor este realizată la parametrii impulsului optimizați din punct de vedere al reîmprospătării eficiente a electroliților și evitării epuizării acestora în pori ($t_{\text{on}}=100 \mu\text{s}$ și $t_{\text{off}}=1 \text{ s}$). Rezultatele sunt prezentate în paragrafele 4.1; 4.2; 4.3 și 4.4 și au fost publicate în lucrările [198,253,263,295,319,325].

Se propun următoarele **recomandări** cu caracter aplicativ al rezultatelor obținute:

- Se propun pentru aplicații fotonice, în calitate de lentile plate, fâșii ce constau din câteva rânduri de structuri metal-semiconductor alcătuite din nanotuburi de Pt în înveliș de InP, care pot fi detașate prin clivare, datorită ordonării hexagonale a porilor ce formează linii paralele de pori la tensiunea de anodizare de 5 V în electrolit de $1,75 \text{ M NaCl}$.
- Parametrii calculați (prezentați în Tabelul 3.1) în baza rezultatelor experimentale demonstrează că nanofirele elaborate în baza GaAs sunt promițătoare pentru aplicații în calitate de fotodetector în regiunea IR a spectrului electromagnetic. Fotodetectoarele elaborate prin contactarea unui singur nanofir de GaAs utilizând fotolitografia laser, au demonstrat un fotorăspuns de 50 și $100 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$ și detectivitatea de $1,2 \times 10^9 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ și $1,0 \times 10^9 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ la puterea de excitație de $800 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, pentru nanofirele cu diametrul de 200 nm și respectiv 400 nm .
- Nanomembranele poroase de Au cu grosimea de 50 nm ce posedă flexibilitate și conductibilitate electrică, obținute în doi pași folosind metode electrochimice, sunt promițătoare pentru heterointegrarea potențială cu electronica flexibilă, sisteme optice și plasmonice avansate, grație posibilității de a fi transferate pe diferite substraturi.

BIBLIOGRAFIE

1. MANGLA, O., ROY, S. A study on aberrations in energy band gap of quantum confined gallium arsenide spherical nanoparticles. În: *Materials Letters* 2015, Vol. 143, p. 48–50, doi:10.1016/j.matlet.2014.12.083.
2. WOLFSTELLER, A., GEYER, N., NGUYEN-DUC, T.-K., DAS KANUNGO, P., ZAKHAROV, N.D., REICHE, M., ERFURTH, W., BLUMTRITT, H., KALEM, S., WERNER, P., GÖSELE, U. Comparison of the top-down and bottom-up approach to fabricate nanowire-based silicon/germanium heterostructures. În: *Thin Solid Films* 2010, Vol. 518, p. 2555–2561, doi:10.1016/j.tsf.2009.08.021.
3. HOBBS, R.G., PETKOV, N., HOLMES, J.D. Semiconductor nanowire fabrication by bottom-up and top-down paradigms. În: *Chem. Mater.* 2012, Vol. 24, p. 1975–1991, doi:10.1021/cm300570n.
4. CANHAM, L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. În: *Appl. Phys. Lett.* 1990, Vol. 57, p. 1046–1048, doi:10.1063/1.103561.
5. LEHMANN, V., GÖSELE, U. Porous silicon formation: a quantum wire effect. În: *Appl. Phys. Lett.* 1991, Vol. 58, p. 856–858, doi:10.1063/1.104512.
6. MONAICO, E., TIGINYANU, I., URSAKI, V. Porous semiconductor compounds. În: *Semicond. Sci. Technol.* 2020, Vol. 35, p. 103001, doi:10.1088/1361-6641/ab9477.
7. ZHANG, X.G. *Electrochemistry of Silicon and Its Oxide*; Softcover reprint of the original 1st ed. 2004 edition.; Springer New York, NY, 2001; ISBN 978-0-306-46541-3.
8. LEHMANN, V. *Electrochemistry of Silicon: instrumentation, science, materials and applications*; 1st ed.; Wiley, 2002; ISBN 978-3-527-29321-6.
9. KOCHERGIN, V., FÖLL, H. *Porous semiconductors*; engineering materials and processes; Springer: London, 2009; ISBN 978-1-84882-577-2.
10. KATIYAR, A.K., THAI, K.Y., YUN, W.S., LEE, J., AHN, J.-H. Breaking the absorption limit of Si toward SWIR wavelength range via strain engineering. În: *Science Advances* 2020, Vol. 6, p. eabb0576, doi:10.1126/sciadv.abb0576.
11. FÖLL, H., LANGA, S., CARSTENSEN, J., CHRISTOPHERSEN, M., TIGINYANU, I. M. Pores in III–V semiconductors. În: *Advanced Materials* 2003, Vol. 15, p. 183–198, doi:10.1002/adma.200390043.
12. FÖLL, H., LEISNER, M., COJOCARU, A., CARSTENSEN, J. Macroporous semiconductors. În: *Materials* 2010, Vol. 3, p. 3006–3076, doi:10.3390/ma3053006.

13. KUMAR, H., JETHWA, M.K., PORWAL, A., DHAVSE, R., DEVRE, H.M., PAREKH, R. Effect of different channel material on the performance parameters for FinFET device. In: *Proceedings of the Fifth International Conference on Microelectronics, Computing and Communication Systems*; Nath, V., Mandal, J.K., Eds.; Springer: Singapore, 2021; pp. 275–288.
14. KUMAR, B., CHAUJAR, R. Numerical simulation of analog metrics and parasitic capacitances of GaAs GS-GAA FinFET for ULSI switching applications. In: *Eur. Phys. J. Plus* 2022, Vol. 137, p. 110, doi:10.1140/epjp/s13360-021-02269-z.
15. SHAFIQUL ISLAM ET AL., S.I., TJPRC, et al. A comparative study of sub-10nm Si, Ge and GaAs n-channel FinFET. In: *Proceedings of the International Journal of Semiconductor Science & Technology*; 2017; Vol. 7, pp. 1–6.
16. MAHMOOD, A., JABBAR, W.A., SAAD, W.K., HASHIM, Y., BIN MANAP, H. Optimal nano-dimensional channel of GaAs-FinFET transistor. In: *Proceedings of the 2018 IEEE Student Conference on Research and Development (SCORED)*; November 2018; pp. 1–5, doi:10.1109/SCORED.2018.8710811.
17. LEE, J.L. Japan telecom firm NTT unveils chip to boost the speed of communications. *Reuters* 2023. [citat 27.02.2023] Disponibil: <https://www.reuters.com/business/media-telecom/japan-telecom-firm-ntt-unveils-chip-boost-speed-communications-2023-02-23/>
18. WAKITA, H., JYO, T., NAGATANI, M., TAKAHASHI, H. 108-GHz-bandwidth compact InP-HBT baseband amplifier module with integrated DC-block functions. In: *IEEE Microwave and Wireless Technology Letters* 2023, p. 1–4, doi:10.1109/LMWT.2023.3243233.
19. XIE, J., YE, W., ZHOU, L., GUO, X., ZANG, X., CHEN, L., ZHU, Y. A review on terahertz technologies accelerated by silicon photonics. In: *Nanomaterials* 2021, Vol. 11, p. 1646, doi:10.3390/nano11071646.
20. DUCOURNAU, G., SZRIFTGISER, P., PAVANELLO, F., PEYTAVIT, E., ZAKNOUNE, M., BACQUET, D., BECK, A., AKALIN, T., LAMPIN, J.-F., LAMPIN, J.-F. THz communications using photonics and electronic devices: the race to data-rate. In: *J Infrared Milli Terahz Waves* 2015, Vol. 36, p. 198–220, doi:10.1007/s10762-014-0112-x.
21. AKO, T. The fascinating relationship between photonics and electronics. *Photonics report* 2021. [citat 27.02.2023] Disponibil: <https://photonicsreport.com/blog/the-fascinating-relationship-between-photonics-and-electronics/>
22. MAŠANOVIĆ, M.L., JOHANSSON, L.A., BARTON, J.S., GUO, W., LU, M., COLDREN, L.A. High-performance InP/GaAs based photonic integrated circuits. In:

- Proceedings of the 2013 Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (2013)*, paper TuN1_2; Optica Publishing Group, June 30 2013; p. TuN1_2.
23. JIAO, Y., NISHIYAMA, N., TOL, J. Van der, ENGELEN, J. Van, POGORETSKIY, V., RENIERS, S., KASHI, A.A., WANG, Y., CALZADILLA, V.D., SPIEGELBERG, M., CAO, Z., WILLIAMS, K., AMEMIYA, T., ARAI, S. InP membrane integrated photonics research. *In: Semicond. Sci. Technol.* 2020, Vol. 36, p. 013001, doi:10.1088/1361-6641/abcadd.
 24. ZHAO, H., PINNA, S., SANG, F., SONG, B., ŠURAN BRUNELLI, S.T., COLDREN, L.A., KLAMKIN, J. High-power indium phosphide photonic integrated circuits. *In: IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 2019, Vol. 25, p. 1–10, doi:10.1109/JSTQE.2019.2908788.
 25. GROTE, N., BAIER, M., SOARES, F. Photonic integrated circuits on InP. *In: Fibre Optic Communication: Key Devices*; Venghaus, H., Grote, N., Eds.; Springer Series in Optical Sciences; Springer International Publishing: Cham, 2017; pp. 799–840 ISBN 978-3-319-42367-8.
 26. SOARES, F.M., BAIER, M., GAERTNER, T., GROTE, N., MOEHRLE, M., BECKERWERTH, T., RUNGE, P., SCHELL, M. InP-based foundry PICs for optical interconnects. *In: Applied Sciences* 2019, Vol. 9, p. 1588, doi:10.3390/app9081588.
 27. SMIT, M., WILLIAMS, K., VAN DER TOL, J. Past, present, and future of InP-based photonic integration. *In: APL Photonics* 2019, Vol. 4, p. 050901, doi:10.1063/1.5087862.
 28. JIANG, P., BALRAM, K.C. Suspended Gallium arsenide platform for building large scale photonic integrated circuits: passive devices. *In: Opt. Express, OE* 2020, Vol. 28, p. 12262–12271, doi:10.1364/OE.385618.
 29. WANG, J., SANTAMATO, A., JIANG, P., BONNEAU, D., ENGIN, E., SILVERSTONE, J.W., LERMER, M., BEETZ, J., KAMP, M., HÖFLING, S., TANNER, M.G., NATARAJAN, C.M., HADFIELD, R.H., DORENBOS, S.N., ZWILLER, V., O'BRIEN, J.L., THOMPSON, M.G. Gallium Arsenide (GaAs) quantum photonic waveguide circuits. *In: Optics Communications* 2014, Vol. 327, p. 49–55, doi:10.1016/j.optcom.2014.02.040.
 30. DIETRICH, C.P., FIORE, A., THOMPSON, M.G., KAMP, M., HÖFLING, S. GaAs integrated quantum photonics: towards compact and multi-functional quantum photonic integrated circuits. *In: Laser & Photonics Reviews* 2016, Vol. 10, p. 870–894, doi:10.1002/lpor.201500321.
 31. BÜHLER, D.D., WEISS, M., CRESPO-POVEDA, A., NYSTEN, E.D.S., FINLEY, J.J., MÜLLER, K., SANTOS, P.V., DE LIMA, M.M., KRENNER, H.J. On-chip generation and

- dynamic piezo-optomechanical rotation of single photons. *În: Nat Commun* 2022, Vol. 13, p. 6998, doi:10.1038/s41467-022-34372-9.
32. LIAO, Z., WAGNER, S.J., ALAM, M.Z., TOLSTIKHIN, V., AITCHISON, J.S. Vertically integrated spot-size converter in AlGaAs-GaAs. *În: Opt. Lett., OL* 2017, Vol. 42, p. 4167–4170, doi:10.1364/OL.42.004167.
 33. KHURANA, A., JIANG, P., BALRAM, K.C. Integrated phononic-photonics circuits on GaAs as a platform for microwave to optical signal transduction. *In: Proceedings of the 2021 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe & European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC)*; June 2021; p. 1–1. doi:10.1109/CLEO/Europe-EQEC52157.2021.9542386
 34. VERRINDER, P.A., WANG, L., FRIDLANDER, J., SANG, F., ROSBOROUGH, V., NICKERSON, M., YANG, G., STEPHEN, M., COLDREN, L., KLAMKIN, J. Gallium arsenide photonic integrated circuit platform for tunable laser applications. *În: IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 2022, Vol. 28, p. 1–9, doi:10.1109/JSTQE.2021.3086074.
 35. HILDENSTEIN, P., FEISE, D., MAUERHOFF, F., WERNER, N., PASCHKE, K., TRÄNKLE, G. Switchable thermal waveguides in GaAs based devices. *În: AIP Advances* 2023, Vol. 13, p. 025358, doi:10.1063/5.0132023.
 36. LANGA, S., FREY, S., CARSTENSEN, J., FÖLL, H., TIGINYANU, I.M., HERMANN, M., BÖTTGER, G. Waveguide structures based on porous indium phosphide. *În: Electrochem. Solid-State Lett.* 2004, Vol. 8, p. C30, doi:10.1149/1.1847683.
 37. DELA PENA, E.M., ROY, S. Electrodeposited copper using direct and pulse currents from electrolytes containing low concentration of additives. *În: Surface and Coatings Technology* 2018, Vol. 339, p. 101–110, doi:10.1016/j.surfcoat.2018.01.067.
 38. BOUKHOUIETE, A., CREUS, J. Nickel deposits obtained by continuous and pulsed electrodeposition processes. *În: Journal of Materials and Environmental Science* 2015, Vol. 6, p. 1840–1844.
 39. SANDERSON, K. Electronic skin: from flexibility to a sense of touch. *În: Nature* 2021, Vol. 591, p. 685–687, doi:10.1038/d41586-021-00739-z.
 40. CAO, H.-L., CAI, S.-Q. Recent Advances in electronic skins: material progress and applications. *În: Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* 2022, Vol. 10, 8 pages, doi: 10.3389/fbioe.2022.1083579.

41. YUAN, Z., HAN, S.-T., GAO, W., PAN, C. Flexible and stretchable strategies for electronic skins: materials, structure, and integration. *ACS Appl. Electron. Mater.* 2022, Vol. 4, p. 1–26, doi:10.1021/acsaelm.1c00025.
42. COSTA, J.C., SPINA, F., LUGODA, P., GARCIA-GARCIA, L., ROGGEN, D., MÜNZENRIEDER, N. Flexible sensors—from materials to applications. *Technologies* 2019, Vol. 7, p. 35, doi:10.3390/technologies7020035.
43. CHENG, Y., WANG, K., XU, H., LI, T., JIN, Q., CUI, D. Recent developments in sensors for wearable device applications. *Anal Bioanal Chem* 2021, Vol. 413, p. 6037–6057, doi:10.1007/s00216-021-03602-2.
44. ZAZOUM, B., BATOOU, K.M., KHAN, M.A.A. Recent advances in flexible sensors and their applications. *Sensors* 2022, Vol. 22, p. 4653, doi:10.3390/s22124653.
45. MARTÍNEZ-HUITLE, C.A., RODRIGO, M.A., SIRÉS, I., SCIALDONE, O. Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review. *Chem. Rev.* 2015, Vol. 115, p. 13362–13407, doi:10.1021/acs.chemrev.5b00361.
46. VURGAFTMAN, I., MEYER, J.R., RAM-MOHAN, L.R. Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys. *Journal of Applied Physics* 2001, Vol. 89, p. 5815–5875, doi:10.1063/1.1368156.
47. STEPANOV, S.I., NIKOLAEV, V.I., BOUGROV, V.E., ROMANOV, A.E. Gallium Oxide: properties and applications - a review. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2016, Vol. 44, p. 63–86.
Disponibil: https://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_14416/06_14416_stepanov.pdf
48. LANGNER, A., MÜLLER, F., GÖSELE, U. Macroporous Silicon. *Molecular- and Nano-Tubes*. Hayden, O., Nielsch, K., Eds.; Springer US: Boston, MA, 2011; pp. 431–460 ISBN 978-1-4419-9443-1.
49. DELIMITIS, A., KOMNINOU, Ph., KEHAGIAS, Th., PAVLIDOU, E., KARAKOSTAS, Th., GLADKOV, P., NOHAVICA, D. Controlled growth of porous networks in phosphide semiconductors. *J Porous Mater* 2008, Vol. 15, p. 75–81, doi:10.1007/s10934-006-9054-6.
50. MONAICO, E., COLIBABA, G., NEDEOGLO, D., NIELSCH, K. Porosification of III–V and II–VI semiconductor compounds. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* 2014, Vol. 9, p. 307–311, doi:10.1166/jno.2014.1581.
51. COLIBABA, G.V., MONAICO, E.V., GONCEARENCO, E.P., NEDEOGLO, D.D., TIGINYANU, I.M., NIELSCH, K. Growth of ZnCdS single crystals and prospects of their

