

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI**



Cu titlu de manuscris

C.Z.U: 621.382:546:620.3(043)

**MONAICO EDUARD**

**MICRO- ȘI NANO-INGINERIA COMPUȘILOR SEMICONDUCTORI ȘI A  
STRUCTURILOR METALICE ÎN BAZA TEHNOLOGIILOR  
ELECTROCHIMICE**

**134.01 – FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR**

**Lucrare de sinteză pentru titlul de doctor habilitat în științe fizice  
(elaborată în baza lucrărilor științifice publicate)**

**CHIȘINĂU, 2024**

Lucrarea de sinteză a fost elaborată în cadrul Centrului Național de Studiu și Testare a Materialelor al Universității Tehnice a Moldovei, realizată în baza proiectului de postdoctorat pentru anii 2021-2022 „Micro- și nano-ingineria compușilor semiconductori în baza tehnologiilor electrochimice pentru aplicații electronice și fotonice” cu cifrul #21.00208.5007.15/PD.

### Componența Comisiei de susținere publică:

(aprobată prin decizia Consiliului Științific al UTM, proces-verbal nr. 3 din 29.03.2024)

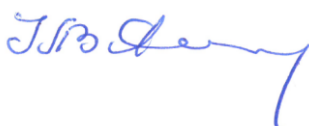
1. **ȚIULEANU Dumitru** dr. hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ., mem. cor. AȘM, UTM, *președinte*
2. **BUZDUGAN Artur** dr. hab. în tehnică, cerc. șt. sup., UTM, *secretar științific*
3. **TIGHINEANU Ion** dr. hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ., acad., UTM/AȘM, *membre*
4. **ACHIMOVA Elena** dr. hab. în șt. fiz.-mat., conf. cerc., IFA, USM, *membre, recenzent oficial*
5. **CARAMAN Mihail** dr. hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ., USM, *membre, recenzent oficial*
6. **DRAGOMAN Mircea** dr., prof., Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Microtehnologii IMT București, București, Romania, *membre, recenzent oficial*
7. **FOMIN Vladimir** dr. hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ., Institutul pentru Tehnologii Electronice Emergente, IFW Dresden, Dresden, Germania, *membre, recenzent oficial*

Susținerea va avea loc la **21 iunie 2024, ora 14<sup>00</sup>** în ședința Comisiei de susținere publică din cadrul Universității Tehnice a Moldovei, Chișinău, str. Studenților 9/7, Sala 3-208, MD 2048.

Lucrarea de sinteză poate fi consultată la Biblioteca Națională a Moldovei, la biblioteca Universității Tehnice a Moldovei și pe pagina web a ANACEC ([www.anacec.md](http://www.anacec.md)).

Lucrarea de sinteză a fost expediată la \_\_\_\_\_, 2024.

Secretar științific al Comisiei  
de susținere publică



**BUZDUGAN Artur**  
doctor habilitat în tehnică,  
cercetător științific superior

Consultant științific



**TIGHINEANU Ion**  
doctor habilitat în șt. fiz.-mat.,  
prof. univ., academician AȘM

Autor



**MONAICO Eduard**  
doctor în șt. fiz.-mat., conferențiar  
cercetător

© Monaico Eduard, 2024

## CUPRINS

<b>LISTA ABREVIERILOR .....</b>	<b>5</b>
<b>REPERELE CONCEPTUALE ALE LUCRĂRII DE SINTEZĂ.....</b>	<b>6</b>
<b>SINTEZA PUBLICAȚIILOR.....</b>	<b>14</b>
<b>1. NANOTEMPLATE SEMICONDUCTOARE CU BANDA INTERZISĂ LARGĂ (GaN, ZnCdS, ZnO).....</b>	<b>14</b>
1.1 Nanostructurarea electrochimică a nitrurii de galiu (crescute HVPE) .....	14
1.2 Nanostructurarea electrochimică a cristalelor de $Zn_xCd_{1-x}S$ .....	17
1.3 Micro- și nano-structurarea electrochimică a cristalelor de ZnO .....	19
1.4 Analiza comparativă a compușilor semiconductori III-V (InP, GaAs, GaN) și compușilor II-VI (CdSe, ZnSe, $Zn_xCd_{1-x}S$ ) .....	22
1.5 Concluzii la capitolul 1.....	24
<b>2. INGINERIA COMPUȘILOR SEMICONDUCTORI POROȘI ȘI A STRUCTURILOR METALICE PRIN METODE ELECTROCHIMICE .....</b>	<b>25</b>
2.1 Tehnologia de fabricare a nanotemplatelor cu pori paraleli cu suprafața. Abordarea cost-eficientă de control al direcției de creștere a porilor.....	25
2.2 De la structuri poroase către rețele de nanofire, nanocurele și nanomembrane .....	28
2.3 Elaborarea și demonstrarea mecanismului de „electrodepunere în salturi” a nanopunctelor metalice.....	32
2.4 Corodarea și depunerea electrochimică ca instrument eficient și accesibil pentru estimarea conductibilității electrice în nanostructurile semiconductoare .....	34
2.5 Controlul proprietăților hidrofobe/hidrofile ale structurilor semiconductoare prin tehnici electrochimice.....	37
2.6 Concluzii la capitolul 2.....	39
<b>3. RETROREFLEXIA LUMINII ÎN COMPUȘII SEMICONDUCTORI POROȘI (InP, GaAs) ȘI NANOSTRUCTURI FOTONICE .....</b>	<b>40</b>
3.1 Retroreflexia anormală demonstrată pentru straturi poroase de n-InP.....	40
3.2 Retroreflexia de la straturi poroase de GaAs. Compararea cu probele poroase de InP.....	42
3.3 Reflectoare Bragg în baza structurilor multistrat de GaN .....	44
3.4 Lentile integrate în baza nanostructurilor GaP-metal sau ZnSe-metal.....	46
3.5 Concluzii la capitolul 3.....	48
<b>4. APLICAȚII ALE NANOSTRUCTURILOR SEMICONDUCTOARE ELABORATE ....</b>	<b>49</b>
4.1 Dispozitivul Varicap în baza nanocompozitelor GaP-metal .....	49
4.2 Fotodetectori, senzori de gaz în baza nanostructurilor de InP și GaAs.....	50