- application as nanoporous structures. *În: Semicond. Sci. Technol.* 2014, Vol. 29, p. 125003, doi:10.1088/0268-1242/29/12/125003.
52. MONAICO, E., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M., DASHEVSKY, Z., KASIYAN, V., BOYD, R.W. Porosity-induced blueshift of photoluminescence in CdSe. *În: Journal of Applied Physics* 2006, Vol. 100, p. 053517, doi:10.1063/1.2338833.
 53. TIGINYANU, I.M., MONAICO, E., URSAKI, V.V., TEZLEVAN, V.E., BOYD, R.W. Fabrication and photoluminescence properties of porous CdSe. *În: Appl. Phys. Lett.* 2005, Vol. 86, p. 063115, doi:10.1063/1.1864240.
 54. MONAICO, E., TIGINYANU, I.M., URSAKI, V.V., SARUA, A., KUBALL, M., NEDEOGLO, D.D., SIRKELI, V.P. Photoluminescence and vibrational properties of nanostructured ZnSe templates. *În: Semicond. Sci. Technol.* 2007, Vol. 22, p. 1115–1121, doi:10.1088/0268-1242/22/10/007.
 55. IRMER, G., MONAICO, E., TIGINYANU, I.M., GÄRTNER, G., URSAKI, V.V., KOLIBABA, G.V., NEDEOGLO, D.D. Fröhlich vibrational modes in porous ZnSe studied by Raman scattering and fourier transform infrared reflectance. *În: J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009, Vol. 42, p. 045405, doi:10.1088/0022-3727/42/4/045405.
 56. TIGINYANU, I.M., URSAKI, V.V., MONAICO, E., FOCA, E., FÖLL, H. Pore etching in III-V and II-VI semiconductor compounds in neutral electrolyte. *În: Electrochem. Solid-State Lett.* 2007, Vol. 10, p. D127, doi:10.1149/1.2771076.
 57. MONAICO, E.I., MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Evolution of pore growth in GaAs in transitory anodization regime from one applied voltage to another. *În: Surf. Engin. Appl. Electrochem.* 2021, Vol. 57, p. 165–172, doi:10.3103/S106837552102006X.
 58. LANGA, S., CARSTENSEN, J., CHRISTOPHERSEN, M., FÖLL, H., TIGINYANU, I.M. Observation of crossing pores in anodically etched n-GaAs. *În: Appl. Phys. Lett.* 2001, Vol. 78, p. 1074–1076, doi:10.1063/1.1350433.
 59. TIGINYANU, I.M., LANGA, S., CHRISTOPHERSEN, M., CARSTENSEN, J., SERGENTU, V., FOCA, E., RIOS, O., FÖLL, H. Properties of 2D and 3D dielectric structures fabricated by electrochemical dissolution of III–V compounds. *În: MRS Online Proceedings Library* 2011, Vol. 694, p. 27, doi:10.1557/PROC-694-K2.7.
 60. LANGA, S., CARSTENSEN, J., TIGINYANU, I.M., CHRISTOPHERSEN, M., FÖLL, H. Formation of tetrahedron-like pores during anodic etching of (100) oriented n-GaAs. *În: Electrochem. Solid-State Lett.* 2001, Vol. 5, p. C14, doi:10.1149/1.1423803.

61. TIGHINEANU, I., LANGA, S., FOELL, H., URSACHI, V. *Porous III-V Semiconductors*; Î.E.P. Știința, 2005; ISBN 9975-67-527-1.
62. GRAHAME, D.C. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. În: *Chem. Rev.* 1947, Vol. 41, p. 441–501, doi:10.1021/cr60130a002.
63. ATKINS, P., PAULA, J. De *Physical Chemistry, 9th Edition*; 9th edition.; W. H. Freeman: New York, 2009; ISBN 978-1-4292-1812-2.
64. CHAPMAN, D.L. LI. A contribution to the theory of electrocapillarity. În: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 1913, Vol. 25, p. 475–481, doi:10.1080/14786440408634187.
65. GOUY, G. Constitution of the electric charge at the surface of an electrolyte. În: *J. Phys. Chim.* 1910, Vol. 9, p. 457–467.
66. SCHMUKI, P., LOCKWOOD, D.J., LABBÉ, H.J., FRASER, J.W. Visible photoluminescence from porous GaAs. În: *Appl. Phys. Lett.* 1996, Vol. 69, p. 1620–1622, doi:10.1063/1.117050.
67. CARSTENSEN, J., PRANGE, R., POPKIROV, G.S., FÖLL, H. A model for current oscillations in the Si-HF system based on a quantitative analysis of current transients. În: *Appl Phys A* 1998, Vol. 67, p. 459–467, doi:10.1007/s003390050804.
68. NADDAF, M. Formation of superhydrophobic porous GaAs layer: Effect of substrate doping type. În: *Bull Mater Sci* 2022, Vol. 45, p. 89, doi:10.1007/s12034-021-02639-4.
69. NADDAF, M. Structural and optical properties of electrochemically etched p⁺-TYPE GaAs surfaces: influence of HF presence in the etching electrolyte. În: *J Mater Sci: Mater Electron* 2017, Vol. 28, p. 16818–16825, doi:10.1007/s10854-017-7597-8.
70. NADDAF, M., SAAD, M. Novel optical and structural properties of porous GaAs formed by anodic etching of n⁺-GaAs in a HF:C₂H₅OH:HCl:H₂O₂:H₂O electrolyte: effect of etching time. În: *J Mater Sci: Mater Electron* 2013, Vol. 24, p. 2254–2263, doi:10.1007/s10854-013-1087-4.
71. LI, X., BOHN, P.W. Arsenic oxide microcrystals in anodically processed GaAs electrochemical growth, spectroscopy, and morphology. În: *J. Electrochem. Soc.* 2000, Vol. 147, p. 1740, doi:10.1149/1.1393427.
72. SUCHIKOVA, Y., KOVACHOV, S., BOHDANOV, I. Formation of oxide crystallites on the porous GaAs surface by electrochemical deposition. În: *Nanomaterials and Nanotechnology* 2022, Vol. 12, 18479804221127308, doi:10.1177/18479804221127307.
73. MILOVANOV, Y., SKRYSHEVSKY, V., GAVRILCHENKO, I., OKSANICH, A., PRITCHIN, S., KOGDAS, M. Electrical properties of metal-porous GaAs structure at water

- adsorption. *In: J. Electron. Mater.* 2019, Vol. 48, p. 2587–2592, doi:10.1007/s11664-019-07013-z.
74. ACIKGOZ, S., YUNGEVIS, H. Controlled electrochemical growth of micro-scaled As₂O₃ and Ga₂O₃ oxide structures on p-type gallium arsenide. *In: Appl. Phys. A* 2022, Vol. 128, p. 824, doi:10.1007/s00339-022-05978-z.
 75. AL-KHOURY, W., NADDAF, M., AHMAD, M. MeV-Fe Ions implantation of GaAs – induced morphological and structural modification of porous GaAs. *In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 2021, Vol. 492, p. 1–6, doi:10.1016/j.nimb.2021.02.001.
 76. DONG, X., MA, N., LIU, M., LIU, Z. Effects of As₂O₃ nanoparticles on cell growth and apoptosis of NB4 cells. *In: Experimental and Therapeutic Medicine* 2015, Vol. 10, p. 1271–1276, doi:10.3892/etm.2015.2651.
 77. KONG, D., JIANG, T., LIU, J., JIANG, X., LIU, B., LOU, C., ZHAO, B., CARROLL, S.L., FENG, G. Chemoembolizing hepatocellular carcinoma with microsphere cored with arsenic trioxide microcrystal. *In: Drug Delivery* 2020, Vol. 27, p. 1729–1740, doi:10.1080/10717544.2020.1856219.
 78. LIN, H.-J., GAO, H., GAO, P.-X. UV-enhanced CO sensing using Ga₂O₃-based nanorod arrays at elevated temperature. *In: Appl. Phys. Lett.* 2017, Vol. 110, p. 043101, doi:10.1063/1.4974213.
 79. GHOSE, S., RAHMAN, S., HONG, L., ROJAS-RAMIREZ, J.S., JIN, H., PARK, K., KLIE, R., DROOPAD, R. Growth and characterization of β-Ga₂O₃ thin films by molecular beam epitaxy for deep-UV photodetectors. *In: Journal of Applied Physics* 2017, Vol. 122, p. 095302, doi:10.1063/1.4985855.
 80. MD TAIB, M.I., ZAINAL, N., HASSAN, Z. Improvement of porous GaAs (100) structure through electrochemical etching based on DMF solution. *In: Journal of Nanomaterials* 2014, Vol. 2014, p. e294385, doi:10.1155/2014/294385.
 81. YANA, S. Porous indium phosphide: preparation and properties. *Handbook of Nanoelectrochemistry: Electrochemical Synthesis Methods, Properties, and Characterization Techniques*; Aliofkhazraei, M., Makhlof, A.S.H., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2016; pp. 283–305 ISBN 978-3-319-15266-0.
 82. LYNCH, R.P., QUILL, N., O'DWYER, C., NAKAHARA, S., BUCKLEY, D.N. Propagation of nanopores during anodic etching of n-InP in KOH. *In: Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, Vol. 15, p. 15135–15145, doi:10.1039/C3CP52253A.

83. BUCKLEY, D.N., QUILL, N., O'DWYER, C., LYNCH, R.P. Etching mechanisms in III-V semiconductors: electrochemical etching of indium phosphide. *În: ECS Trans.* 2019, Vol. 92, p. 1, doi:10.1149/09206.0001ecst.
84. QUILL, N., BUCKLEY, D.N., O'DWYER, C., LYNCH, R.P. Anodic formation of nanoporous indium phosphide in KOH electrolytes: effects of temperature and concentration. *În: J. Electrochem. Soc.* 2019, Vol. 166, p. H3097, doi:10.1149/2.0131905jes.
85. BUCKLEY, D.N., QUILL, N., O'DWYER, C., MELLY, T., HARVEY, E., LYNCH, R.P. Development of nanoporous structures and oscillatory behavior during anodization of n-InP in alkaline electrolytes. *În: ECS Trans.* 2020, Vol. 98, p. 89, doi:10.1149/09802.0089ecst.
86. QUILL, N., GREEN, L., O'DWYER, C., BUCKLEY, D.N., LYNCH, R.P. Electrochemical pore formation in InP: understanding and controlling pore morphology. *În: ECS Trans.* 2017, Vol. 75, p. 29, doi:10.1149/07540.0029ecst.
87. BUCKLEY, D.N., LYNCH, R.P., QUILL, N., O'DWYER, C. Propagation of nanopores and formation of nanoporous domains during anodization of n-InP in KOH. *În: ECS Trans.* 2015, Vol. 69, p. 17, doi:10.1149/06914.0017ecst.
88. WEI, Q., XIONG, F., TAN, S., HUANG, L., LAN, E.H., DUNN, B., MAI, L. Porous one-dimensional nanomaterials: design, fabrication and applications in electrochemical energy storage. *În: Advanced Materials* 2017, Vol. 29, p. 1602300, doi:10.1002/adma.201602300.
89. QUAN, L.N., KANG, J., NING, C.-Z., YANG, P. Nanowires for photonics. *În: Chem. Rev.* 2019, Vol. 119, p. 9153–9169, doi:10.1021/acs.chemrev.9b00240.
90. ANIK, M.I., HOSSAIN, M.K., HOSSAIN, I., MAHFUZ, A.M.U.B., RAHMAN, M.T., AHMED, I. Recent progress of magnetic nanoparticles in biomedical applications: a review. *În: Nano Select* 2021, Vol. 2, p. 1146–1186, doi:10.1002/nano.202000162.
91. LI, K., XU, J., LI, P., FAN, Y. A review of magnetic ordered materials in biomedical field: constructions, applications and prospects. *În: Composites Part B: Engineering* 2022, Vol. 228, p. 109401, doi:10.1016/j.compositesb.2021.109401.
92. CARDOSO, V.F., FRANCESKO, A., RIBEIRO, C., BAÑOBRE-LÓPEZ, M., MARTINS, P., LANCEROS-MENDEZ, S. Advances in magnetic nanoparticles for biomedical applications. *În: Adv Healthc Mater* 2018, Vol. 7, doi:10.1002/adhm.201700845.
93. MOHAMMED, H., MORENO, J.A., KOSEL, J. *Advanced Fabrication and Characterization of Magnetic Nanowires*; IntechOpen, 2017; ISBN 978-1-78923-679-8.
94. SHAH, K.W., XIONG, T. Multifunctional metallic nanowires in advanced building applications. *În: Materials* 2019, Vol. 12, p. 1731, doi:10.3390/ma12111731.

95. PROENCA, M.P., SOUSA, C.T., VENTURA, J., ARAÚJO, J.P. 6 - Cylindrical magnetic nanotubes: synthesis, magnetism and applications. In *Magnetic Nano- and Microwires (Second Edition)*; Vázquez, M., Ed.; Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials; Woodhead Publishing, 2020; pp. 135–184 ISBN 978-0-08-102832-2.
96. STAÑO, M., FRUCHART, O. Magnetic nanowires and nanotubes. In *Handbook of Magnetic Materials*; Brück, E., Ed.; Elsevier, 2018; Vol. 27, Chapter 3, pp. 155–267, doi: 10.1016/bs.hmm.2018.08.002.
97. SHARMA, M., KUANR, B.K. *Electrodeposition of Ferromagnetic Nanostructures*; IntechOpen, 2015; ISBN 978-953-51-2213-5.
98. GEREIN, N.J., HABER, J.A. Effect of Ac electrodeposition conditions on the growth of high aspect ratio copper nanowires in porous aluminum oxide templates. In: *J. Phys. Chem. B* 2005, Vol. 109, p. 17372–17385, doi:10.1021/jp051320d.
99. YUE, S., ZHANG, Y., DU, J. Preparation of anodic aluminum oxide tubular membranes with various geometries. In: *Materials Chemistry and Physics* 2011, Vol. 128, p. 187–190, doi:10.1016/j.matchemphys.2011.02.055.
100. ENCULESCU, I. Nanowires and nanotubes prepared using ion track membrane templates. In: *Digest J. Nanomaterials and Biostructures* 2006, Vol. 1, p. 15–20.
101. ENCULESCU, I., SIWY, Z., DOBREV, D., TRAUTMANN, C., TOIMIL MOLARES, M.E., NEUMANN, R., HJORT, K., WESTERBERG, L., SPOHR, R. Copper nanowires electrodeposited in etched single-ion track templates. In: *Appl Phys A* 2003, Vol. 77, p. 751–755, doi:10.1007/s00339-003-2216-3.
102. MARTIN, C.R. Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach. In: *Science* 1994, Vol. 266, p. 1961–1966, doi:10.1126/science.266.5193.1961.
103. SULKA, G., ZARASKA, L., STĘPNIOWSKI, W. Anodic porous alumina as a template for nanofabrication. In: *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*; 2011; Vol. 11, pp. 261–349.
104. TIGINYANU, I., URSAKI, V., MONAICO, E. Template assisted formation of metal nanotubes. In *Nanostructures and Thin Films for Multifunctional Applications: Technology, Properties and Devices*; Tiginyanu, I., Topala, P., Ursaki, V., Eds.; NanoScience and Technology; Springer International Publishing: Cham, 2016; pp. 473–506 ISBN 978-3-319-30198-3.
105. IWAI, M., KIKUCHI, T., SUZUKI, R.O. Self-ordered nanospike porous alumina fabricated under a new regime by an anodizing process in alkaline media. In: *Sci Rep* 2021, Vol. 11, p. 7240, doi:10.1038/s41598-021-86696-z.