4.3	Rețele de nanofire miez-înveliș GaAs-Fe și GaAs-NiFe fabricate prin metode electrochimice.....	52
4.4	Micro- și nano-structuri funcționalizate cu aur ca platforme pentru fabricarea de micro-nano-arhitecturi hibride 3D pe bază de semiconductori .....	55
4.5	Concluzii la capitolul 4.....	58
	<b>CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI .....</b>	<b>59</b>
	<b>BIBLIOGRAFIE .....</b>	<b>63</b>
	<b>LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE LA TEMA LUCRĂRII DE SINTEZĂ.....</b>	<b>70</b>
	<b>DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII.....</b>	<b>79</b>
	<b>CURRICULUM VITAE.....</b>	<b>80</b>
	<b>ADNOTARE.....</b>	<b>82</b>
	<b>ANNOTATION .....</b>	<b>83</b>

## LISTA ABREVIERILOR

AFM – microscopie cu forță atomică  
ALD – depunerea straturilor atomare  
CA – unghi de contact  
CE – corodare electrochimică  
CL – catodoluminescență  
CLO – pori orientați după liniile de curent  
CNSTM – Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor  
CO – pori cristalografici  
CSSNT – Centrul pentru Știința Suprafeței și Nanotehnologie  
CVT – transportul chimic din vapori  
EDX – spectroscopia razelor X cu dispersie energetică  
EIS – spectroscopia electrochimică de impedanță  
FIB – flux focalizat de ioni  
FL – fotolitografie  
FR – fotorezist  
HVPE – epitaxie din fază hidridă de vapori  
KPFM – microscopiei de forță cu sonda Kelvin  
MOCVD – depunerea chimică din fază de vapori metal-organici  
NIM – Materialele cu indice negativ  
PDMS – polidimetilsiloxan  
PL – fotoluminescență  
RR – raportul de remanență Mr/Ms  
TT – tratamentul termic  
UNSTPB – Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica București  
UV – ultraviolet  
VSM – magnetometru cu probă vibrantă  
W – regiunea stratului sărăcit  
XRD - difracția razelor X

## REPERELE CONCEPTUALE ALE LUCRĂRII DE SINTEZĂ

Începând cu dezvoltarea rapidă a nanotehnologiei în anii '90 ai secolului trecut, au fost raportate o varietate de materiale poroase. Un interes considerabil față de structurile poroase a fost declanșat mai bine de trei decenii după descoperirea Si macroporos elaborat de Lehmann și Föll [1]. În prezent, există mai multe materiale poroase auto-ordonate bine studiate cu diverse aplicații, spre exemplu: (i) alumina poroasă (oxid de aluminiu poros) elaborate de Masuda și Fukuda în 1995 [2]; (ii) nanotuburi de TiO<sub>2</sub> prezentate de către Macak și colegii în 2007 [3]; și (iii) compuși semiconductori III-V poroși auto-ordonați [4–8].

Cu toate acestea, pe lângă versatilitatea oxidului de aluminiu poros privind introducerea auto-ordonării, aplicabilitatea acestuia este limitată de comportamentul dielectric, care conduce la un rol pasiv în procesele de nanofabricare. Umplerea aluminei poroase cu metale și îndepărtarea ulterioară a scheletului poros este dificilă din cauza rezistenței electrice înalte a materialului. În comparație cu alumina poroasă, templatele în bază de nanotuburi de TiO<sub>2</sub> au atras o atenție sporită în cercetare și sunt considerate ca o nanoarhitectură semiconductoare perspectivă pentru o varietate de aplicații datorită proprietăților sale structurale, optice și electronice unice, netoxicității, rezistenței la coroziune, accesibilității, biocompatibilității, caracteristicilor fotocatalitice înalte, fotostabilității, etc.

În pofida faptului că TiO<sub>2</sub> este considerat material semiconductor, conductibilitatea electrică este relativ scăzută. În legătură cu aceasta, structurile poroase semiconductoare cu conductibilitate electrică dirijată prezintă un interes major. Materialele poroase din grupa III-V sunt candidate perfecte, capabile să umple acest gol. O contribuție esențială la nanostructurarea controlată a acestor materiale a fost adusă de grupurile conduse de Prof. H. Föll, Prof. I. Tiginyanu și Prof. P. Schmuki.

Autorii lucrării [6] și-au concentrat studiul pe formarea porilor în semiconductori III-V, evidențiind principalele proprietăți ale porilor cristalografici „crysto pores (CO)” și a porilor orientați după liniile de curent „curro-pores (CLO)”. Principalele caracteristici ale porilor CO sunt următoarele: (i) formă triunghiulară în secțiune transversală; (ii) au tendința de a crește de-a lungul direcției cristalografice  $\langle 111 \rangle_B$  independent de orientarea suprafeței; (iii) sunt obținute la densități scăzute ale curentului; (iv) se pot intersecta, ducând la noi arhitecturi tridimensionale ultra-poroase. Dintre proprietățile inerente porilor CLO se pot menționa următoarele: (i) formă rotundă în secțiune transversală; (ii) formarea lor necesită densități de curent aplicate mai mari; și nu în ultimul rând (iii) nu se pot intersecta, probabil cel mai important din punctul de vedere al procesului de auto-ordonare.

După cum a fost stabilit în [9], forma secțiunii transversale a porilor, rata de creștere, etc., depind puternic de parametrii electrochimici aplicați în timpul anodizării. Încercări de a dirija cu forma geometrică a porilor au fost efectuate pe substraturi de *n*-GaP cu orientări cristalografice diferite prin corodarea electrochimică în electrolit de HBr, porii demonstrând forme dreptunghiulare [10] și triunghiulare [11].

Ca urmare, problema ingineriei compușilor semiconductori poroși la scară micro- și nano-metrică este de o importanță semnificativă în proiectarea diferitor dispozitive și sisteme electronice. În domeniul optoelectronicii, porii semiconductori pot fi folosiți pentru a îmbunătăți interacțiunea dintre lumină-material. Prin creșterea porilor cu dimensiuni și aranjament specific devine posibilă manipularea comportamentului fotonilor din materialul semiconductor. Acest lucru deschide oportunități pentru aplicații precum fotodetectoare, celulele solare și dispozitive emițătoare de lumină.

Mai mult, porii în compușii semiconductori pot fi utilizați și în dispozitivele de stocare și conversie a energiei, cum ar fi supercondensatoarele și celulele de combustibil. Creșterea porilor bine definiți și uniformi permite mărirea eficiență a suprafeței, ceea ce la rândul său sporește eficiența acestor dispozitive. Un aspect cheie este capacitatea porilor semiconductoarelor de a controla fluxul de ioni sau molecule prin ei. Această proprietate este deosebit de utilă în aplicații microfluidice precum biosenzorii, unde este necesar transportul selectiv al analiților specifici. Prin proiectarea și controlul cu atenție a creșterii acestor pori, devine posibilă adaptarea dimensiunii, formei și proprietăților suprafeței acestora pentru a obține funcționalitățile dorite.

Ingineria porilor în compușii semiconductori prin metode electrochimice oferă numeroase avantaje în designul dispozitivelor. În plus, metodele electrochimice permit integrarea controlată a altor materiale în compușii semiconductori poroși, deschizând calea pentru dezvoltarea de dispozitive hibride sau funcționalizate cu posibilități de aplicare în domeniul dispozitivelor electronice, fotonice, optoelectronice și stocare de energie.

**Scopul lucrării de sinteză** constă în elaborarea conceptelor teoretice și elaborarea abordărilor tehnologice pentru micro- și nano-ingineria compușilor semiconductori poroși și a nanostructurilor metalice prin metode electrochimice pentru aplicații multifuncționale.

Atingerea scopului este condiționată de realizarea următoarelor **obiective** specifice:

- Identificarea condițiilor tehnologice de corodare electrochimică pentru obținerea templatelor semiconductoare pe baza semiconductoarelor cu bandă interzisă largă;
- Elaborarea conceptelor cu demonstrare experimentală pentru ingineria morfologiei straturilor poroase în compușii semiconductori prin corodarea electrochimică;
- Analiza comparativă a nanostructurării compușilor semiconductori III-V (InP, GaAs, GaN) și compușilor II-VI (CdSe, ZnSe,  $Zn_xCd_{1-x}S$ );
- Cercetarea depunerii electrochimice în impulsuri a metalului pe straturi poroase semiconductoare pentru identificarea legităților și elaborarea mecanismului de depunere;
- Dezvoltarea și optimizarea tehnologiilor electrochimice de trecere de la straturi poroase la rețele de nanofire cu aliniere dirijată față de suprafața substratului;

- Cercetarea proprietăților nanostructurilor elaborate cu scopul de a demonstra aplicabilitatea în micro- și nano-dispozitive în electronică, optoelectronică, fonică, feromagnetism.

**Ipoieza cercetării** constă în explorarea mecanismelor de decapare electrochimică a materialelor semiconductoare și de depunere electrochimică în regim de impuls a metalelor în structuri semiconductoare poroase, pentru obținerea semiconductorilor poroși cu morfologie și design dirijat și a materialelor nanocompozite metal-semiconductor pentru diverse aplicații.

**Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese.** Ca tehnici de bază pentru fabricarea nanostructurilor semiconductoare, inclusiv a celor funcționalizate cu metale, au fost folosite metode electrochimice. De menționat că corodarea electrochimică în materiale semiconductoare este efectuată fără mijloace litografice, ultima fiind utilizată pentru fabricarea straturilor poroase cu pori paraleli suprafeței substratului.

Acoperirea straturilor poroase, indiferent de morfologia lor, cu un monostrat de nanopuncte de Au a fost realizată prin depunerea electrochimică în impulsuri. Metodele electrochimice sunt considerate cost-eficiente și accesibile, fiind disponibile la Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor (CNSTM) al UTM.

Studiul morfologiei și compoziției chimice a fost efectuat cu ajutorul microscopiei electronice (SEM) și spectroscopiei razelor X cu dispersie energetică (EDX). Microscopia de forță cu sonda Kelvin (KPFM) a fost aplicată pe suprafața substraturilor masive de GaN crescute HVPE pentru evidențierea dopării neuniforme în timpul creșterii HVPE. Fotoluminescența (PL) și catodoluminescența (CL) au contribuit la studierea probelor respective micro-și nanostructurate.

Caracterizarea fotoelectrică a fost utilizată pentru studiul fotodectoarelor elaborate în baza nanopereților ultra-subțiri de InP și nanofire de GaAs, cu folosirea filtrelor optice pentru regiunea IR și UV a spectrului amplasate după lampa cu arc electric de Xe. Contactarea nanofirelor a fost efectuată prin raze focalizate de ioni (FIB), cu plasarea nanofirului de GaAs pe cip de Si/SiO<sub>2</sub> cu contacte metalice prefabricate sau cu litografia cu flux laser, ultima fiind o metodă optimală din punct de vedere al fezabilității și accesibilității. Caracteristicile curent-tensiune au fost măsurate cu scopul de a demonstra formarea contactului Schottky sau ohmic.

Demonstrarea retroreflexiei în structurile poroase de InP și GaAs a fost realizată prin măsurarea experimentală a indicatricei de împrăștiere la iluminare cu flux laser cu lungimile de undă de  $\lambda = 531$  nm ale laserului cu corp solid Nd:LSB (LEMT, Belarus), diodei laser (BelOMA, Belarus)  $\lambda = 654$  nm și laserului cu corp solid Nd:YAG (Solar LS, Belarus  $\lambda = 1064$  nm).

Studiul structurilor metal-semiconductor a fost efectuat prin mai multe tehnici:

(i) Imagistica topografică de cartografiere a curentului cu ajutorul microscopiei contactului punctiform, prin intermediul căreia a fost demonstrată formarea contactului Schottky la interfața monostratului din nanopuncte de Au cu substratul de InP;



(ii) Spectroscopia electrochimică de impedanță în electrolit de 0,5 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cu pH=6,5 pentru identificarea impactului funcționalizării cu nanopuncte metalice;

(iii) Măsurătorile unghiului de contact au fost efectuate cu scopul de a depista impactul nanostructurării electrochimice și funcționalizării cu nanopuncte metalice asupra proprietăților hidrofile sau hidrofobe;

(iv) Măsurătorile caracteristicilor volt-faradice pentru studierea varicapului elaborat în bază de GaP poros/nanotuburi de Pt;

(v) Măsurătorile curbelor de magnetizare ale nanostructurilor metalice (Fe sau NiFe) depuse pe nanofire de GaAs au fost înregistrate cu magnetometru cu probă vibrantă (VSM) cu câmpuri magnetice aplicate de până la ±3 T la temperatura camerei pentru configurațiile „în-plan” și „perpendicular pe plan”.

Descrierea în detalii a substraturilor semiconductoare, electroliților investigați și reprezentarea schematică a instalațiilor tehnologice utilizate este reflectată în capitolul 5 al monografiei autorului [12].