106. WANG, J., LI, Z., GU, Z. A comprehensive review of template-synthesized multi-component nanowires: from interfacial design to sensing and actuation applications. *In: Sensors and Actuators Reports* 2021, Vol. 3, p. 100029, doi:10.1016/j.snr.2021.100029.
107. GENG, G., ZHANG, Z., LI, C., PAN, R., LI, Y., YANG, H., LI, J. Atomic layer assembly based on sacrificial templates for 3D nanofabrication. *In: Micromachines* 2022, Vol. 13, p. 856, doi:10.3390/mi13060856.
108. MÜLLER, K., WLOKA, J., SCHMUKI, P. Novel pore shape and self-organization effects in n-GaP(111). *In: J Solid State Electrochem* 2009, Vol. 13, p. 807–812, doi:10.1007/s10008-008-0771-4.
109. WLOKA, J., MUELLER, K., SCHMUKI, P. Pore morphology and self-organization effects during etching of n-type GaP(100) in bromide solutions. *In: Electrochem. Solid-State Lett.* 2005, Vol. 8, p. B72, doi:10.1149/1.2103507.
110. BELOV, A.N., GAVRILOV, S.A., SHEVYAKOV, V.I., REDICHEV, E.N. Pulsed electrodeposition of metals into porous anodic alumina. *In: Appl. Phys. A* 2011, Vol. 102, p. 219–223, doi:10.1007/s00339-010-5907-6.
111. TSELUIKIN, V., DZHUMIEVA, A., TIKHONOV, D., YAKOVLEV, A., STRILETS, A., TRIBIS, A., LOPUKHOVA, M. Pulsed electrodeposition and properties of nickel-based composite coatings modified with graphene oxide. *In: Coatings* 2022, Vol. 12, p. 656, doi:10.3390/coatings12050656.
112. TIAN, Z., YUAN, X., ZHANG, Z., JIA, W., ZHOU, J., HUANG, H., MENG, J., HE, J., DU, Y. Thermodynamics controlled sharp transformation from InP to GaP nanowires via introducing trace amount of gallium. *In: Nanoscale Res Lett* 2021, Vol. 16, p. 49, doi:10.1186/s11671-021-03505-2.
113. OTNES, G., BARRIGÓN, E., SUNDVALL, C., SVENSSON, K.E., HEURLIN, M., SIEFER, G., SAMUELSON, L., ÅBERG, I., BORGSTRÖM, M.T. Understanding InP nanowire array solar cell performance by nanoprobe-enabled single nanowire measurements. *In: Nano Lett.* 2018, Vol. 18, p. 3038–3046, doi:10.1021/acs.nanolett.8b00494.
114. WU, D., TANG, X., WANG, K., HE, Z., LI, X. An efficient and effective design of InP nanowires for maximal solar energy harvesting. *In: Nanoscale Res Lett* 2017, Vol. 12, p. 604, doi:10.1186/s11671-017-2354-8.
115. JAM, R.J., PERSSON, A.R., BARRIGÓN, E., HEURLIN, M., GEIJSELAERS, I., GÓMEZ, V.J., HULTIN, O., SAMUELSON, L., BORGSTRÖM, M.T., PETTERSSON, H.

- Template-assisted vapour–liquid–solid growth of InP nanowires on (001) InP and Si substrates. *În: Nanoscale* 2020, Vol. 12, p. 888–894, doi:10.1039/C9NR08025B.
116. PENG, K., PARKINSON, P., GAO, Q., BOLAND, J.L., LI, Z., WANG, F., MOKKAPATI, S., FU, L., JOHNSTON, M.B., TAN, H.H., JAGADISH, C. Single n+-i-n+ InP nanowires for highly sensitive terahertz detection. *În: Nanotechnology* 2017, Vol. 28, p. 125202, doi:10.1088/1361-6528/aa5d80.
 117. GÜNIAT, L., GHISALBERTI, L., WANG, L., DAIS, C., MORGAN, N., DEDE, D., KIM, W., BALGARKASHI, A., LERAN, J.-B., MINAMISAWA, R., SOLAK, H., CARTER, C., MORRAL, A.F. I GaAs nanowires on Si nanopillars: towards large scale, phase-engineered arrays. *În: Nanoscale Horiz.* 2022, Vol. 7, p. 211–219, doi:10.1039/D1NH00553G.
 118. JANSEN, M.M., PERLA, P., KALADZHIAN, M., VON DEN DRIESCH, N., JANSSEN, J., LUYSBERG, M., LEPSA, M.I., GRÜTZMACHER, D., PAWLIS, A. Phase-pure wurtzite GaAs Nanowires grown by self-catalyzed selective area molecular beam epitaxy for advanced laser devices and quantum disks. *În: ACS Appl. Nano Mater.* 2020, Vol. 3, p. 11037–11047, doi:10.1021/acsanm.0c02241.
 119. WANG, Y., ZHOU, X., YANG, Z., WANG, F., HAN, N., CHEN, Y., HO, J.C. GaAs nanowires grown by catalyst epitaxy for high performance photovoltaics. *În: Crystals* 2018, Vol. 8, p. 347, doi:10.3390/cryst8090347.
 120. SUO, G., JIANG, S., ZHANG, J., LI, J., HE, M. Synthetic strategies and applications of GaN nanowires. *În: Advances in Condensed Matter Physics* 2014, Vol. 2014, p. e456163, doi:10.1155/2014/456163.
 121. SHUGUROV, K., MOZHAROV, A., SAPUNOV, G., FEDOROV, V., TCHERNYCHEVA, M., MUKHIN, I. Single GaN nanowires for extremely high current commutation. *În: Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters* 2021, Vol. 15, p. 2000590, doi:10.1002/pssr.202000590.
 122. MARIANA, S., GÜLINK, J., HAMDANA, G., YU, F., STREMPPEL, K., SPENDE, H., YULIANTO, N., GRANZ, T., PRADES, J.D., PEINER, E., WASISTO, H.S., WAAG, A. Vertical GaN nanowires and nanoscale light-emitting-diode arrays for lighting and sensing applications. *În: ACS Appl. Nano Mater.* 2019, Vol. 2, p. 4133–4142, doi:10.1021/acsanm.9b00587.
 123. JOHAR, M.A., SONG, H.-G., WASEEM, A., HASSAN, M.A., BAGAL, I.V., CHO, Y.-H., RYU, S.-W. Universal and scalable route to fabricate GaN nanowire-based LED on amorphous substrate by MOCVD. *În: Applied Materials Today* 2020, Vol. 19, p. 100541, doi:10.1016/j.apmt.2019.100541.

124. GRIDCHIN, V.O., DVORETCKAIA, L.N., KOTLYAR, K.P., REZNIK, R.R., PARFENEVA, A.V., DRAGUNOVA, A.S., KRYZHANOVSKAYA, N.V., DUBROVSKII, V.G., CIRLIN, G.E. Selective area epitaxy of GaN nanowires on Si substrates using microsphere lithography: experiment and theory. *În: Nanomaterials* 2022, Vol. 12, p. 2341, doi:10.3390/nano12142341.
125. LIU, M., TAN, L., RASHID, R.T., CEN, Y., CHENG, S., BOTTON, G., MI, Z., LI, C.-J. GaN nanowires as a reusable photoredox catalyst for radical coupling of carbonyl under blacklight irradiation. *În: Chem. Sci.* 2020, Vol. 11, p. 7864–7870, doi:10.1039/D0SC02718A.
126. KUMAR, M., KUMAR, V., SINGH, R. Formation of ultralong GaN nanowires up to millimeter length scale and photoconduction study in single nanowire. *În: Scripta Materialia* 2017, Vol. 138, p. 75–78, doi:10.1016/j.scriptamat.2017.05.039.
127. PANDEY, A., MALHOTRA, Y., WANG, P., SUN, K., LIU, X., MI, Z. N-polar InGaN/GaN nanowires: overcoming the efficiency cliff of red-emitting micro-LEDs. *În: Photon. Res., PRJ* 2022, Vol. 10, p. 1107–1116, doi:10.1364/PRJ.450465.
128. GALDÁMEZ-MARTINEZ, A., SANTANA, G., GÜELL, F., MARTÍNEZ-ALANIS, P.R., DUTT, A. Photoluminescence of ZnO nanowires: a review. *În: Nanomaterials* 2020, Vol. 10, p. 857, doi:10.3390/nano10050857.
129. RODWIHOK, C., CHOOPUN, S., RUANKHAM, P., GARDCHAREON, A., PHADUNGDHITIDHADA, S., WONGRATANAPHISAN, D. UV sensing properties of ZnO nanowires/nanorods. *În: Applied Surface Science* 2019, Vol. 477, p. 159–165, doi:10.1016/j.apsusc.2017.11.056.
130. YOO, K., LEE, W., KANG, K., KIM, I., KANG, D., OH, D.K., KIM, M.C., CHOI, H., KIM, K., KIM, M., KIM, J.D., PARK, I., OK, J.G. Low-temperature large-area fabrication of ZnO nanowires on flexible plastic substrates by solution-processible metal-seeded hydrothermal growth. *În: Nano Convergence* 2020, Vol. 7, p. 24, doi:10.1186/s40580-020-00235-6.
131. DE LA CRUZ, R.M., KANYINDA-MALU, C., SANTIUSTE, J.E.M. Design of GaAs nanowires array based photovoltaic solar cells: simulations of optical reflectance. *În: Physica B: Condensed Matter* 2021, Vol. 619, p. 413233, doi:10.1016/j.physb.2021.413233.
132. NUZAIHAN, M.N.M., HASHIM, U., ARSHAD, M.K.M., RUSLINDA, A.R., RAHMAN, S.F.A., FATHIL, M.F.M., ISMAIL, M.H. Top-down nanofabrication and characterization

- of 20 nm silicon nanowires for biosensing applications. *În: PLOS ONE* 2016, Vol. 11, p. e0152318, doi:10.1371/journal.pone.0152318.
133. KIM, K., LEE, J.K., HAN, S.J., LEE, S. A novel top-down fabrication process for vertically-stacked silicon-nanowire array. *În: Applied Sciences* 2020, Vol. 10, p. 1146, doi:10.3390/app10031146.
 134. FERNÁNDEZ-GARRIDO, S., AUZELLE, T., LÄHNEMANN, J., WIMMER, K., TAHRAOUI, A., BRANDT, O. Top-down fabrication of ordered arrays of GaN nanowires by selective area sublimation. *În: Nanoscale Adv.* 2019, Vol. 1, p. 1893–1900, doi:10.1039/C8NA00369F.
 135. OLIVA, M., KAGANER, V.M., PUDELSKI, M., MEISTER, S., TAHRAOUI, A., GEELHAAR, L., BRANDT, O., AUZELLE, T. A route for the top-down fabrication of ordered ultrathin GaN nanowires. *În: Nanotechnology* 2023, doi:10.1088/1361-6528/acb949.
 136. JOINT, F., ABADIE, C., VIGNERON, P.B., BOULLEY, L., BAYLE, F., ISAC, N., CAVANNA, A., CAMBRIL, E., HERTH, E. GaAs Manufacturing Processes Conditions for Micro- and Nanoscale Devices. *În: Journal of Manufacturing Processes* 2020, Vol. 60, p. 666–672, doi:10.1016/j.jmapro.2020.11.006.
 137. AJAY, A., JEONG, H., SCHREITMÜLLER, T., DÖBLINGER, M., RUHSTORFER, D., MUKHUNDHAN, N., KOOLEN, P. a. L.M., FINLEY, J.J., KOBLMÜLLER, G. Enhanced growth and properties of non-catalytic GaAs nanowires via Sb surfactant effects. *În: Appl. Phys. Lett.* 2022, Vol. 121, p. 072107, doi:10.1063/5.0095952.
 138. GAO, S., HONG, S., PARK, S., JUNG, H.Y., LIANG, W., LEE, Y., AHN, C.W., BYUN, J.Y., SEO, J., HAHM, M.G., KIM, H., KIM, K., YI, Y., WANG, H., UPMANYU, M., LEE, S.-G., HOMMA, Y., TERRONES, H., JUNG, Y.J. Catalyst-free synthesis of sub-5 nm silicon nanowire arrays with massive lattice contraction and wide bandgap. *În: Nat Commun* 2022, Vol. 13, p. 3467, doi:10.1038/s41467-022-31174-x.
 139. GARCIA-GIL, A., BISWAS, S., HOLMES, J.D. A review of self-seeded germanium nanowires: synthesis, growth mechanisms and potential applications. *În: Nanomaterials* 2021, Vol. 11, p. 2002, doi:10.3390/nano11082002.
 140. DEJARLD, M., SHIN, J.C., CHERN, W., CHANDA, D., BALASUNDARAM, K., ROGERS, J.A., LI, X. Formation of high aspect ratio GaAs nanostructures with metal-assisted chemical etching. *În: Nano Lett.* 2011, Vol. 11, p. 5259–5263, doi:10.1021/nl202708d.

141. LI, X., BOHN, P.W. Metal-assisted chemical etching in HF/H₂O₂ produces porous silicon. *Appl. Phys. Lett.* 2000, Vol. 77, p. 2572–2574, doi:10.1063/1.1319191.
142. SOLANKI, A., UM, H. Top-down etching of Si nanowires. In: *Semiconductors and Semimetals*; Mokkaḡapati, S., Jagadish, C., Eds.; Nanowires for Energy Applications; Elsevier, 2018; Vol. 98, Chapter 2, pp. 71–149.
143. ARAFAT, M.Y., ISLAM, M.A., MAHMOOD, A.W.B., ABDULLAH, F., NUR-E-ALAM, M., KIONG, T.S., AMIN, N. Fabrication of black silicon via metal-assisted chemical etching—a review. *Sustainability* 2021, Vol. 13, p. 10766, doi:10.3390/su131910766.
144. YASUKAWA, Y., ASOH, H., ONO, S. Site-selective metal patterning/metal-assisted chemical etching on GaAs substrate through colloidal crystal templating. *J. Electrochem. Soc.* 2009, Vol. 156, p. H777, doi:10.1149/1.3187239.
145. ASOH, H., KOTAKA, S., ONO, S. High-aspect-ratio GaAs pores and pillars with triangular cross section. *Electrochemistry Communications* 2011, Vol. 13, p. 458–461, doi:10.1016/j.elecom.2011.02.020.
146. ONO, S., KOTAKA, S., ASOH, H. Fabrication and structure modulation of high-aspect-ratio porous GaAs through anisotropic chemical etching, anodic etching, and anodic oxidation. *Electrochimica Acta* 2013, Vol. 110, p. 393–401, doi:10.1016/j.electacta.2013.06.025.
147. GROVES, T.R. *Electron Beam Lithography*. In: *Nanolithography*; Feldman, M., Ed.; Woodhead Publishing, 2014; pp. 80–115. ISBN 978-0-85709-500-8.
148. PARK, J.H., STEINGART, D.A., KODAMBAKA, S., ROSS, F.M. Electrochemical electron beam lithography: write, read, and erase metallic nanocrystals on demand. *Science Advances* 2017, Vol. 3, p. e1700234, doi:10.1126/sciadv.1700234.
149. ALTISSIMO, M. E-beam lithography for micro-/nanofabrication. *Biomicrofluidics* 2010, Vol. 4, p. 026503, doi:10.1063/1.3437589.
150. DEMONTIS, V., ZANNIER, V., SORBA, L., ROSSELLA, F. Surface nano-patterning for the bottom-up growth of III-V semiconductor nanowire ordered arrays. *Nanomaterials* 2021, Vol. 11, p. 2079, doi:10.3390/nano11082079.
151. ILKIV, I., KIRILENKO, D., KOTLYAR, K., BOURAVLEUV, A. Thermal decomposition of GaAs nanowires. *Nanotechnology* 2019, Vol. 31, p. 055701, doi:10.1088/1361-6528/ab4e27.
152. KUMAR, S., SINGH, R. Nanofunctional gallium oxide (Ga₂O₃) nanowires/nanostructures and their applications in nanodevices. *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters* 2013, Vol. 7, p. 781–792, doi:10.1002/pssr.201307253.