**Noutatea și originalitatea științifică a lucrării de sinteză** constă în:

- Au fost fabricate template poroase în baza materialelor cu bandă interzisă largă (GaN, ZnCdS) și micro-nano-structuri (ZnO), perspective pentru aplicații în domeniul vizibil al spectrului;
- Au fost dezvoltate abordări tehnologice electrochimice pentru gestionarea direcției porilor atât în adâncime, fiind formate structuri 3D ca rezultat al trecerii de la pori CLO la pori CO, sau datorită dopării neuniforme în substraturi de GaN HVPE, cât și paraleli cu suprafața cristalelor de InP sau ZnSe prin aplicarea măștilor fotolitografice cu un design special;
- A fost elaborat și demonstrat mecanismul „electrodepunerii în salturi” ce permite depunerea unui monostrat de nanopuncte de Au pe compuși semiconductori poroși, indiferent de morfologie;
- În premieră a fost demonstrată retroreflexia „anormală” a luminii de pe straturile ultra-poroase în baza compușilor semiconductori de InP și GaAs;
- Optimizarea parametrilor tehnologici ai anodizării a permis fabricarea rețelelor de nanofire semiconductoare prin corodarea electrochimică a cristalelor semiconductoare de InP, GaAs și ZnTe. Utilizarea cristalelor de GaAs cu orientare cristalografică diferită a permis obținerea rețelelor de nanofire orientate înclinat (100), perpendicular (111)B și preponderent paralel (001) suprafeței substratului;
- În premieră a fost propusă o abordare cost-eficientă și originală de estimare a conductibilității electrice în nanostructuri semiconductoare de InP cu grosime diferită, prin depunerea electrochimică a metalului în impulsuri. Abordarea dată s-a dovedit a fi eficientă și pentru evidențierea dopării neuniforme în timpul creșterii HVPE în substraturi de GaN. Complimentar,

doparea neuniformă a fost demonstrată și prin corodarea electrochimică a substraturilor de GaN (HVPE);

- Prin analiza unghiului de contact, a fost demonstrat că ingineria suprafețelor semiconductoare prin metode electrochimice (corodare și/sau depunere electrochimică) permite schimbarea în mod dirijat a proprietăților hidrofili/hidrofobe.

**Rezultatele științifice principale noi care au determinat dezvoltarea direcției noi de cercetare „Micro- și nano-ingineria dirijată a compușilor semiconductori poroși și a nanostructurilor metalice prin metode electrochimice” sunt:**

- (i) conceptul elaborat și demonstrat experimental pentru ingineria morfologiei straturilor poroase în compuși semiconductori prin aplicarea pe suprafața semiconductorului a măștii fotolitografice cu o configurație specială, urmată de corodarea electrochimică;
- (ii) elaborarea mecanismului de „electrodepunere în salturi” care implică formarea barierei Schottky la interfața semiconductor/nanopunct de Au, demonstrat și experimental prin imagistica topografică de cartografiere a curentului cu ajutorul microscopiei contactului punctiform;
- (iii) mecanismul de „electrodepunere în salturi” ce fundamentează conceptul de demonstrare experimentală a conductibilității electrice diferite în nanostructuri semiconductoare cu grosime diferită;
- (iv) mecanismul „electrodepunerii în salturi” care demonstrează experimental și evidențiază doparea neuniformă în timpul creșterii HVPE a substraturilor de GaN, confirmată adițional prin corodarea electrochimică prin nanostructurarea selectivă a regiunilor cu conductibilitate electrică mai înaltă;
- (v) dirijarea formei geometrice a porilor și a nanofirelor semiconductoare care permite obținerea structuri hibride miez-înveliș cu geometrii triunghiulare, pătrate sau rotunde, prin formarea unui strat subțire de metal cu ajutorul mecanismul „electrodepunerii în salturi” în interiorul porilor sau în jurul nanofirelor.

**Semnificația teoretică** a lucrării de sinteză constă în elaborarea și demonstrarea:

- (i) mecanismului de „electrodepunere în salturi” a nanopunctelor de Au pe suprafața compușilor semiconductori poroși;
- (ii) conceptului ingineriei direcției de creștere a porilor prin folosirea proceselor fotolitografice;
- (iii) elaborarea metodei de estimare a conductibilității electrice în nanostructurile semiconductoare cu grosime diferită prin depunerea electrochimică a aurului;
- (iv) corespunderii modelului matematic propus cu datele experimentale ale fenomenului de retroreflexie în compuși semiconductori InP și GaAs ultra-poroși;
- (v) cercetarea proprietăților hidrofili/hidrofobe ale suprafeței compușilor semiconductori poroși;
- (vi) demonstrarea posibilității de control al unghiului de contact și ingineria suprafeței compușilor semiconductori poroși prin corodarea electrochimică sau electrodepunerea în impulsuri.

**Valoarea aplicativă** a lucrării este accentuată prin:

- Fezabilitatea structurilor multistrat elaborate în baza substraturilor de GaN crescute HVPE și MOCVD pentru proiectarea reflectoarelor Bragg sau a altor elemente fotonice a fost demonstrată prin măsurători de micro-reflexivitate însoțite de analize ale matricei de transfer și simulări prin calcularea spectrelor de reflexie optică.
- Demonstrarea perspectivei elaborării de noi elemente de focalizare și separatoare de fascicule în baza nanostructurilor GaP/Pt sau ZnSe/Pt pentru aplicații în regiunea vizibilă a spectrului.
- Elaborarea varicapului în baza nanostructurilor GaP/Pt cu o variație de gradient record a densității capacității de  $6 \times 10^{-3} \text{ pF} \cdot \text{V}^{-1}$  per  $1 \mu\text{m}^2$  de suprafață.
- Demonstrarea sensibilității membranelor poroase de InP funcționalizate cu nanopunctelor de Au la gaze de  $\text{H}_2$  și CO.
- Elaborarea fotodetectorului IR în baza unui nanoperete ultra-subțire (10 nm) de InP cu fotorăspuns  $R=1,3 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$  și detectivitate  $D=1,28 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$  la  $P_{\text{exc}}=800 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-1}$ , precum și a fotodetectorului de GaAs (singur nanofir) cu valori  $R=100 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$  și  $D=1,2 \times 10^9 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ .
- Confeccionarea de rețele de nanofire miez-înveliș în baza GaAs-Fe sau GaAs-NiFe cu posibilitatea de aliniere a lor perpendicular/paralel cu suprafața substratului cu o anizotropie magnetică a coercitivității și raportului de remanență.
- Funcționalizarea cu nanopuncte de aur a micro- și nano-structurilor de ZnO sau aero-GaN perspective ca platforme pentru fabricarea de micro-nano-arhitecturi hibride 3D.

**Rezultate științifice principale prezentate spre susținere:**

- Mecanismul de „electrodepunere în salturi” pentru auto-asamblarea nanopunctelor de Au în monostraturi este guvernat de formarea barierei Schottky la interfața substratului semiconductor cu nanopuncte de Au cu diametre în jur de 20 nm, confirmată prin intermediul imaginilor topografice și măsurători de cartografiere a curentului.
- Metodele electrochimice permit proiectarea și controlul structurilor poroase la scară nanometrică în materialele semiconductoare și metalice.
- Îmbinarea prin metode electrochimice a semiconductorilor poroși și a structurilor metalice la scară nanometrică, permite crearea materialelor hibride cu proprietăți unice, având implicații semnificative în dezvoltarea dispozitivelor avansate în domeniul electronicii, optoelectronicii și fotonicii.
- Integrarea conceptelor de corodare electrochimică prin mască fotolitografică cu orificii după un aranjament special oferă o abordare inovatoare de obținere a domeniilor poroase cu intrări separate pentru manipularea fluidelor la scară micro- și nano-metrică.

- Alegerea parametrilor electrochimici optimali (tensiunea aplicată, natura electrolitului și concentrația lui) oferă posibilitatea de obținere a unei cantități enorme de nanofire semiconductoare (InP, ZnTe, GaAs) conectate la substratul semiconductor masiv.
- Retroreflecția anormală descoperită pentru materiale InP și GaAs nanoporoase cu morfologie de tip plasă care absorb puternic în domeniul vizibil are loc într-un unghi solid îngust, împreună cu o reflexie speculară difuză pentru toate unghiurile de incidență.
- Porii CLO sunt caracteristici atât compușilor semiconductori III-V (cu excepția GaAs) cât și II-VI, în timp ce porii CO au fost observați doar în compușii semiconductori III-V.
- Prezența doar a porilor CO în procesul de anodizare a cristalelor de GaAs, oferă posibilități suplimentare de aliniere a nanofirelor obținute prin corodare electrochimică, prin alegerea orientării cristalografice a substratului de GaAs.

Rezultatele reflectate în lucrarea de sinteză au fost obținute parțial în cadrul **proiectelor** în care autorul a fost în calitate de director de proiect: postdoctorat #21.00208.5007.15/PD (2021-2022); program de stat #20.80009.5007.20 (2020-2023); proiect instituțional #15.817.02.29A (2015-2019); STCU #6222 (2017-2018); bilateral Belarus #9.80013.50.07.03A/BL (2019-2020); tineri cercetători #11.819.05.12A (2011-2012); bursei fundației Alexander von Humboldt la Universitatea din Hamburg, Germania (10.2011 – 01.2014) și la IWF Dresden, Germania (03.2018 – 05.2018).

#### **Contribuția personală a autorului**

Lucrarea prezintă o sistematizare a rezultatelor cercetărilor științifice efectuate direct de către autor, a cărei contribuție personală constă în stabilirea obiectivelor cercetării, justificarea metodelor de implementare a acestora, efectuarea investigațiilor experimentale de bază (investigarea SEM, EDX, AFM, unghiul de contact), analiza rezultatelor obținute, precum și pregătirea lucrărilor pentru publicare. Contribuția majoră în lucrări este evidențiată în calitate de prim autor, ultim autor și autor de corespondență. Consultantul științific acad. Ion Tighineanu a participat la discutarea și formularea obiectivelor cercetării, analiza rezultatelor obținute. Rezultatele referitor la compararea mecanismelor de creștere a porilor în compușii semiconductori din grupul III-V și II-VI au fost discutate cu prof. H. Föll și dr. Sergiu Langa. Procesele de nanostructurare ale cristalelor de GaN crescute prin metoda HVPE sau MOCVD au fost efectuate împreună cu dr. Fiodor Braniște, responsabil de corodarea fotoelectrochimică, spre deosebire de corodarea electrochimică, efectuată de către autorul lucrării de sinteză. Investigații experimentale privind fenomenul de retroreflexie observat în probele poroase de InP și GaAs au fost efectuate în colaborare cu acad. S. Gaponenko și dr. S. Prislopski la Institutul de fizică B. I. Stepanov al Academiei Naționale de Științe din Belarus, calculele teoretice pentru modelarea datelor experimentale obținute de către autor fiind efectuate de dr. V. Sergentu. Măsurarea și explicarea spectrelor de PL și XRD a fost efectuată în colaborare cu mem. cor. V. Ursachi. Creșterea probelor masive de ZnO, ZnCdS a fost efectuată în colaborare cu dr. G. Colibaba în cadrul

Universității de Stat din Moldova. Unele optimizări tehnologice ale procesului de depunere electrochimică în impulsuri pentru formarea structurilor hibride metal-semiconductor, precum și elaborarea contactului de sus la structurile compuse din template semiconductoare cu nanotuburi de metal, au fost efectuate de către Elena Monaico și au contribuit la dezvoltarea ulterioară de către autorul lucrării a unor aplicații concrete precum lentile fotonice și dispozitivul varicap. Metodele tehnologice și de caracterizare de bază utilizate în lucrare sunt parte componentă a infrastructurii de cercetare la unitatea primară de cercetare (CNSTM, UTM) și au fost utilizate personal de către autor. Imagistica topografică de cartografiere a curentului, TEM, XRD, EIS au fost studiate în colaborare cu prof. M. Enăchescu, dr. Călin Moise, dr. G. Mihai (CSSNT, UNSTPB, România). Investigarea proprietăților magnetice a fost efectuată la IFW Dresden (Germania) în colaborare cu prof. dr. habil. K. Nielsch.

**Aprobarea rezultatelor științifice.** Rezultatele de bază au fost prezentate în peste 50 de rapoarte la conferințe științifice internaționale și naționale din Germania, Franța, SUA, România, Polonia, Spania, Serbia, Lituania, Belarus, Ucraina, Armenia, Singapore și Republica Moldova, inclusiv 4 rapoarte invitate și 22 rapoarte prezentate oral de către autorul lucrării de sinteză. Au fost obținute 7 medalii la expoziții internaționale de inventică.