153. VAN DEN MEERAKKER, J.E. a. M., ELFRINK, R.J.G., WEEDA, W.M., ROOZEBOOM, F. Anodic Silicon etching; the formation of uniform arrays of macropores or nanowires. *În: Physica Status Solidi (a)* 2003, Vol. 197, p. 57–60, doi:10.1002/pssa.200306468.
154. JANG, H.S., CHOI, H.-J., LEE, H., KIM, J.H. Fabrication of ordered silicon wire structures via macropores without pore wall by electrochemical etching. *În: J. Electrochem. Soc.* 2011, Vol. 159, p. D37, doi:10.1149/2.001202jes.
155. GAUTIER, G., DEFFORGE, T., KOUASSI, S., COUDRON, L. Metal-free disordered vertical sub-micron silicon wires produced from electrochemical p-type porous silicon layers. *În: Electrochem. Solid-State Lett.* 2011, Vol. 14, p. D81, doi:10.1149/1.3592883.
156. FANG, C., FÖLL, H., CARSTENSEN, J. Long germanium nanowires prepared by electrochemical etching. *În: Nano Lett.* 2006, Vol. 6, p. 1578–1580, doi:10.1021/nl061060r.
157. REZVANI, S.J., PINTO, N., BOARINO, L. Rapid formation of single crystalline Ge nanowires by anodic metal assisted etching. *În: CrystEngComm* 2016, Vol. 18, p. 7843–7848, doi:10.1039/C6CE01598K.
158. LI, X., GUO, Z., XIAO, Y., UM, H.-D., LEE, J.-H. Electrochemically etched pores and wires on smooth and textured GaAs surfaces. *În: Electrochimica Acta* 2011, Vol. 56, p. 5071–5079, doi:10.1016/j.electacta.2011.03.084.
159. LANGA, S., CARSTENSEN, J., CHRISTOPHERSEN, M., STEEN, K., FREY, S., TIGINYANU, I.M., FÖLL, H. Uniform and Nonuniform nucleation of pores during the anodization of Si, Ge, and III-V semiconductors. *În: J. Electrochem. Soc.* 2005, Vol. 152, p. C525, doi:10.1149/1.1940847.
160. ASOH, H., KOTAKA, S., ONO, S. High-aspect-ratio vertically aligned GaAs nanowires fabricated by anodic etching. *În: Mater. Res. Express* 2014, Vol. 1, p. 045002, doi:10.1088/2053-1591/1/4/045002.
161. MONAICO, E., TIGINYANU, I., VOLCIUC, O., MEHRTENS, T., ROSENAUER, A., GUTOWSKI, J., NIELSCH, K. Formation of InP nanomembranes and nanowires under fast anodic etching of bulk substrates. *În: Electrochemistry Communications* 2014, Vol. 47, p. 29–32, doi:10.1016/j.elecom.2014.07.015.
162. JAMWAL, N.S., KIANI, A. Gallium oxide nanostructures: a review of synthesis, properties and applications. *În: Nanomaterials* 2022, Vol. 12, p. 2061, doi:10.3390/nano12122061.
163. BAYAM, Y., LOGEESWARAN, V.J., KATZENMEYER, A.M., SADEGHIAN, R.B., CHACON, R.J., WONG, M.C., HUNT, C.E., MOTOMIYA, K., JEYADEVAN, B., ISLAM, M.S. Synthesis of Ga₂O₃ nanorods with ultra-sharp tips for high-performance field

- emission devices. *În: Science of Advanced Materials* 2015, Vol. 7, p. 211–218, doi:10.1166/sam.2015.2160.
164. NGUYEN, T.D., KIM, E.T., DAO, K.A. Ag Nanoparticle catalyst based on Ga₂O₃/GaAs semiconductor nanowire growth by VLS method. *În: J Mater Sci: Mater Electron* 2015, Vol. 26, p. 8747–8752, doi:10.1007/s10854-015-3552-8.
 165. GUO, D., WU, Z., LI, P., WANG, Q., LEI, M., LI, L., TANG, W. Magnetic anisotropy and deep ultraviolet photoresponse characteristics in Ga₂O₃:Cr vermicular nanowire thin film nanostructure. *În: RSC Advances* 2015, Vol. 5, 12894–12898, doi:10.1039/C4RA13813A.
 166. PARK, S., KO, H., KIM, S., LEE, C. UV-assisted room temperature gas sensing of GaN-Core/ZnO-Shell Nanowires. *În: Journal of the Korean Physical Society* 2014, Vol. 65, p. 1585–1589, doi:10.3938/jkps.65.1585.
 167. GHOSE, S., RAHMAN, M., ARIAS, A., ROJAS-RAMIREZ, J. s, CARO, M., NEDEV, N., DROOPAD, R. Structural and optical properties of β -Ga₂O₃ Thin films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *În: Journal of Vacuum Science and Technology B: Nanotechnology and Microelectronics* 2016, Vol. 34, p. 02L109, doi:10.1116/1.4942045.
 168. PALLISTER, P.J., BUTTERA, S.C., BARRY, S.T. Self-seeding gallium oxide nanowire growth by pulsed chemical vapor deposition. *În: Physica Status Solidi (a)* 2015, Vol. 212, p. 1514–1518, doi:10.1002/pssa.201532275.
 169. BAE, H.J., YOO, T.H., YOON, Y., LEE, I.G., KIM, J.P., CHO, B.J., HWANG, W.S. High-aspect ratio β -Ga₂O₃ nanorods via hydrothermal synthesis. *În: Nanomaterials* 2018, Vol. 8, p. 594, doi:10.3390/nano8080594.
 170. CHIANG, J.-L., YADLAPALLI, B.K., CHEN, M.-I., WUU, D.-S. A review on gallium oxide materials from solution processes. *În: Nanomaterials* 2022, Vol. 12, p. 3601, doi:10.3390/nano12203601.
 171. AFZAL, A. β -Ga₂O₃ nanowires and thin films for metal oxide semiconductor gas sensors: sensing mechanisms and performance enhancement strategies. *În: Journal of Materiomics* 2019, Vol. 5, p. 542–557, doi:10.1016/j.jmat.2019.08.003.
 172. NAKAGOMI, S., SATO, T., TAKAHASHI, Y., KOKUBUN, Y. Deep ultraviolet photodiodes based on the β -Ga₂O₃/GaN heterojunction. *În: Sensors and Actuators A: Physical* 2015, Vol. 232, p. 208–213, doi:10.1016/j.sna.2015.06.011.
 173. ALHALAILI, B., VIDU, R., MAO, H., ISLAM, M.S. Comparative study of growth morphologies of Ga₂O₃ nanowires on different substrates. *În: Nanomaterials* 2020, Vol. 10, p. 1920, doi:10.3390/nano10101920.

174. ALHALAILI, B., BUNK, R.J., MAO, H., CANSIZOGLU, H., VIDU, R., WOODALL, J., ISLAM, M.S. Gallium oxide nanowires for UV detection with enhanced growth and material properties. *In: Sci Rep* 2020, Vol. 10, p. 21434, doi:10.1038/s41598-020-78326-x.
175. ALHALAILI, B., VIDU, R., ISLAM, M.S. The growth of Ga₂O₃ nanowires on silicon for ultraviolet photodetector. *In: Sensors* 2019, Vol. 19, p. 5301, doi:10.3390/s19235301.
176. MAO, H., ALHALAILI, B., KAYA, A., DRYDEN, D.M., WOODALL, J.M., ISLAM, M.S. Oxidation of GaAs substrates to enable β -Ga₂O₃ films for sensors and optoelectronic devices. *In: Proceedings of the Wide Bandgap Power Devices and Applications II*; SPIE, September 21 2017; Vol. 10381, pp. 59–67. doi:10.1117/12.2278843.
177. WASILEWSKI, Z.R., BARIBEAU, J.-M., BEAULIEU, M., WU, X., SPROULE, G.I. Studies of oxide desorption from GaAs substrates via Ga₂O₃ to Ga₂O conversion by exposure to Ga flux. *In: Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 2004, Vol. 22, p. 1534–1538, doi:10.1116/1.1752913.
178. ALHALAILI, B., MAO, H., DRYDEN, D.M., CANSIZOGLU, H., BUNK, R.J., VIDU, R., WOODALL, J., ISLAM, M.S. Influence of silver as a catalyst on the growth of β -Ga₂O₃ nanowires on GaAs. *In: Materials* 2020, Vol. 13, p. 5377, doi:10.3390/ma13235377.
179. ALHALAILI, B., MAO, H., ISLAM, S., ALHALAILI, B., MAO, H., ISLAM, S. *Ga₂O₃ Nanowire Synthesis and Device Applications*; IntechOpen, 2017; ISBN 978-1-78923-089-5.
180. KAYA, A., DRYDEN, D.M., WOODALL, J.M., ISLAM, M.S. Spontaneous delamination via compressive buckling facilitates large-scale β -Ga₂O₃ thin film transfer from reusable GaAs substrates. *In: Physica Status Solidi (a)* 2017, Vol. 214, p. 1700102, doi:10.1002/pssa.201700102.
181. BAŁ-MISIUK, J., BRÜHL, H.G., PASZKOWICZ, W., PIETSCH, U. Temperature dependence of the lattice constant in doped and nonstoichiometric GaAs, GaAs_{1-x}P_x, and GaP. *In: Physica Status Solidi (a)* 1988, Vol. 106, p. 451–457, doi:10.1002/pssa.2211060215.
182. ORLANDI, F., MEZZADRI, F., CALESTANI, G., BOSCHI, F., FORNARI, R. Thermal expansion coefficients of β -Ga₂O₃ single crystals. *In: Appl. Phys. Express* 2015, Vol. 8, p. 111101, doi:10.7567/APEX.8.111101.
183. LINDBERG, C., WHITICAR, A., DICK, K.A., SKÖLD, N., NYGÅRD, J., BOLINSSON, J. Silver as seed-particle material for GaAs nanowires—dictating crystal phase and growth

- direction by substrate orientation. *În: Nano Lett.* 2016, Vol. 16, p. 2181–2188, doi:10.1021/acs.nanolett.5b04218.
184. PATIL-CHAUDHARI, D., OMBABA, M., OH, J.Y., MAO, H., MONTGOMERY, K.H., LANGE, A., MAHAJAN, S., WOODALL, J.M., ISLAM, M.S. Solar blind photodetectors enabled by nanotextured β -Ga₂O₃ films grown via oxidation of GaAs substrates. *În: IEEE Photonics Journal* 2017, Vol. 9, p. 1–7, doi:10.1109/JPHOT.2017.2688463.
185. CHEN, W., JIAO, T., LI, Z., DIAO, Z., LI, Z., DONG, X., ZHANG, Y., ZHANG, B. Preparation of β -Ga₂O₃ nanostructured films by thermal oxidation of GaAs substrate. *În: Ceramics International* 2022, Vol. 48, p. 5698–5703, doi:10.1016/j.ceramint.2021.11.115.
186. WANG, J., JI, X., YAN, Z., YAN, X., LU, C., LI, Z., QI, S., LI, S., QI, X., ZHANG, S., HU, S., LI, P. High sensitivity Ga₂O₃ ultraviolet photodetector by one-step thermal oxidation of p-GaN films. *În: Materials Science in Semiconductor Processing* 2023, Vol. 159, p. 107372, doi:10.1016/j.mssp.2023.107372.
187. PLESCO, I., CIOBANU, V., BRANISTE, T., URSAKI, V., RASCH, F., SARUA, A., RAEVSCHI, S., ADELUNG, R., DUTTA, J., TIGINYANU, I. Highly porous and ultra-lightweight Aero-Ga₂O₃: enhancement of photocatalytic activity by noble metals. *În: Materials* 2021, Vol. 14, p. 1985, doi:10.3390/ma14081985.
188. WOLFF, N., CIOBANU, V., ENACHI, M., KAMP, M., BRANISTE, T., DUPPEL, V., SHREE, S., RAEVSCHI, S., MEDINA-SÁNCHEZ, M., ADELUNG, R., SCHMIDT, O.G., KIENLE, L., TIGINYANU, I. Advanced hybrid GaN/ZnO nanoarchitected microtubes for fluorescent micromotors driven by UV light. *În: Small* 2020, Vol. 16, p. 1905141, doi:10.1002/smll.201905141.
189. TIGINYANU, I., BRANISTE, T., SMAZNA, D., DENG, M., SCHÜTT, F., SCHUCHARDT, A., STEVENS-KALCEFF, M.A., RAEVSCHI, S., SCHÜRMAN, U., KIENLE, L., PUGNO, N.M., MISHRA, Y.K., ADELUNG, R. Self-organized and self-propelled Aero-GaN with dual hydrophilic-hydrophobic behaviour. *În: Nano Energy* 2019, Vol. 56, p. 759–769, doi:10.1016/j.nanoen.2018.11.049.
190. WOLFF, N., BRANISTE, T., KRÜGER, H., MANGELSEN, S., ISLAM, M.R., SCHÜRMAN, U., SAURE, L.M., SCHÜTT, F., HANSEN, S., TERRASCHKE, H., ADELUNG, R., TIGINYANU, I., KIENLE, L. Synthesis and nanostructure investigation of hybrid β -Ga₂O₃/ZnGa₂O₄ nanocomposite networks with narrow-band green luminescence and high initial electrochemical capacity. *În: Small* Vol. 19, p. 2207492, doi:10.1002/smll.202207492.

191. KONDO, T., KURODA, Y., SHICHIJO, T., YANAGISHITA, T., MASUDA, H. Formation of ideally ordered porous Ga oxide by anodization of pretextured Ga. *In: Journal of Vacuum Science & Technology B* 2022, Vol. 40, p. 010603, doi:10.1116/6.0001619.
192. RACKLEY, S.A. Membrane separation systems. In: Rackley, S.A., Ed.; *Carbon capture and storage (Second Edition)*; Butterworth-Heinemann: Boston, 2017; Chapter 8, p. 187–225 ISBN 978-0-12-812041-5.
193. JUDD, S. Fundamentals. In: Judd, S., Judd, C., Eds.; *The MBR Book (Second Edition)*; Butterworth-Heinemann: Oxford, 2011; Chapter 2, p. 55–207 ISBN 978-0-08-096682-3.
194. ATSONIOS, K., PANOPOULOS, K.D., DOUKELIS, A., KOUMANAKOS, A.K., KAKARAS, E., PETERS, T.A., VAN DELFT, Y.C. Introduction to palladium membrane technology. In: Doukelis, A., Panopoulos, K., Koumanakos, A., Kakaras, E., Eds.; *Palladium membrane technology for hydrogen production, carbon capture and other applications*; Woodhead Publishing Series in Energy; Woodhead Publishing, 2015; Chapter 1, p. 1–21 ISBN 978-1-78242-234-1.
195. PACHECO TANAKA, D.A., OKAZAKI, J., LLOSA TANCO, M.A., SUZUKI, T.M. Fabrication of supported palladium alloy membranes using electroless plating techniques. In: Doukelis, A., Panopoulos, K., Koumanakos, A., Kakaras, E., Eds.; *Palladium Membrane technology for hydrogen production, carbon capture and other applications*; Woodhead Publishing Series in Energy; Woodhead Publishing, 2015; Chapter 5, p. 83–99 ISBN 978-1-78242-234-1.
196. GIACONIA, A. Palladium membranes in solar steam reforming. In: Doukelis, A., Panopoulos, K., Koumanakos, A., Kakaras, E., Eds.; *Palladium Membrane Technology for Hydrogen Production, Carbon Capture and Other Applications*; Woodhead Publishing Series in Energy; Woodhead Publishing, 2015; Chapter 10, p. 215–220 ISBN 978-1-78242-234-1.
197. KAYVANI FARD, A., MCKAY, G., BUEKENHOUDT, A., AL SULAITI, H., MOTMANS, F., KHRAISHEH, M., ATIEH, M. Inorganic membranes: preparation and application for water treatment and desalination. *In: Materials* 2018, Vol. 11, p. 74, doi:10.3390/ma11010074.
198. MONAICO, E.V., MONAICO, E.I., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Free-standing large-area nanoporated gold membranes fabricated by hopping electrodeposition. *In: ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2020, Vol. 9, p. 064010, doi:10.1149/2162-8777/aba6a2.
199. FREYSCHLAG, C.G., MADIX, R.J. Precious metal magic: catalytic wizardry. *In: Materials Today* 2011, Vol. 14, p. 134–142, doi:10.1016/S1369-7021(11)70085-2.

200. DELLA PINA, C., FALLETTA, E., ROSSI, M. Gold nanoparticles-catalyzed oxidations in organic chemistry. In *Nanoparticles and Catalysis*; John Wiley & Sons, Ltd, 2007; pp. 427–455 ISBN 978-3-527-62132-3.
201. CIGANÉ, U., PALEVIČIUS, A., JANUŠAS, G. Review of nanomembranes: materials, fabrications and applications in tissue engineering (bone and skin) and drug delivery systems. In: *J Mater Sci* 2021, Vol. 56, p. 13479–13498, doi:10.1007/s10853-021-06164-x.
202. ZENG, B., GAO, Y., BARTOLI, F.J. Ultrathin nanostructured metals for highly transmissive plasmonic subtractive color filters. In: *Sci Rep* 2013, Vol. 3, p. 2840, doi:10.1038/srep02840.
203. SONG, M., WANG, D., PEANA, S., CHOUDHURY, S., NYGA, P., KUDYSHEV, Z.A., YU, H., BOLTASSEVA, A., SHALAEV, V.M., KILDISHEV, A.V. Colors with plasmonic nanostructures: a full-spectrum review. In: *Applied Physics Reviews* 2019, Vol. 6, p. 041308, doi:10.1063/1.5110051.
204. SHAUKAT, A., NOBLE, F., ARIF, K.M. Nanostructured Color Filters: A review of recent developments. In: *Nanomaterials* 2020, Vol. 10, p. 1554, doi:10.3390/nano10081554.
205. GENET, C., EBBESEN, T.W. Light in Tiny Holes. In: *Nature* 2007, Vol. 445, p. 39–46, doi:10.1038/nature05350.
206. WYSS, R.M., PARZEFALL, M., SCHLICHTING, K.-P., GRUBER, C.M., BUSSCHAERT, S., LIGHTNER, C.R., LÖRTSCHER, E., NOVOTNY, L., HEEG, S. Freestanding and Permeable nanoporous gold membranes for surface-enhanced raman scattering. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2022, Vol. 14, p. 16558–16567, doi:10.1021/acsami.2c02608.
207. LIU, C., KAMAEV, V., VARDENY, Z.V. Efficiency enhancement of an organic light-emitting diode with a cathode forming two-dimensional periodic hole array. In: *Appl. Phys. Lett.* 2005, Vol. 86, p. 143501, doi:10.1063/1.1895481.
208. ZHANG, R., OLIN, H. Porous gold films—a short review on recent progress. In: *Materials* 2014, Vol. 7, p. 3834–3854, doi:10.3390/ma7053834.
209. ERLEBACHER, J., AZIZ, M.J., KARMA, A., DIMITROV, N., SIERADZKI, K. Evolution of nanoporosity in dealloying. In: *Nature* 2001, Vol. 410, p. 450–453, doi:10.1038/35068529.
210. LIN, B., KONG, L., HODGSON, P.D., DUMÉE, L.F. Impact of the de-alloying kinetics and alloy microstructure on the final morphology of de-alloyed meso-porous metal films. In: *Nanomaterials (Basel)* 2014, Vol. 4, p. 856–878, doi:10.3390/nano4040856.