**Publicații.** Rezultatele prezentate în lucrarea de sinteză la temă sunt sistematizate în 103 lucrări științifice, inclusiv o monografie, 1 capitol la invitație în Encyclopedia of Condensed Matter Physics ediția a 2-a, 1 capitol în monografie, 1 articol de sinteză la invitație, 43 articole științifice din bazele de date Web of Science și SCOPUS, 19 articole în lucrările manifestărilor științifice naționale și internaționale, 3 articole în reviste din Registrul Național al revistelor de profil, 3 brevete de invenție și peste 30 de teze la conferințele internaționale și naționale.

**Structura și volumul lucrării.** Lucrarea de sinteză constă din partea introductivă cu reperele conceptuale ale cercetării, patru capitole ce reflectă sinteza lucrărilor științifice publicate la tema lucrării, concluzii generale și recomandări. Lucrarea de sinteză cuprinde 100 referințe bibliografice, 84 pagini (70 pagini text de bază), 26 figuri și 3 tabele.

**Cuvinte-cheie:** semiconductori cu banda interzisă largă, pori orientați după direcțiile cristalografice, pori orientați după liniile de curent, dirijarea direcției de creștere a porilor, electrodepunere în salturi, retroreflexie anormală, fotodetector IR, lentile fotonice integrate, anizotropie magnetică, structuri hibride miez-înveliș, proprietăți hidrofile/hidrofobe, senzor de gaz, varicap.

## SINTEZA PUBLICAȚIILOR

### 1. NANOTEMPLATE SEMICONDUCTOARE CU BANDA INTERZISĂ LARGĂ (GaN, ZnCdS, ZnO)

#### 1.1 Nanostructurarea electrochimică a nitrurii de galiu (crescute HVPE)

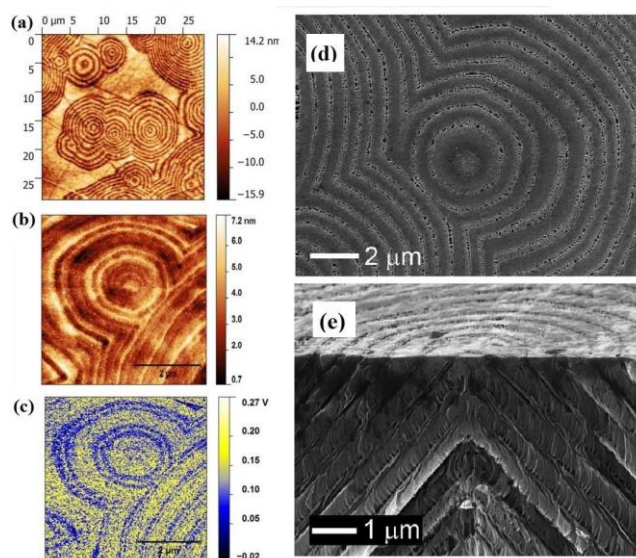
Datorită proprietăților excelente a nitrurii de galiu (GaN) de stabilitate termică, mecanică, chimică, mobilitate a electronilor și tensiune de străpungere înalte, impedanță termică scăzută - a devenit un material perfect pentru o gamă largă de aplicații în optoelectronică, dispozitive de putere mare și frecvență înaltă. Nanostructurarea GaN, în special prin utilizarea corodării electrochimice (CE), extinde considerabil domeniile de aplicații precum platforme în baza împrăștierii Raman îmbunătățită de suprafață, stocarea energiei, fotocatalitice, disocierea apei, generarea de hidrogen, fotodectoare, senzori chimici și de gaz, inginerie fonică, ghiduri de undă și reflectoare Bragg, etc.

Straturile poroase de GaN realizate și raportate în literatura de specialitate sunt limitate la 2 – 4  $\mu\text{m}$  în adâncime. Acest lucru se datorează tehnologiei de creștere prin depunerea chimică din fază de vapori metal-organici (MOCVD) pe substrat de safir, Si sau SiC. În afară de acesta, straturile epitaxiale de GaN suferă de tensiuni interne și defecte din cauza nepotrivirii semnificative ale parametrilor rețelelor cristaline și a coeficienților de dilatare termică cu materialul substratului.

În prezent, există trei tehnologii principale utilizate pentru creșterea cristalelor masive de GaN: (i) epitaxie din fază hidridă de vapori (HVPE), (ii) flux de sodiu și (iii) creșterea amonotermală [13]. Dintre aceste metode, creșterea HVPE pare a fi cea mai bună alegere, deoarece creșterea amonotermală este nepotrivită pentru producția în masă a cristalelor de GaN, asigurând o viteză de creștere scăzută de până la câțiva micrometri pe oră. Adicional, proprietățile cristalelor de GaN amonotermale sunt afectate de prezența impurităților, altor defecte, care împiedică utilizarea acestora pentru aplicații în dispozitive [14]. Pe de altă parte, tehnologia HVPE oferă o rată de creștere relativ mare ( $500 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ) [13]. Cu toate acestea, în pofida avantajelor importante ale tehnologiei HVPE, obținerea unei conductibilități electrice uniforme în material este încă dificilă.

În lucrarea [15] am demonstrat, că corodarea electrochimică permite de evidențiat arhitecturi nanostructurate tridimensionale auto-organizate care au fost atribuite modulației spațiale a conductibilității electrice, generate în timpul creșterii HVPE a substraturilor de GaN. În studiu au fost folosite cristale de *n*-GaN cu grosimea de 300  $\mu\text{m}$ , având orientarea cristalografică (0001) cu fața Ga nepoleită și fața N poleită, achiziționate de la SAINT-GOBAIN Crystals. Figura 1.1a,b ilustrează imaginile realizate cu AFM ale topologiei suprafețelor înregistrate de pe suprafața substratului de GaN HVPE unde pot fi observate regiuni circulare, care formează structuri asemănătoare cu inelele concentrice. Pentru a studia proprietățile electrice ale probei pe suprafață au fost efectuate măsurători

cu ajutorul microscopiei de forță cu sonda Kelvin (KPFM), cunoscută și sub denumirea de microscopie a potențialului de suprafață (Figura 1.1c).



**Figura 1.1. Imagini AFM ale suprafeței unui substrat de GaN crescut HVPE (a,b). (c) Imaginea KPFM ale suprafeței prezentate în (b). Imagini SEM ale probei de GaN supusă corodării electrochimice: vedere de sus a suprafeței N (d) și vedere în secțiune transversală (e). Reprodus din [15]**

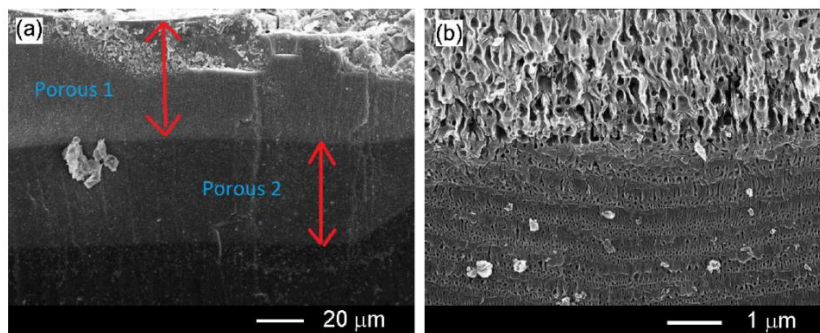
Regiuni circulare bine definite cuprinzând structuri topografice concentrice, uneori cu formă cvasi-hexagonală, sunt observate în imaginea din Figura 1.1d după procesul de corodare electrochimică. Deoarece, tehnicile de corodare electrochimică sunt foarte sensibile la doparea locală, s-a sugerat că această topologie se datorează modulării spațiale a conductibilității electrice pe toată suprafața și inclusiv ale volumului plachetei de GaN crescute HVPE. Ipoteza a fost confirmată de un studiu combinat implicând diferite tehnici de caracterizare ca AFM, KPFM, SEM și micro-CL [15]. Menționăm, că corodarea electrochimică a permis de a studia în volum uniformitatea dopării substratului de GaN crescut HVPE, în timp ce cu ajutorul KPFM se poate cerceta doar suprafața.

Configurația straturilor de conductivitate înaltă și conductivitate joasă, care alternează între ele cu o periodicitate de 80–150 nm, este diferită în vecinătatea fețelor terminate N și Ga-terminate ale probei de GaN în întregime. Configurația este de tip V, pe fața N așa cum este ilustrat în Figura 1.1e, dar cu avansarea în creștere a substraturilor de GaN, forma ascuțită a defectelor de tip V se atenuează, fiind observate forme parabolice cu dimensiuni mult mai mari comparativ cu suprafața N [15]. Rezultatele investigației mai detaliate a modulării conductivității electrice și a distorsiunilor rețelei în substraturile HVPE GaN corodate sunt prezentate în lucrarea [16].

În lucrarea [17], au fost demonstrate capacitățile tehnologiei de corodare electrochimică pentru producerea de structuri poroase multistrat în substraturi de GaN crescute HVPE. Corodarea electrochimică este inițiată la suprafața probei cu formarea de pori în regiunile cu conductivitate mai

înalță ale structurilor în formă de inel și se desfășoară prin dezvoltarea porilor cu adâncimea în cea mai mare parte a regiunilor cu conductivitate înaltă. A fost demonstrat că porozitatea straturilor din structura poroasă multistrat este controlată de mai mulți parametri tehnologici. Un parametru important este compoziția electroliților și concentrația acestora. Straturile cu porozitate foarte scăzută sunt produse în fâșiile cu conductivitate ridicată la corodarea electrochimică în electrolit de HCl, în comparație cu electrolitul HNO<sub>3</sub> la același potențial aplicat și durată a procesului de corodare. Aceste structuri obținute din straturi cu porozitate alternantă, având indice de refracție alternant, sunt promițătoare pentru proiectarea reflectoarelor Bragg, prin tăierea regiunilor potrivite ale structurilor poroase multistrat produse la parametri tehnologici optimizați [17].

Potențialul de anodizare aplicat este un alt parametru tehnologic care influențează gradul de porozitate. Prin urmare, regiuni cu grade diferite de porozitate pot fi produse în adâncimea probei prin modificarea potențialului de anodizare în timpul corodării electrochimice, așa cum se demonstrează în Figura 1.2a,b. O regiune cu porozitate mare se formează lângă suprafața probei în timpul primei faze de corodare electrochimică la aplicarea unui potențial de anodizare de 35 V (Figura 1.2b). Sub acest strat poros, o regiune cu porozitate mai mică (porous 2), similară cu cea obținută la un potențial aplicat de 25 V, este produsă în timpul anodizării cu un potențial aplicat de 15 V (Figura 1.2b). Trebuie remarcat faptul că morfologia regiunii 1, deja nu este formată din straturi cu porozitate alternantă, deoarece atât fâșiile cu conductibilitate înaltă, cât și cele de conductibilitate joasă sunt porosificate la tensiunea aplicată de 35 V. Astfel, se obține o regiune cu porozitate uniformă [17].



**Figura 1.2. (a,b) Imagini SEM în secțiune transversală luate cu diferite mărimi a probei de GaN HVPE supusă corodării electrochimice în două etape în electrolit de 0,3M HNO<sub>3</sub> cu potențial de anodizare de 35 V (regiunea 1) și 15 V (regiunea 2) timp de 2 min. Reprodus din [17]**

Conform modelului propus pentru creșterea substraturilor de GaN HVPE [15], procesul de creștere a GaN prin tehnica HVPE este guvernat de formarea și creșterea ulterioară a așa-numitelor defecte de tip – V sau gropi pe suprafața cristalului, așa cum este ilustrat în prezentarea schematică în lucrarea [15]. După cum a fost menționat anterior, morfologia produsă prin anodizare pe ambele suprafețe este diferită, astfel este de așteptat că prin optimizarea parametrilor tehnologici în timpul creșterii substraturilor de GaN HVPE, defectele de tip V în mare parte să fie anihilate pe suprafața-



Ga, reprezentând suprafața de creștere. Ulterior în lucrarea [18], au fost raportate diferite morfologii poroase produse prin anodizare în adâncimea substraturilor de GaN crescute HVPE cu grosimea de 300  $\mu\text{m}$  grosime (MTI-corporation, SUA) în raport cu fața N sau Ga. Pe fața N s-au format structuri poroase sub formă de piramide, în timp ce matrice poroase omogene cu pori orientați perpendicular pe suprafața plachetei sunt generate la o adâncime de până la 50  $\mu\text{m}$  pe fața Ga, grosimea pereților porilor fiind controlată de valoarea tensiunii aplicate. Studiul sistematic al anodizării în diferiți electroliți au demonstrat în premieră posibilitatea de a obține structuri poroase în electrolit ecologic în bază de NaCl cu păstrarea fazei cristaline de tip wurtzit a materialului confirmate prin analiza HR-STEM [18].