211. MCCURRY, D.A., BAILEY, R.C. Nanoporous gold membranes as robust constructs for selectively tunable chemical transport. *În: J. Phys. Chem. C* 2016, Vol. 120, p. 20929–20935, doi:10.1021/acs.jpcc.6b02759.
212. RURAINSKY, C., MANJÓN, A.G., HIEGE, F., CHEN, Y.-T., SCHEU, C., TSCHULIK, K. Electrochemical dealloying as a tool to tune the porosity, composition and catalytic activity of nanomaterials. *În: J. Mater. Chem. A* 2020, Vol. 8, p. 19405–19413, doi:10.1039/D0TA04880A.
213. WIRIYAKUN, N., PANKHLUEAB, K., BOONRUNGSIMAN, S., LAOCHAROENSUK, R. Site-selective controlled dealloying process of gold-silver nanowire array: a simple approach towards long-term stability and sensitivity improvement of SERS substrate. *În: Sci Rep* 2016, Vol. 6, p. 39115, doi:10.1038/srep39115.
214. LI, G.G., VILLARREAL, E., ZHANG, Q., ZHENG, T., ZHU, J.-J., WANG, H. Controlled dealloying of alloy nanoparticles toward optimization of electrocatalysis on spongy metallic nanoframes. *În: ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, Vol. 8, p. 23920–23931, doi:10.1021/acsami.6b07309.
215. JIA, F., YU, C., AI, Z., ZHANG, L. Fabrication of nanoporous gold film electrodes with ultrahigh surface area and electrochemical activity. *În: Chem. Mater.* 2007, Vol. 19, p. 3648–3653, doi:10.1021/cm070425l.
216. FÜRJES, P., FEKETE, Z., ILLÉS, L., TÓTH, A.L., BATTISTIG, G., GYURCSÁNYI, R.E. Effects of the focused ion beam parameters on nanopore milling in solid state membranes. *În: Procedia Engineering* 2012, Vol. 47, p. 684–687, doi:10.1016/j.proeng.2012.09.239.
217. KUDR, J., SKALICKOVA, S., NEJDL, L., MOULICK, A., RUTTKAY–NEDECKY, B., ADAM, V., KIZEK, R. Fabrication of solid-state nanopores and its perspectives. *În: ELECTROPHORESIS* 2015, Vol. 36, p. 2367–2379, doi:10.1002/elps.201400612.
218. FÜRJES, P. Controlled focused ion beam milling of composite solid state nanopore arrays for molecule sensing. *În: Micromachines* 2019, Vol. 10, p. 774, doi:10.3390/mi10110774.
219. LIU, S., YUZVINSKY, T.D., SCHMIDT, H. Effect of fabrication-dependent shape and composition of solid-state nanopores on single nanoparticle detection. *În: ACS Nano* 2013, Vol. 7, p. 5621–5627, doi:10.1021/nn4020642.
220. SONDHI, P., STINE, K.J., SONDHI, P., STINE, K.J. *Electrodeposition of Nanoporous Gold Thin Films*; IntechOpen, 2020; ISBN 978-1-83968-426-5.
221. BOLLELLA, P. Porous gold: a new frontier for enzyme-based electrodes. *În: Nanomaterials* 2020, Vol. 10, p. 722, doi:10.3390/nano10040722.

222. NASIR, T., SHAO, L., HAN, Y., BEANLAND, R., N. BARTLETT, P., L. HECTOR, A. Mesoporous silica films as hard templates for electrodeposition of nanostructured gold. *În: Nanoscale Advances* 2022, Vol. 4, p. 4798–4808, doi:10.1039/D2NA00512C.
223. ALAZZAM, A., ALAMOUDI, N., ABUTAYEH, M., STIHARU, I., NERGUIZIAN, V. Fabrication of porous gold film using graphene oxide as a sacrificial layer. *În: Materials* 2019, Vol. 12, p. 2305, doi:10.3390/ma12142305.
224. LI, M., XU, Y., LIU, B., LIU, J., SUN, X., DENG, D., DUAN, X., HU, J. Bottom-up fabrication of three-dimensional nanoporous gold from Au nanoparticles using nanowelding. *În: Sci. China Mater.* 2022, Vol. 65, p. 2755–2762, doi:10.1007/s40843-022-2020-9.
225. FRENS, G. Controlled Nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions. *În: Nature Physical Science* 1973, Vol. 241, p. 20–22, doi:10.1038/physci241020a0.
226. REINCKE, F., HICKEY, S.G., KEGEL, W.K., VANMAEKELBERGH, D. Spontaneous assembly of a monolayer of charged gold nanocrystals at the water/oil interface. *În: Angewandte Chemie International Edition* 2004, Vol. 43, p. 458–462, doi:10.1002/anie.200352339.
227. DUAN, H., WANG, D., KURTH, D.G., MÖHWALD, H. Directing Self-assembly of nanoparticles at water/oil interfaces. *În: Angewandte Chemie International Edition* 2004, Vol. 43, p. 5639–5642, doi:10.1002/anie.200460920.
228. LI, Y.-J., HUANG, W.-J., SUN, S.-G. A universal approach for the self-assembly of hydrophilic nanoparticles into ordered monolayer films at a toluene/water interface. *În: Angewandte Chemie International Edition* 2006, Vol. 45, p. 2537–2539, doi:10.1002/anie.200504595.
229. ZHANG, X., CHEN, H., ZHANG, H. Layer-by-layer assembly: from conventional to unconventional methods. *În: Chem. Commun.* 2007, p. 1395–1405, doi:10.1039/B615590A.
230. ARTMANN, E., FORSCHNER, L., SCHÜTTLER, K.M., AL-SHAKRAN, M., JACOB, T., ENGSTFELD, A.K. Nanoporous Au formation on Au substrates via high voltage electrolysis. *În: ChemPhysChem* Vol. 24, e202200645, doi:10.1002/cphc.202200645.
231. JIA, P., ZUBER, K., GUO, Q., GIBSON, B.C., YANG, J., EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H. Large-area freestanding gold nanomembranes with nanoholes. *În: Mater. Horiz.* 2019, Vol. 6, p. 1005–1012, doi:10.1039/C8MH01302K.

232. JIA, P., WANG, X., CAI, X., GUO, Q., ZHANG, D., SUN, Y., YANG, J. Freestanding metal nanomembranes and nanowires by template transfer with a soluble adhesive. *In: Nanomaterials* 2022, Vol. 12, p. 3988, doi:10.3390/nano12223988.
233. DU, B., RUAN, Y., YANG, D., JIA, P., GAO, S., WANG, Y., WANG, P., EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H. Freestanding metal nanohole array for high-performance applications. *In: Photon. Res., PRJ* 2020, Vol. 8, p. 1749–1756, doi:10.1364/PRJ.397409.
234. MAHENDERKAR, N.K., CHEN, Q., LIU, Y.-C., DUCHILD, A.R., HOFHEINS, S., CHASON, E., SWITZER, J.A. Epitaxial lift-off of electrodeposited single-crystal gold foils for flexible electronics. *In: Science* 2017, Vol. 355, p. 1203–1206, doi:10.1126/science.aam5830.
235. JEERAPAN, I., POORAHONG, S. Review—flexible and stretchable electrochemical sensing systems: materials, energy sources, and integrations. *In: J. Electrochem. Soc.* 2020, Vol. 167, p. 037573, doi:10.1149/1945-7111/ab7117.
236. MCINTYRE, P.C., FONTCUBERTA I MORRAL, A. Semiconductor nanowires: to grow or not to grow? *In: Materials Today Nano* 2020, Vol. 9, p. 100058, doi:10.1016/j.mtnano.2019.100058.
237. WHITE, J.G., ROTH, W.C. Polarity of gallium arsenide single crystals. *In: Journal of Applied Physics* 1959, Vol. 30, p. 946–947, doi:10.1063/1.1735270.
238. HEU, R., SHAHBAZMOHAMADI, S., YORSTON, J., CAPEDER, P. Target material selection for sputter coating of SEM samples. *In: Microscopy Today* 2019, Vol. 27, p. 32–36, doi:10.1017/S1551929519000610.
239. MOHAMMED, A., ABDULLAH, A. Scanning electron microscopy (SEM): a review. *In: Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics - HERVEX, Băile Govora, Romania* 2018, p. 77–85. Disponibil: <https://fluidas.ro/hervex/proceedings2018/77-85.pdf>.
240. WELLS, O.C., JOY, D.C. The early history and future of the SEM. *In: Surface and Interface Analysis* 2006, Vol. 38, p. 1738–1742, doi:10.1002/sia.2431.
241. HENNING, S., ADHIKARI, R. Scanning electron microscopy, ESEM, and X-Ray microanalysis. In Thomas, S., Thomas, R., Zachariah, A.K., Mishra, R.K., Eds.; *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*; Micro and Nano Technologies; Elsevier, 2017; Chapter 1, pp. 1–30 ISBN 978-0-323-46141-2.
242. INKSON, B.J. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In Hübschen, G., Altpeter, I., Tschuncky, R., Herrmann, H.-G., Eds.; *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation*

- (NDE) *Methods*; Woodhead Publishing, 2016; Chapter 2, pp. 17–43 ISBN 978-0-08-100040-3.
243. TITUS, D., JAMES JEBASEELAN SAMUEL, E., ROOPAN, S.M. Nanoparticle characterization techniques. In Shukla, A.K., Iravani, S., Eds.; *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*; Micro and Nano Technologies; Elsevier, 2019; Chapter 12, pp. 303–319 ISBN 978-0-08-102579-6.
 244. VLADÁR, A.E., HODOROABA, V.-D. Characterization of nanoparticles by scanning electron microscopy. In Hodoroaba, V.-D., Unger, W.E.S., Shard, A.G., Eds.; *Characterization of Nanoparticles*; Micro and Nano Technologies; Elsevier, 2020; Chapter 2.1.1, pp. 7–27 ISBN 978-0-12-814182-3.
 245. SEM Structure. [citat 29.01.2023] Disponibil: https://biz.hitachi-hightech.com/sinavi/asi_articledetail?kijiId=SU090352.
 246. MONAICO, E.I., MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., HONNALI, S., POSTOLACHE, V., LEISTNER, K., NIELSCH, K., TIGINYANU, I.M. Electrochemical nanostructuring of (111) oriented GaAs crystals: from porous structures to nanowires. În: *Beilstein J. Nanotechnol.* 2020, Vol. 11, p. 966–975, doi:10.3762/bjnano.11.81.
 247. STATE (ROSOIU), S., ENACHE, L.-B., POTORAC, P., PRODANA, M., ENACHESCU, M. Synthesis of copper nanostructures for non-enzymatic glucose sensors via direct-current magnetron sputtering. În: *Nanomaterials* 2022, Vol. 12, p. 4144, doi:10.3390/nano12234144.
 248. SCHERRER, P. Bestimmung der Größe und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels röntgenstrahlen. În: *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* 1918, Vol. 1918, p. 98–100.
 249. PATTERSON, A.L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. În: *Phys. Rev.* 1939, Vol. 56, p. 978–982, doi:10.1103/PhysRev.56.978.
 250. SHARMA, E., RATHI, R., MISHARWAL, J., SINHMAR, B., KUMARI, S., DALAL, J., KUMAR, A. Evolution in lithography techniques: microlithography to nanolithography. În: *Nanomaterials* 2022, Vol. 12, p. 2754, doi:10.3390/nano12162754.
 251. SEBASTIAN, E.M., JAIN, S.K., PUROHIT, R., DHAKAD, S.K., RANA, R.S. Nanolithography and its current advancements. În: *Materials Today: Proceedings* 2020, Vol. 26, p. 2351–2356, doi:10.1016/j.matpr.2020.02.505.
 252. MPG 101 Micro Pattern Generator: User Manual. [citat 05.04.2023] Disponibil: <https://www.nanofab.utah.edu/wp-content/uploads/2022/10/uPG101-UG3-User-Manual-Rev7-1.pdf>.

253. TIGINYANU, I., MONAICO, E., MONAICO, E. Ordered arrays of metal nanotubes in semiconductor envelope. În: *Electrochemistry Communications* 2008, Vol. 10, p. 731–734, doi:10.1016/j.elecom.2008.02.029.
254. MONAICO, E.I., TRIFAN, C., MONAICO, E.V., TIGINYANU, I. Elaboration of the platform for flexoelectric investigation of GaN microtubes. În: *Journal of Engineering Science* 2020, Vol. XXVII (4), p. 45–54, doi:10.5281/zenodo.4288263.
255. WOOD, J., MORGAN, D.V. Gallium arsenide and related compounds for device applications. În: *Acta Phys. Pol., A*, 1991, Vol. 79, p. 97, doi:10.12693/APhysPolA.79.97.
256. HARRIS, J.G.E., AWSCHALOM, D.D., MARANOWSKI, K.D., GOSSARD, A.C. Fabrication and characterization of 100-nm-thick GaAs cantilevers. În: *Review of Scientific Instruments* 1996, Vol. 67, p. 3591–3593, doi:10.1063/1.1147250.
257. PALENSKIS, V., MATUKAS, J., VYŠNIAUSKAS, J., PRALGAUSKAITĖ, S., SHTRIKMAN, H., SELIUTA, D., KAŠALYNAS, I., VALUŠIS, G. Analysis of noise characteristics of GaAs tunnel diodes. În: *Fluct. Noise Lett.* 2013, Vol. 12, p. 1350014, doi:10.1142/S0219477513500144.
258. MONAICO, E., MONAICO, E. Nanostructurarea cristalelor de GaAs: studiul comparativ al regimului galvanostatic și potențiosstatic. In: *Proceedings of the Conferința tehnico-științifică a colaboratorilor, doctoranzilor și studenților*; Technical University of Moldova: Chisinau, Moldova, 2015; pp. 175–178. Disponibil: <http://repository.utm.md/handle/5014/696>.
259. ZHANG, C., YUAN, G., BRUCH, A., XIONG, K., TANG, H.X., HAN, J. Toward quantitative electrochemical nanomachining of III-nitrides. În: *J. Electrochem. Soc.* 2018, Vol. 165, p. E513, doi:10.1149/2.1181810jes.
260. FÖLL, H., CARSTENSEN, J., FREY, S. Porous and nanoporous semiconductors and emerging applications. În: *Journal of Nanomaterials* 2006, Vol. 2006, p. e91635, doi:10.1155/JNM/2006/91635.
261. TIGINYANU, I.M., URSAKI, V.V., MONAICO, E., ENACHI, M., SERGENTU, V.V., COLIBABA, G., NEDEOGLO, D.D., COJOCARU, A., FÖLL, H. Quasi-ordered networks of metal nanotubes embedded in semiconductor matrices for photonic applications. În: *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* 2011, Vol. 6, p. 463–472, doi:10.1166/jno.2011.1197.
262. MONAICO, E.V., MONAICO, E.I., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Porous semiconductor compounds with engineered morphology as a platform for various

- applications. *În: Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters* 2023, Vol. 17, No. 11, p. 2300039, doi:10.1002/pssr.202300039.
263. MONAICO, Ed., MONAICO, E.I., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M., NIELSCH, K. Electrochemical deposition by design of metal nanostructures. *În: Surf. Engin. Appl. Electrochem.* 2019, Vol. 55, p. 367–372, doi:10.3103/S1068375519040070.
264. PRUNICI, P., IRMER, G., MONECKE, J., SIRBU, L., TIGINYANU, I. Micro-Raman study of columnar GaAs nanostructures. *În: Physica Status Solidi (a)* 2005, Vol. 202, p. 1562–1566, doi:10.1002/pssa.200461183.
265. ZEGHOUANE, M., GRÉGOIRE, G., CHEREAU, E., AVIT, G., STAUDINGER, P., MOSELUND, K.E., SCHMID, H., COULON, P.-M., SHIELDS, P., ISIK GOKTAS, N., LAPIERRE, R.R., TRASSOUDAIN, A., ANDRÉ, Y., GIL, E. Selective area growth of GaAs nanowires and microplatelet arrays on silicon by hydride vapor-phase epitaxy. *În: Crystal Growth & Design* 2023, Vol. 23, p. 2120–2127, doi:10.1021/acs.cgd.2c01105.
266. MOISE, C.C., MIHAI, G.V., ANICĂI, L., MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., ENĂCHESCU, M., TIGINYANU, I.M. Electrochemical deposition of ferromagnetic Ni nanoparticles in InP nanotemplates fabricated by anodic etching using environmentally friendly electrolyte. *În: Nanomaterials* 2022, Vol. 12, p. 3787, doi:10.3390/nano12213787.
267. CAPIZZI, M., EMILIANI, V., FROVA, A., SARTO, F. Effect of ion-gun hydrogenation on the photoluminescence of degenerate n-type GaAs:Si. *În: Phys. Rev. B* 1993, Vol. 47, p. 4301–4306, doi:10.1103/PhysRevB.47.4301.
268. SAUNCY, T., PALSULE, C.P., HOLTZ, M., GANGOPADHYAY, S., MASSIE, S. Lifetime studies of self-activated photoluminescence in heavily silicon-doped GaAs. *În: Phys. Rev. B* 1996, Vol. 53, p. 1900–1906, doi:10.1103/PhysRevB.53.1900.
269. YU, P.W., FISCHER, D.W., SIZELOVE, J.R. Photoluminescence of GaAs-related 1.32 eV emission in bulk GaAs. *În: Semicond. Sci. Technol.* 1992, Vol. 7, p. 556, doi:10.1088/0268-1242/7/4/020.
270. DEEPAK, LAKSHMINARAYANA, N. A Detailed model for defect concentration and dopant activation in GaAs. *În: Bull Mater Sci* 2001, Vol. 24, p. 225–229, doi:10.1007/BF02710106.
271. CRAWFORD, S.C., ERMEZ, S., HABERFEHLNER, G., JONES, E.J., GRADEČAK, S. Impact of nucleation conditions on diameter modulation of GaAs nanowires. *În: Nanotechnology* 2015, Vol. 26, p. 225604, doi:10.1088/0957-4484/26/22/225604.

272. MONAICO, E.V., MORARI, V., KUTUZAU, M., URSAKI, V.V., NIELSCH, K., TIGINYANU, I.M. Magnetic properties of GaAs/NiFe coaxial core-shell structures. În: *Materials* 2022, Vol. 15, p. 6262, doi:10.3390/ma15186262.
273. MONAICO, E.V., MORARI, V., URSAKI, V.V., NIELSCH, K., TIGINYANU, I.M. Core-shell GaAs-Fe Nanowire arrays: fabrication using electrochemical etching and deposition and study of their magnetic properties. În: *Nanomaterials* 2022, Vol. 12, p. 1506, doi:10.3390/nano12091506.
274. URSAKI, V.V., LEHMANN, S., ZALAMAI, V.V., MORARI, V., NIELSCH, K., TIGINYANU, I.M., MONAICO, E.V. Core-shell structures prepared by atomic layer deposition on GaAs nanowires. În: *Crystals* 2022, Vol. 12, p. 1145, doi:10.3390/cryst12081145.
275. MONAICO, E.I. Fabrication of diameter modulated gallium arsenide nanowires via anodization. In: *Proceedings of the Материалы и структуры современной электроники : материалы X Междунар. науч. конф.*, Минск, 12–14 окт. 2022 г. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: В. Б. Оджаяев (гл. ред.) [и др.]. – Минск : БГУ, 2022; Минск : БГУ, 2022. Disponibil: <https://elib.bsu.by/handle/123456789/292850>.
276. DENG, W., PENG, X., ZOU, J., WANG, W., LIU, Y., ZHANG, T., ZHANG, Y., ZHANG, D. Comparison of Photoemission characteristics between square and circular wire array GaAs photocathodes. În: *Appl. Opt., AO* 2017, Vol. 56, p. 8991–8995, doi:10.1364/AO.56.008991.
277. KÜPERS, H., LEWIS, R.B., TAHRAOUI, A., MATALLA, M., KRÜGER, O., BASTIMAN, F., RIECHERT, H., GEELHAAR, L. Diameter evolution of selective area grown Ga-assisted GaAs nanowires. În: *Nano Res.* 2018, Vol. 11, p. 2885–2893, doi:10.1007/s12274-018-1984-1.
278. VUKAJLOVIC-PLESTINA, J., KIM, W., DUBROVSKI, V.G., TÛTÛNCÛOĞLU, G., LAGIER, M., POTTS, H., FRIEDL, M., FONTCUBERTA I MORRAL, A. Engineering the size distributions of ordered GaAs nanowires on silicon. În: *Nano Lett.* 2017, Vol. 17, p. 4101–4108, doi:10.1021/acs.nanolett.7b00842.
279. MONAICO, E.V., URSACHI, V., MONAICO, E.I., TIGHINEANU, I. *Procedeu de obținere a detectorului de radiație infraroșie în baza nanofirului de GaAs*. Brevet de invenție 4867. Universitatea Tehnică a Moldovei. Nr. depozit a2020 0054. Data depozit 09.06.2020. In: *BOPI.* 2023, nr. 8, pp. 53-54. Disponibil: https://agepi.gov.md/sites/default/files/bopi/BOPI_08_2023.pdf

280. GUO, Y., JIN, D., ZHANG, W., LI, P., WANG, L., CHEN, R. Nonalloyed Cr/Au-based ohmic contacts to n-GaAs of VCSELs. In: *Proceedings of the 2018 IEEE International Conference on Electron Devices and Solid State Circuits (EDSSC)*; June 2018; pp. 1–2. doi:10.1109/EDSSC.2018.8487102.
281. SIRKELI, V.P., YILMAZOGLU, O., HAJO, A.S., NEDEOGLO, N.D., NEDEOGLO, D.D., PREU, S., KÜPPERS, F., HARTNAGEL, H.L. Enhanced responsivity of ZnSe-based metal–semiconductor–metal near-ultraviolet photodetector via impact ionization. In: *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters* 2018, Vol. 12, p. 1700418, doi:10.1002/pssr.201700418.
282. RICHARDS, P.L. Bolometers for infrared and millimeter waves. In: *Journal of Applied Physics* 1994, Vol. 76, p. 1–24, doi:10.1063/1.357128.
283. LUO, Y., YAN, X., ZHANG, J., LI, B., WU, Y., LU, Q., JIN, C., ZHANG, X., REN, X. A graphene/single GaAs nanowire schottky junction photovoltaic device. In: *Nanoscale* 2018, Vol. 10, p. 9212–9217, doi:10.1039/C8NR00158H.
284. LI, Z., YUAN, X., FU, L., PENG, K., WANG, F., FU, X., CAROFF, P., WHITE, T.P., TAN, H.H., JAGADISH, C. Room temperature GaAsSb single nanowire infrared photodetectors. In: *Nanotechnology* 2015, Vol. 26, p. 445202, doi:10.1088/0957-4484/26/44/445202.
285. NÚÑEZ, C.G., BRAÑA, A.F., LÓPEZ, N., PAU, J.L., GARCÍA, B.J. Single GaAs nanowire based photodetector fabricated by dielectrophoresis. In: *Nanotechnology* 2020, Vol. 31, p. 225604, doi:10.1088/1361-6528/ab76ee.
286. CHEN, X., WANG, D., WANG, T., YANG, Z., ZOU, X., WANG, P., LUO, W., LI, Q., LIAO, L., HU, W., WEI, Z. Enhanced photoresponsivity of a GaAs nanowire metal–semiconductor–metal photodetector by adjusting the fermi level. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, Vol. 11, p. 33188–33193, doi:10.1021/acsami.9b07891.
287. LIN, F., CUI, J., ZHANG, Z., WEI, Z., HOU, X., MENG, B., LIU, Y., TANG, J., LI, K., LIAO, L., HAO, Q. GaAs nanowire photodetectors based on Au nanoparticles modification. In: *Materials* 2023, Vol. 16, p. 1735, doi:10.3390/ma16041735.
288. MONAICO, E.V., MONAICO, E.I., URSACHI, V., TIGHINEANU, I. *Procedeu de Obținere a Nanofirelor de de Arsaniură de Galiiu*. Brevet de invenție 4840. Universitatea Tehnică a Moldovei. Nr. depozit a2020 0053. Data depozit 09.06.2020. In: BOPI. 2023, nr. 1, pp. 45. Disponibil:https://agepi.gov.md/sites/default/files/bopi/BOPI_01_2023.pdf
289. CHEN, X., XIA, N., YANG, Z., GONG, F., WEI, Z., WANG, D., TANG, J., FANG, X., FANG, D., LIAO, L. Analysis of the influence and mechanism of sulfur passivation on the

- dark current of a single GaAs nanowire photodetector. În: *Nanotechnology* 2018, Vol. 29, p. 095201, doi:10.1088/1361-6528/aaa4d6.
290. MONAICO, E.I., MONAICO, E.V., URSACHI, V., TIGHINEANU, I. *Procedeu de obținere a nanofirelor semiconductoare cu bandă interzisă largă pe un suport semiconductor cu bandă interzisă îngustă*. Universitatea Tehnică a Moldovei. Nr. depozit a2021 0054. Data depozit 06.08.2021. Brevet de invenție acordat Hot. AGEPI nr. 10301 din 31.06.2023.
291. STURM, R. Analysis of magmatic crystal destruction by backscattered electron imaging. În: *Microscopy Today* 2022, Vol. 30, p. 21–23, doi:10.1017/S1551929522001092.
292. WILSON J. Thermal conductivity of III-V semiconductors. *Electronics Cooling* 2006. [citat 27.02.2023] Disponibil: <https://www.electronics-cooling.com/2006/02/thermal-conductivity-of-iii-v-semiconductors>.
293. GUO, Z., VERMA, A., WU, X., SUN, F., HICKMAN, A., MASUI, T., KURAMATA, A., HIGASHIWAKI, M., JENA, D., LUO, T. Anisotropic thermal conductivity in single crystal β -gallium oxide. În: *Appl. Phys. Lett.* 2015, Vol. 106, p. 111909, doi:10.1063/1.4916078.
294. BÉRARDAN, D., GUILMEAU, E., MAIGNAN, A., RAVEAU, B. $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ge}$, a promising n-type thermoelectric oxide composite. În: *Solid State Communications* 2008, Vol. 146, p. 97–101, doi:10.1016/j.ssc.2007.12.033.
295. MONAICO, E.I., MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Controlled electroplating of noble metals on III-V Semiconductor nanotemplates fabricated by anodic etching of bulk substrates. În: *Coatings* 2022, Vol. 12, p. 1521, doi:10.3390/coatings12101521.
296. FÖLL, H., CARSTENSEN, J., LANGA, S., CHRISTOPHERSEN, M., TIGINYANU, I.M. Porous III–V compound semiconductors: formation, properties, and comparison to silicon. În: *Physica Status Solidi (a)* 2003, Vol. 197, p. 61–70, doi:10.1002/pssa.200306469.
297. IRMER, G., MONAICO, E., TIGINYANU, I.M., GÄRTNER, G., URSAKI, V.V., KOLIBABA, G.V., NEDEOGLO, D.D. Fröhlich vibrational modes in porous ZnSe studied by Raman scattering and fourier transform infrared reflectance. În: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009, Vol. 42, p. 045405, doi:10.1088/0022-3727/42/4/045405.
298. MONAICO, E.V., TIGINYANU, I.M., URSAKI, V.V., NIELSCH, K., BALAN, D., PRODANA, M., ENACHESCU, M. Gold electroplating as a tool for assessing the conductivity of InP nanostructures fabricated by anodic etching of crystalline substrates. În: *J. Electrochem. Soc.* 2017, Vol. 164, p. D179, doi:10.1149/2.1071704jes.

299. TIGINYANU, I., MONAICO, E., NIELSCH, K. Self-assembled monolayer of Au nanodots deposited on porous semiconductor structures. *În: ECS Electrochem. Lett.* 2015, Vol. 4, p. D8, doi:10.1149/2.0041504eel.
300. TIGINYANU, I., MONAICO, E., URSAKI, V. Two-dimensional metallo-semiconductor networks for electronic and photonic applications. *În: ECS Trans.* 2012, Vol. 41, p. 67, doi:10.1149/1.4718392.
301. TIGINYANU, I., MONAICO, E., SERGENTU, V., TIRON, A., URSAKI, V. Metallized porous GaP templates for electronic and photonic applications. *În: ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2015, Vol. 4, p. P57, doi:10.1149/2.0011503jss.
302. VESELAGO, V.G. The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of ϵ and μ . *În: Sov. Phys. Usp.* 1968, Vol. 10, p. 509, doi:10.1070/PU1968v010n04ABEH003699.
303. PENDRY, J.B. Negative refraction makes a perfect lens. *În: Phys. Rev. Lett.* 2000, Vol. 85, p. 3966–3969, doi:10.1103/PhysRevLett.85.3966.
304. FOCA, E., FÖLL, H., DASCHNER, F., SERGENTU, V.V., CARSTENSEN, J., FREY, S., KNÖCHEL, R., TIGINYANU, I.M. Efficient focusing with a concave lens based on a photonic crystal with an unusual effective index of refraction. *În: Physica Status Solidi (a)* 2005, Vol. 202, p. R35–R37, doi:10.1002/pssa.200510003.
305. FOCA, E., SERGENTU, V.V., DASCHNER, F., TIGINYANU, I.M., URSAKI, V.V., KNÖCHEL, R., FÖLL, H. Superlensing with plane plates consisting of dielectric cylinders in glass envelopes. *În: Physica Status Solidi (a)* 2009, Vol. 206, p. 140–146, doi:10.1002/pssa.200824209.
306. SERGENTU, V.V., FOCA, E., LANGA, S., CARSTENSEN, J., FÖLL, H., TIGINYANU, I.M. Focusing effect of photonic crystal concave lenses made from porous dielectrics. *În: Physica Status Solidi (a)* 2004, Vol. 201, p. R31–R33, doi:10.1002/pssa.200409035.
307. SERGENTU, V.V., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M., FOCA, E., FÖLL, H., BOYD, R.W. Focusing slabs made of negative index materials based on inhomogeneous dielectric rods. *În: physica status solidi (a)* 2006, Vol. 203, p. R48–R50, doi:10.1002/pssa.200622120.
308. SERGENTU, V.V., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M., FOCA, F., FÖLL, H., BOYD, R.W. Design of negative-refractive-index materials on the basis of rods with a gradient of the dielectric constant. *În: Appl. Phys. Lett.* 2007, Vol. 91, p. 081103, doi:10.1063/1.2770964.
309. VANBÉSIEN, O., CENTENO, E. Flat Lenses. In John Wiley & Sons, Ltd, *Dispersion Engineering for Integrated Nanophotonics*; 2014; pp. 37–62 ISBN 978-1-118-64939-8.

310. FAN, Q., HUO, P., WANG, D., LIANG, Y., YAN, F., XU, T. Visible light focusing flat lenses based on hybrid dielectric-metal metasurface reflector-arrays. *În: Sci Rep* 2017, Vol. 7, p. 45044, doi:10.1038/srep45044.
311. SERGENTU, V.V., TIGINYANU, I.M., URSAKI, V.V., ENACHI, M., ALBU, S.P., SCHMUKI, P. Prediction of negative index material lenses based on metallo-dielectric nanotubes. *În: Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters* 2008, Vol. 2, p. 242–244, doi:10.1002/pssr.200802130.
312. DVORAK, F., ZAZPE, R., KRBAL, M., SOPHA, H., PRIKRYL, J., NG, S., HRMADKO, L., BURES, F., MACAK, J.M. One-dimensional anodic TiO₂ nanotubes coated by atomic layer deposition: towards advanced applications. *În: Applied Materials Today* 2019, Vol. 14, p. 1–20, doi:10.1016/j.apmt.2018.11.005.
313. TIGINYANU, I.M., URSAKI, V.V., MONAICO, E., ENACHI, M., SERGENTU, V.V., COLIBABA, G., NEDEOGLO, D.D., COJOCARU, A., FÖLL, H. Quasi-ordered networks of metal nanotubes embedded in semiconductor matrices for photonic applications. *În: Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* 2011, Vol. 6, p. 463–472, doi:10.1166/jno.2011.1197.
314. VAZQUEZ-MENA, O., SANNOMIYA, T., VILLANUEVA, L.G., VOROS, J., BRUGGER, J. Metallic nanodot arrays by stencil lithography for plasmonic biosensing applications. *În: ACS Nano* 2011, Vol. 5, p. 844–853, doi:10.1021/nn1019253.
315. VAZQUEZ-MENA, O., GROSS, L., XIE, S., VILLANUEVA, L.G., BRUGGER, J. Resistless nanofabrication by stencil lithography: a review. *În: Microelectronic Engineering* 2015, Vol. 132, p. 236–254, doi:10.1016/j.mee.2014.08.003.
316. TOBING, L.Y.M., TIAHJANA, L., ZHANG, D.H. Direct patterning of high density sub-15 nm gold dot arrays using ultrahigh contrast electron beam lithography process on positive tone resist. *În: Nanotechnology* 2013, Vol. 24, p. 075303, doi:10.1088/0957-4484/24/7/075303.
317. WANG, C., XIA, Q., LI, W.-D., FU, Z., MORTON, K.J., CHOU, S.Y. Fabrication of a 60-nm-diameter perfectly round metal-dot array over a large area on a plastic substrate using nanoimprint lithography and self-perfection by liquefaction. *În: Small* 2010, Vol. 6, p. 1242–1247, doi:10.1002/smll.201000104.
318. KLEIN, M.J.K., GUILLAUMÉE, M., WENGER, B., DUNBAR, L.A., BRUGGER, J., HEINZELMANN, H., PUGIN, R. Inexpensive and fast wafer-scale fabrication of nanohole arrays in thin gold films for plasmonics. *În: Nanotechnology* 2010, Vol. 21, p. 205301, doi:10.1088/0957-4484/21/20/205301.

319. MONAICO, E.V., MONAICO, E.I., URSAKI, V., TIGHINYANU, I. Fabrication of porous nanostructures by design. In: *Proceedings of the 9th International Conference on Microelectronics and Computer Science*; Chisinau, Republic of Moldova, October 19 2017; Vol. 1, pp. 45–48. ISBN 978-9975-4264-8-0.
320. MONAICO, E. Fabricarea nanostructurilor poroase pe bază de design. În: *Fizica și tehnologiile moderne* 2017, Vol. 15, p. 24–33.
321. MONAICO, E., URSACHI, V., TIGHINEANU, I. Frontierele electrochimiei și aplicații în nanotehnologii. În: *Fizica și Tehnologiile Moderne* 2020, Vol. 18, p. 8–18. Disponibil: https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/119416.
322. SATO, T., KANESHIRO, C., HASEGAWA, H. Formation of size- and position-controlled nanometer size Pt dots on GaAs and InP substrates by pulsed electrochemical deposition. În: *Jpn. J. Appl. Phys.* 1999, Vol. 38, p. 2448, doi:10.1143/JJAP.38.2448.
323. HÖLZL, J., SCHULTE, F.K. Work function of metals. In Hölzl, J., Schulte, F.K., Wagner, H., Eds.; *Solid Surface Physics*; Springer Tracts in Modern Physics; Springer: Berlin, Heidelberg, 1979; pp. 1–150 ISBN 978-3-540-35253-2.
324. HASEGAWA, H., SATO, T. Electrochemical processes for formation, processing and gate control of III–V semiconductor nanostructures. În: *Electrochimica Acta* 2005, Vol. 50, p. 3015–3027, doi:10.1016/j.electacta.2004.11.066.
325. MONAICO, E.V., MONAICO, E.I., URSACHI, V., TIGHINYANU, I. *Procedeu de Obținere a Nanomembranei Perforate de Au*. Brevet de invenție 4830. Universitatea Tehnică a Moldovei. Nr. depozit a2020 0052. Data depozit 09.06.2020. In: BOPI. 2022, nr. 11, pp. 52. https://agepi.gov.md/sites/default/files/bopi/BOPI_11_2022

**Celula electrochimică pentru nanostructurarea electrochimică a cristalelor
semiconductoare elaborată și confecționată cu indicarea dimensiunilor.**

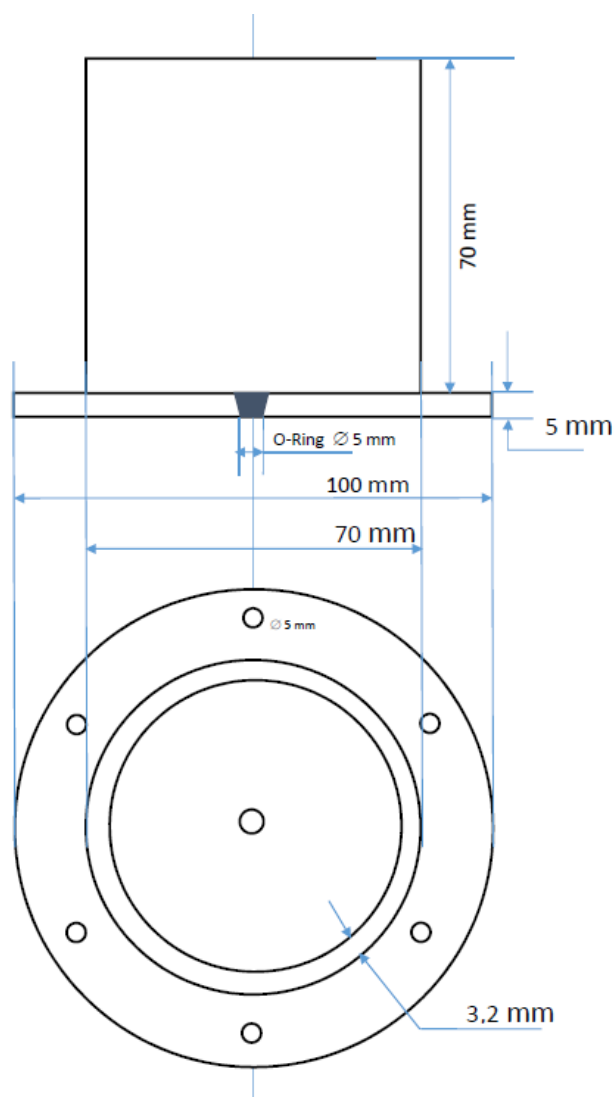
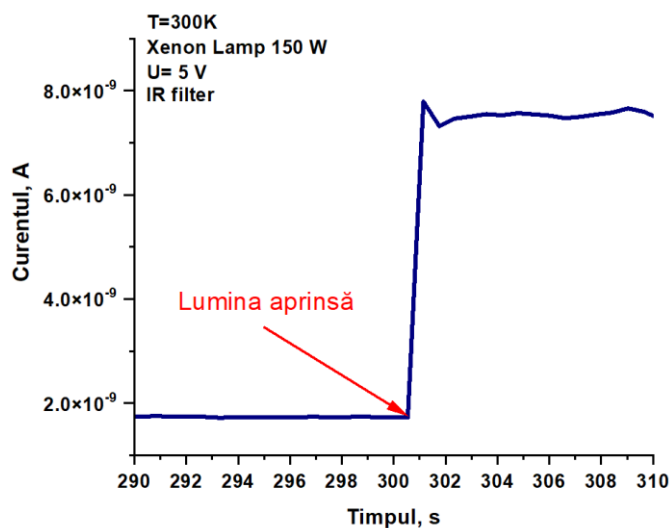
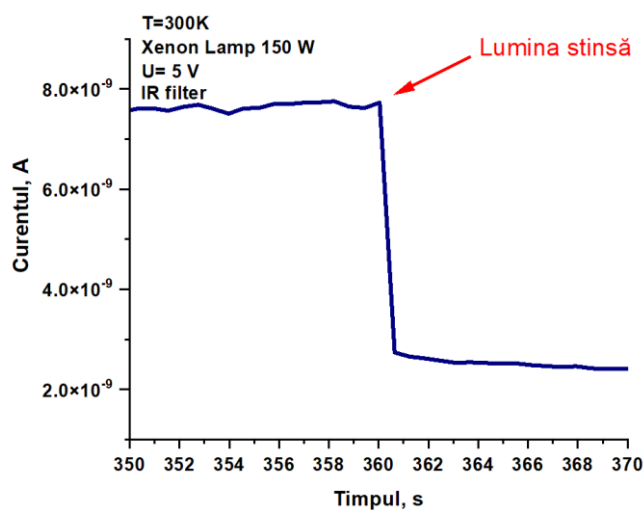


Fig. A1.

Fotorăspunsul în funcție de timp la scară mărită măsurat la includerea și
stingerea iluminării



(a)



(b)

Fig. A2. Reprezentarea graficului din Figura 3.15 la scară mai mărită a regiunii de tranziție a curentului la conectarea iluminării (a) și deconectarea iluminării (b)

Brevete de invenție




 MD 4830 C1 2023.06.30

REPUBLICA MOLDOVA

 (19) Agenția de Stat pentru Proprietatea Intelectuală
 (11) **4830** (13) **C1**
 (51) Int.Cl.: *B82Y 40/00* (2011.01)
B32B 15/01 (2011.01)
H01L 21/3063 (2011.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2020 0052 (22) Data depozit: 2020.06.09 (41) Data publicării cererii: 2021.12.31, BOPI nr. 12/2021	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2022.11.30, BOPI nr. 11/2022
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: MONAICO Eduard, MD; MONAICO Elena, MD; URSACHI Veaceslav, MD; TIGHINEANU Ion, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD	

(54) **Procedeu de obținere a nanomembranei perforate de Au**

(57) **Rezumat:**

1 Invenția se referă la tehnologia de producere a materialelor nanostructurate, în special la procedee de obținere a nanomembranei perforate de Au.
 2 Procedul, conform invenției, include depunerea electrochimică în regim de impuls pe un substrat de n-GaAs a unui film de Au, la temperatura camerei, timp de 2 min și anodizarea, la temperatura camerei, cu aplicarea tensiunii de 4 V, cu detașarea ulterioară a filmului de Au, și obținerea nanomembranei perforate de Au.
 Revendicări: 1
 Figuri: 3

Fig. A3.1 Brevet de invenție 4830




 MD 4840 B1 2023.01.31

REPUBLICA MOLDOVA

 (19) Agenția de Stat pentru Proprietatea Intelectuală
 (11) **4840** (13) **B1**
 (51) Int.Cl.: *B82B 3/00* (2011.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
H01L 21/3063 (2011.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

În termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: a 2020 0053 (22) Data depozit: 2020.06.09 (41) Data publicării cererii: 2021.12.31, BOPI nr. 12/2021	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2023.01.31, BOPI nr. 1/2023
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: MONAICO Eduard, MD; MONAICO Elena, MD; URSACHI Veaceslav, MD; TIGHINEANU Ion, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD	

(54) **Procedeu de obținere a nanofirelor de arsenură de galiu**

(57) **Rezumat:**

1 Invenția se referă la tehnologia de producere a materialelor nanostructurate, în particular la procedee de obținere a nanosucturilor prin tratare electrochimică.
 2 Plachetei pe un O-inel într-o celulă de Teflon și anodizarea acestuia într-un electrolit ce conține soluție de $1M\ HNO_3$, la temperatura camerei timp de 20 min, în regim potențiostatic cu aplicarea tensiunii de 3.0...4.5 V.
 Procedul, conform invenției, include executarea unui contact electric din pastă de argint pe o plachetă de n-GaAs cu orientarea cristalografică (111)B, instalarea
 Revendicări: 1
 Figuri: 2

Fig. A3.2 Brevet de invenție 4840

nr. **10272**
din **2023.06.09**

HOTĂRÂRE

nr. 10272 din 2023.06.09

În urma examinării dosarului cererii de brevet de invenție:
(21) nr. depozit: a 2020 0054
(22) data depozit: 2020.06.09
(54) titlu: **Procedeu de obținere a fotodetectorului de radiație infraroșie în baza nanofirului de GaAs**

și în temeiul art. 51(7) din Legea nr. 50/2008 privind protecția invențiilor, Direcția Brevete, Secția Examinare

HOTĂRĂȘTE

Acordarea brevetului de invenție conținând următoarele date:

- (13) B1
(51) **Int.Cl:** *B82B 1/00* (2011.01) *H01L 21/3063* (2006.01)
B82B 3/00 (2011.01) *H01L 31/08* (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01) *H01L 31/09* (2006.01)
- (21) a 2020 0054
(22) 2020.06.09
(71) UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD
(72) MONAICO Eduard, MD; URSACHI Veaceslav, MD; MONAICO Elena, MD; TIGHINEANU Ion, MD
(73) UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD
(54) **Procedeu de obținere a fotodetectorului de radiație infraroșie în baza nanofirului de GaAs**
(57) **Rezumat:** Invenția se referă la optoelectronică, și anume la un procedeu de obținere a fotodetectorului de radiație infraroșie în baza nanofirului de GaAs.
Procedeu, conform invenției, constă în fabricarea nanofirelor de GaAs prin metoda de anodizare a unei plachete de n-GaAs dopate cu Si, cu concentrația electronilor de $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ într-un electrolit de 1M HNO_3 , timp de 20 minute, cu aplicarea tensiunii de 3V, după care placheta de GaAs cu nanofirele fabricate se supune tratării timp de 15 secunde într-o baie de ultrasunet cu etanol, ulterior câteva picături din suspensia de etanol cu nanofirele de GaAs se depon pe un suport de sticlă, care continue cu evaporarea prin uscare a etanolului. În continuare pe un nanofir de GaAs selectat pe suportul de sticlă prin metoda acoperirii prin centrifugare se depon un strat dublu de fotorezist, după care pe suport prin metoda litografiei cu fascicul laser se înscrie un desen cu structuri pentru contactele metalice. După dezvoltarea

Str. Andrei Doga nr. 24/1, MD 2024, Chișinău, Republica Moldova
Tel: (+373-22) 188-646, (+373-22) 188-513
www.agepi.gov.md, e-mail: office@agepi.gov.md

24/1 Andrei Doga str., MD 2024, Chișinău, Republic of Moldova
Tel: (+373-22) 188-646, (+373-22) 188-513
www.agepi.gov.md, e-mail: office@agepi.gov.md

Fig. A3.3 Hotărârea AGEPI Nr. 10272 din 09.06.2023 de acordare a brevetului de invenție 4867 „Procedeu de obținere a fotodetectorului de radiație infraroșie în baza nanofirului de GaAs”

nr. **10301**
din **2023.07.31**

HOTĂRÂRE

nr. 10301 din 2023.07.31

În urma examinării dosarului cererii de brevet de invenție:
(21) nr. depozit: a 2021 0054
(22) data depozit: 2021.08.06
(54) titlu: **Procedeu de obținere a nanofirelor semiconductoare cu bandă interzisă largă pe un suport semiconductor cu bandă interzisă îngustă**
și în temeiul art. 51(7) din Legea nr. 50/2008 privind protecția invențiilor, Direcția Brevete, Secția Examinare

HOTĂRĂȘTE

Acordarea brevetului de invenție conținând următoarele date:

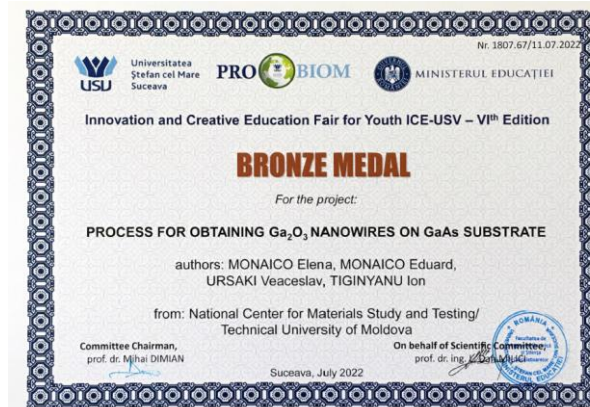
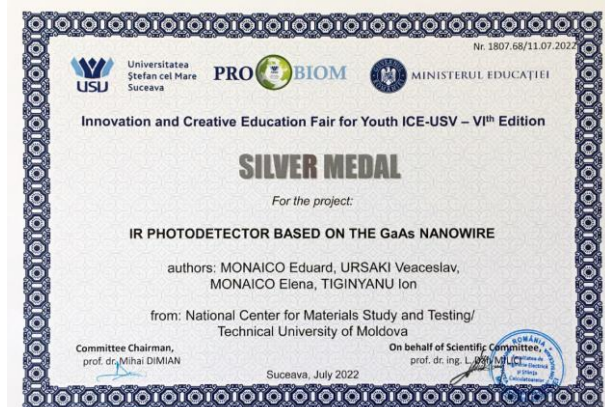
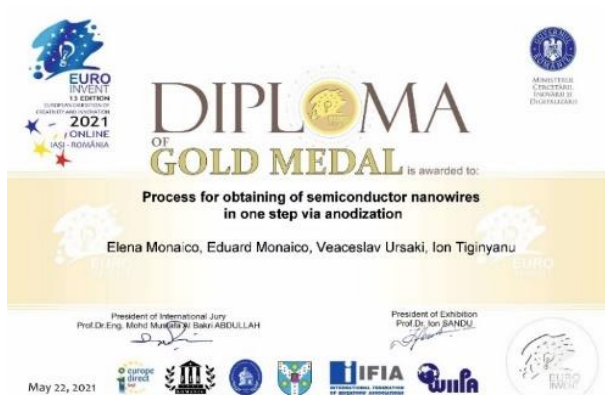
- (13) B1
(51) **Int.Cl:** *B82B 1/00* (2011.01) *B82Y 40/00* (2011.01)
B82B 3/00 (2011.01) *H01L 21/3063* (2011.01)
B82Y 30/00 (2011.01) *H01L 21/477* (2011.01)
- (21) a 2021 0054
(22) 2021.08.06
(71)(73) UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD
(72) MONAICO Elena, MD; MONAICO Eduard, MD; URSACHI Veaceslav, MD; TIGHINEANU Ion, MD
(54) **Procedeu de obținere a nanofirelor semiconductoare cu bandă interzisă largă pe un suport semiconductor cu bandă interzisă îngustă**
(57) **Rezumat:** Invenția se referă la tehnologia de producere a materialelor nanostructurate, în special la procedee de obținere a nanostructurilor prin tratament electrochimic, care pot fi folosite în microelectronică, optoelectronică și nanoelectronică.
Procedeu, conform invenției, constă în fabricarea nanofirelor de GaAs sau InP prin metoda anodizării suportului semiconductor de n-GaAs sau n-InP în electrolit, după care suportul cu nanofirele fabricate se supune tratamentului termic la temperatura de 900°C, timp de 60 min, în atmosferă inertă de flux de Ar cu un conținut de oxigen de 3%, până la obținerea pe suportul de GaAs sau InP a nanofirelor de Ga₂O₃ sau In₂O₃, corespunzător.
Revențicări: 1
Figuri: 5
- (54) **Способ получения широкозонных полупроводниковых нанопищей на**

Str. Andrei Doga nr. 24/1, MD 2024, Chișinău, Republica Moldova
Tel: (+373-22) 188-646, (+373-22) 188-513
www.agepi.gov.md, e-mail: office@agepi.gov.md

24/1 Andrei Doga str., MD 2024, Chișinău, Republic of Moldova
Tel: (+373-22) 188-646, (+373-22) 188-513
www.agepi.gov.md, e-mail: office@agepi.gov.md

Fig. A3.4 Hotărârea AGEPI Nr. 10301 din 31.07.2023 de acordare a brevetului de invenție 4868 „Procedeu de obținere a nanofirelor semiconductoare cu bandă interzisă largă pe un suport semiconductor cu bandă interzisă îngustă”

Diplome de apreciere a rezultatelor obtinute la expozitii internaționale de inventică



Lista lucrărilor științifice publicate la tema tezei

1. Articole în reviste științifice

1.1. în reviste din bazele de date Web of Science și SCOPUS

1. MONAICO, E.V., MONAICO, E.I., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Porous semiconductor compounds with engineered morphology as a platform for various applications. În: *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters (RRL)*, 2023, 2300039. ISSN: 1862-6270. DOI:10.1002/pssr.202300039 (FI: 3.277)
2. MONAICO, E.I., MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Controlled electroplating of noble metals on III-V semiconductor nanotemplates fabricated by anodic etching of bulk substrates. În: *Coatings*, 2022, 12, 1521, ISSN: 2079-6412. DOI:10.3390/coatings12101521 (FI: 3.236)
3. MONAICO, E.I., MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Evolution of pore growth in GaAs in transitory anodization regime from one applied voltage to another one. În: *Journal of Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2021, 57, p. 165–172, ISSN: 1934-8002. DOI:10.3103/S106837552102006X
4. MONAICO, E.I., MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., HONNALI, S.S., POSTOLACHE, V., LEISTNER, K., NIELSCH, K., TIGINYANU, I.M. Electrochemical nanostructuring of (111) oriented GaAs crystals: from porous structures to nanowires. În: *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2020, 11, p. 966-975. ISSN: 2190-4286. DOI:10.3762/bjnano.11.81 (FI 3.65)
5. MONAICO, E.V., MONAICO, E.I., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Free-standing large-area nanoporous gold membranes fabricated by hopping electrodeposition. În: *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2020, 9, 064010. ISSN: 2162-8777. DOI:10.1149/2162-8777/aba6a2 (FI 2.070)
6. MONAICO, Ed., MONAICO, E.I., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M., NIELSCH, K. Electrochemical deposition by design of metal nanostructures. În: *Journal of Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2019, Vol. 55, No. 4, p. 367 – 372. ISSN: 1934-8002. DOI:10.3103/S1068375519040070
7. TIGINYANU, I., MONAICO, E.I., MONAICO, Ed. Ordered arrays of metal nanotubes in semiconductor envelope. În: *Electrochemistry Communications*, 2008, Vol. 10, No. 5, p. 731-734. ISSN: 1388-2481. DOI:10.1016/j.elecom.2008.02.029 (IF 5.443)

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

8. MONAICO, E.I., TRIFAN, C., MONAICO, Ed., TIGINYANU, I. Elaboration of the platform for flexoelectric investigation of GaN microtubes. În: *Journal of Engineering Science*, 2020, Vol. 26, no. 4, p. 45 – 54. <https://doi.org/10.5281/zenodo.4288263>. Categoria B+

2. Articole în culegeri științifice

2.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)

9. **MONAICO, E.I.** Fabrication of diameter modulated gallium arsenide nanowires via anodization. În: *International Scientific Conference "Materials and Structures of Modern Electronics" MSME-2022*, 12 — 14 October 2022, Minsk, Belarus. p. 321-324 ISBN 978-985-881-440-3. Disponibil: <https://elib.bsu.by/handle/123456789/292850>.

2.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)

10. MONAICO, Ed., MORARI, V., URSKI, V.V., **MONAICO, E.I.**, TIGINYANU, I.M., NIELSCH, K. GaAs nanowires obtained via electrochemical etching of bulk substrates. În: *9th International Conference Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP 2018)*, Chisinau, Republic of Moldova, p. 208, September 25-28, 2018. Disponibil: <http://repository.utm.md/handle/5014/9289> sau https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/71754.
11. MONAICO, Ed., **MONAICO, E.I.**, URSKI, V., TIGINYANU, Ion. Fabrication of Porous Nanostructures by Design. În: *9th International Conference on Microelectronics and Computer Science*, Chisinau, Republic of Moldova, p. 45- 48, October 19-21, 2017. ISBN 978-9975-4264-8-0.

2.3. în lucrările conferințelor științifice naționale

12. **MONAICO, EL.**, MONAICO, Ed. Nanostructurarea cristalelor de GaAs: studiul comparativ al regimului galvanostatic și potențiosstatic. În: *Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților UTM*, Vol. 1, p. 175-178, 27 noiembrie 2015. ISBN 978-9975-45-441-4. Disponibil: <http://repository.utm.md/handle/5014/696>.
13. **MONAICO, EL.**, MONAICO, Ed. Structuri nanocompozite metal-ZnSe pentru aplicații electronice și fotonice. În: *Conferința științifică a colaboratorilor, doctoranzilor și Studenților UTM*, Vol. 1, pp. 138-141, 17-19 November 2010. ISBN 978-9975-45-441-4. Disponibil: <http://repository.utm.md/handle/5014/3685>.

3. Teze în culegeri științifice

3.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)

14. **MONAICO, E.I.** Diameter modulated GaAs nanowire arrays via crossing crystallographic pores. In: Abstract Book Posters Session Papers of *The 7th International Colloquium "Physics of Materials" (PM-7)*, 10 — 11 November 2022, Bucharest, Romania. Disponibil: http://www.physics.pub.ro/Site_Conferinta_PM-7/POSTER_SESSION_PAPERS.pdf P.4. Prezentare – poster.

3.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)

15. MONAICO, Ed., **MONAICO, EL.**, TIGINYANU, I. Pulsed electrochemical deposition of Pt and Bi₂Te₃ in porous InP: a comparative study. *The 5-th International Conference "Telecommunications, Electronics and Informatics"*, Chișinău, Republic of Moldova, May 20-23, 2015, p. 90-91. Disponibil: <http://repository.utm.md/handle/5014/3532> https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/62241

4. Brevete de invenții și alte obiecte de proprietate intelectuală, materiale la saloanele de invenții

16. **MONAICO, Elena**, MONAICO, Eduard, URSACHI, Veaceslav, TIGHINEANU, Ion. *Procedeu de obținere a nanofirelor semiconductoare cu bandă interzisă largă pe suport semiconductor cu bandă interzisă îngustă*. Brevet de invenție 4868. Universitatea Tehnică a Moldovei. Nr. depozit a2021 0054. Data depozit 06.08.2021. In: BOPI. 2023, nr. 9, pp. 38. https://agepi.gov.md/sites/default/files/bopi/BOPI_09_2023.pdf.
17. MONAICO Eduard, **MONAICO Elena**, URSACHI Veaceslav, TIGHINEANU Ion. *Procedeu de obținere a nanofirelor de arseniură de galiu*. Brevet de invenție 4840. Universitatea Tehnică a Moldovei. Nr. depozit a2020 0053. Data depozit 09.06.2020. In: BOPI. 2023, nr. 1, pp. 45. https://agepi.gov.md/sites/default/files/bopi/BOPI_01_2023.pdf
18. MONAICO Eduard, URSACHI Veaceslav, **MONAICO Elena**, TIGHINEANU Ion. *Procedeu de obținere a detectorului de radiație infraroșie în baza nanofirului de GaAs*. Brevet de invenție 4867. Universitatea Tehnică a Moldovei. Nr. depozit a2020 0054. Data depozit 09.06.2020. In: BOPI. 2023, nr. 8, pp. 53-54. https://agepi.gov.md/sites/default/files/bopi/BOPI_08_2023.pdf
19. MONAICO Eduard, **MONAICO Elena**, URSACHI Veaceslav, TIGHINEANU Ion. *Procedeu de obținere a nanomembranei perforate de Au*. Brevet de invenție 4830. Universitatea Tehnică a Moldovei. Nr. depozit a2020 0052. Data depozit 09.06.2020. In: BOPI. 2022, nr. 11, pp. 52. https://agepi.gov.md/sites/default/files/bopi/BOPI_11_2022

Participare la saloanele de invenții


1. **MONAICO, E.I.**, MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Process for obtaining heterostructures with wide-bandgap nanowires on narrow-bandgap semiconductor substrate. In: *The 26th International Exhibition of Inventions "INVENTICA 2022"*, 23-24 June 2022, Iași, România. **Diplomă și Medalie de aur**.
2. **MONAICO, E.I.**, MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Process for wide bandgap semiconductor nanowires obtaining on narrow bandgap semiconductor substrate. In: *Proceedings of the 14th Edition of European Exhibition of Creativity and Innovation*, Romania. pp. 149-150, 2022. **Diplomă și Medalie de bronz**. EUROINVENT 2022, Iasi, Romania, 26-28 May 2022. Disponibil: <http://cris.utm.md/handle/5014/1351>
3. **MONAICO, E.I.**, MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Process for obtaining Ga₂O₃ nanowires on GaAs substrate. In: *The VIth International Fair of Innovation and Creative Education for Youth (ICE-USV)*, Suceava, ROMANIA, July, 10 - 12, 2022. **Diplomă și Medalie de bronz**. Disponibil: <http://cris.utm.md/handle/5014/1391>
4. MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., **MONAICO, E.I.**, TIGINYANU, I.M. IR photodetector based on GaAs nanowire. In: *The VIth International Fair of Innovation and Creative Education for Youth (ICE-USV)*, Suceava, ROMANIA, July, 10 - 12, 2022. **Diplomă și Medalie de argint**. Disponibil: <http://cris.utm.md/handle/5014/1371>
5. **MONAICO, E.I.**, MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Process for obtaining of semiconductor nanowires in one step via anodization. In: *EUROINVENT 2021*,

- 20-22 May 2021, Iasi, Romania. **Diplomă și Medalie de aur.** p. 181-182. Disponibil: <http://www.euroinvent.org/cat/E2021.pdf>
6. MONAICO, E.V., **MONAICO, E.I.**, URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Novel electrochemical approach for the fabrication of free-standing perforated Au nanomembranes. In: *The 25th International Exhibition of Inventions "INVENTICA 2021"* Iași, România, 23-25 June 2021 p. 269. **Diplomă și Medalie de argint.** Disponibil: <https://ini.tuiasi.ro/exhibition/wp-content/uploads/sites/5/2021/06/Volum%20INVENTICA%202021.pdf>
 7. MONAICO, E.V., **MONAICO, E.I.**, URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Procedeu de obținere într-un singur pas tehnologic a nanofirelor de arseniură de galiu. In: *Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Invenției PROINVENT 2021*, ediția a XIX-a, 20-22 octombrie 2021, Cluj-Napoca, România. **Diplomă și Medalie de aur** <https://proinvent.utcluj.ro/documente/UTM2021.pdf>.
 8. MONAICO, E.V., **MONAICO, E.I.**, URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Two-step cost-effective electrochemical technology for the preparation of free-standing perforated Au nanomembranes. In: *EUROINVENT 2020*, 21 – 23 May 2020, Iasi, Romania. **Diplomă și Medalie de aur.**

Declarația privind asumarea răspunderii

Subsemnata, 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.

Monaico Elena

Semnătura: 

Data: 20.11.2023

Curriculum Vitae

Numele: MONAICO

Prenumele: Elena

Cetățenia: Republica Moldova

Researchgate: <https://www.researchgate.net/profile/Elena-Monaico>

Google scholar: <https://scholar.google.com/citations?user=Hsy7O6jZOE&hl>

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9486-2589>

Locul de muncă vizat **Universitatea Tehnică a Moldovei**

Domeniul ocupațional Cercetări științifice în domeniul nanotehnologiilor, fizica și ingineria semiconductorilor

Studii:

2009 - 2012 –Doctorat. Catedra Microelectronică și Inginerie Biomedicală; Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei;
2003 – 2008 – Inginer licențiat în Electronică și Comunicații. Universitatea Tehnică a Moldovei.

Domenii de interes științific:

Nanomateriale, structuri poroase, nanotehnologii, InP, GaAs, nanotuburi de Pt, structuri hibride metal-semiconductor.

Participări ca executor în proiecte științifice naționale și internaționale:

1. Program de stat #20.80009.5007.20 „Nanoarhitecturi în bază de GaN și matrici tridimensionale din materiale biologice pentru aplicații în microfluidică și inginerie tisulară”. Cercetător științific, Perioada 01.01.2020 – 31.12.2023
2. Program de stat #20.80009.5007.16. „Fotosensibilizatori pentru aplicații în terapia fotodinamică și fotovoltaică”. Cercetător științific, Perioada 01.01.2020 – 31.12.2023
3. Proiect instituțional #15.817.02.29A „Nanomateriale multifuncționale și dispozitive nanoelectronice în baza de nitruri, oxizi și calcogenuri pentru biomedicina”. Inginer coordonator, Perioada 01.01.2015 – 31.12.2018.
4. Proiect instituțional #11.817.05.19A „Template de nanotuburi de TiO₂ pentru aplicații în senzori de gaze și dispozitive optoelectronice”. Inginer c.III, Perioada 01.01.2011 – 31.09.2011; 01.02.2014 – 31.12.2014.
5. Bilaterale AȘM (Moldova) - FRCFB (Belarus) 9/14 ”Transferarea structurii și proprietăților acoperirelor galvanice la acțiunea iradierii laserului”. Perioada 2015-2016.
6. Bilaterale Moldova – Belarus #13.820.05.13/BF „Inobilarea proprietăților materialelor și acoperirelor la acțiunea plasmei”. Perioada 2013-2014.
7. Proiect instituțional #06.408.057A ”Structuri poroase în baza semiconductorilor III-V sensibile la gaze”. Perioada 2006 – 2010.

Participări la foruri științifice naționale și internaționale:

1. 6th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering - Proceedings of ICNBME-2023, September 20–23, 2023, Chisinau, Moldova.
2. 7th International Colloquium “Physics of Materials” (PM-7), 10 — 11 November 2022, Bucharest, Romania.
3. International Scientific Conference “Materials and Structures of Modern Electronics” MSME-2022, 12 — 14 October 2022, Minsk, Belarus.
4. Bristol Center for Functional Nanomaterials Annual Conference, September 17 - 18, 2020, Bristol, UK.
5. 14th Edition of European Exhibition of Creativity and Innovation, Romania, 2022.
6. 9th International Conference Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, Republic of Moldova, p. 208, September 25-28, 2018.
7. Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților UTM, 18.11.2016.
8. The 5th International Conference "Telecommunications, Electronics and Informatics", Chișinău, Republic of Moldova, May 20-23, 2015.
9. Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților UTM, 27.11.2015.
10. Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților UTM, 17-19.11.2010.

Lucrări științifice:

11 lucrări științifice publicate în reviste recenzate; 9 publicații la conferințe naționale și internaționale; 5 brevete de invenție.

Premii, mențiuni, distincții, titluri onorifice:

În: *EUROINVENT edițiile 2020, 2021 și 2022*, Iași, Romania, **2 Medalii de aur și 1 medalie de bronz**; În: “*INVENTICA edițiile 2021 și 2022*” Iași, România. **Medalie de aur și argint**; În: The VIth International Fair of Innovation and Creative Education for Youth (ICE-USV), Suceava, ROMANIA, 2022. **Medalie de argint și bronz**; În: *Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Invenției PROINVENT 2021*, ediția a XIX-a, 20-22 octombrie 2021, Cluj-Napoca, România, **Medalie de aur**.

Cunoașterea limbilor:

Limba maternă: Limba română;
Limba rusă: Nivel avansat;
Limba engleză: Nivel intermediar;
Limba germană: Nivel elementar.

Date de contact de serviciu:

Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor,
Universitatea Tehnică a Moldovei,
Bv. Ștefan cel Mare 168, Chișinău 2004, Republica Moldova.
Tel. +373 22509920
e-mail: elena.monaico@cnstm.utm.md