## 1.2 Nanostructurarea electrochimică a cristalelor de $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$

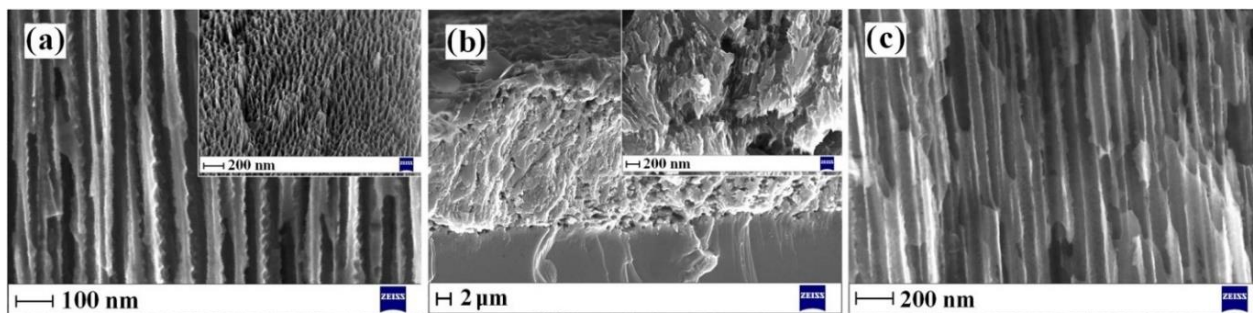
Semiconductorii din grupa II-VI sunt candidați potențiali pentru fabricarea nanotemplatelor, ținând cont de banda interzisă largă, mobilitate înaltă a electronilor, transparență în regiunea vizibilă a spectrului, etc. ZnS este un compus II-VI cu bandă interzisă relativ mare (3,6 eV la 300 K) și are proprietăți excelente de luminescență care deschide oportunități de utilizare în optoelectronică și fonică. Cu toate acestea, parametrii electrici ai acestui material nu sunt la fel de buni pentru corodare electrochimică ca cei ai celorlalți compuși din aceeași grupă, având concentrația maximă a purtătorilor de sarcină liberi în  $n\text{-ZnS}$  mai mică de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  datorită efectului de auto-compensare, precum și o rezistență de contact extrem de mare datorită stărilor de suprafață [19,20]. Pe de altă parte, în cazul compusului semiconductor CdS ( $E_g \sim 2,4 \text{ eV}$ ), este ușor de obținut concentrația purtătorilor de sarcină până la  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [19]. Ca urmare, cristalele de soluție solidă ternară ZnCdS sunt de mare interes, deoarece pot avea bandă interzisă mai largă și parametri electrici optimali necesari pentru corodare electrochimică eficientă.

Pentru studiu [12], au fost folosite cristale de  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  cu  $x=0,4$ ;  $0,5$  și  $0,67$ , crescute la Universitatea de Stat din Moldova de către Dr. Gleb Colibaba prin transportul chimic din vapori (CVT), utilizând HCl ca agent de transport [21,22]. Rezistența electrică a cristalelor de  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  a fost redusă prin tratamentul termic în vapori de Zn + Cd [22].

În premieră a fost raportată anodizarea cristalelor de  $\text{Zn}_{0,4}\text{Cd}_{0,6}\text{S}$  în electrolit de 5 % HCl la tensiunea de 16 V, stratul poros fiind alcătuit din pori orientați după liniile de curent, cu diametrul de 30 nm și grosimea pereților de 20 nm [23,24]. Valoarea benzii interzise pentru compusul obținut cu valoarea  $x=0,4$  este aproape de valoarea benzii interzise a ZnSe. Nanostructurarea cristalelor de  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  cu valoarea lui  $x \geq 0,5$  prezintă interes sporit din cauza benzii interzise mai mare.

Straturi poroase cu grosimea de până la 50  $\mu\text{m}$  au fost cu succes fabricate și în substraturi de  $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{S}$  în electrolit de 5% HCl la tensiunea aplicată de 40 V timp de 10 min (Figura 1.3a). De remarcat că morfologie similară a fost obținută și în cazul cristalelor de CdS anodizate (probe  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  cu  $x=0$ ) la un potențial de anodizare de 12 V [22].

În cazul cristalelelor cu valoarea lui  $x > 0,5$  conductivitatea electrică a cristalelelor crescute scade monoton. În legătură cu aceasta, este necesară o valoare mult mai mare a potențialului aplicat în procesul de anodizare. Nanostructurarea materialelor cu banda interzisă și mai largă  $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$  și  $Zn_{0,67}Cd_{0,33}S$  ( $E_g \sim 3.3$  eV) poate fi realizată numai la tensiuni extrem de înalte de 160 V și respectiv 180 V, întrucât rezistivitatea probelor de  $Zn_xCd_{1-x}S$  crește odată cu conținutul de Zn.

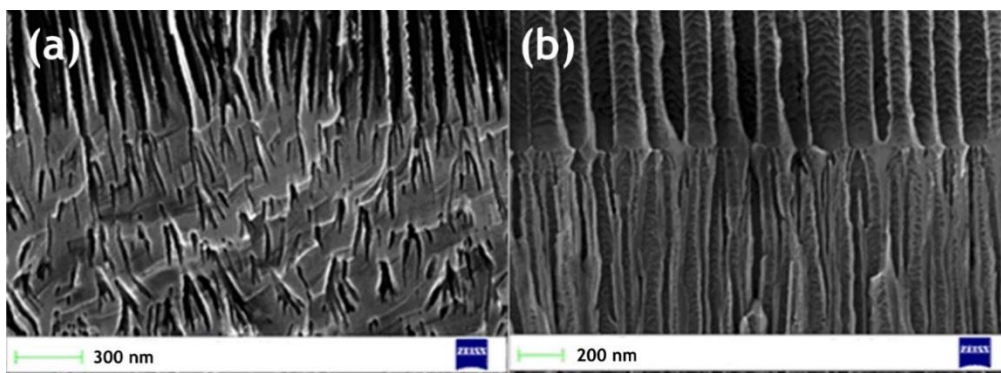


**Figura 1.3. Imagini SEM ale stratului poros de  $Zn_{0,5}Cd_{0,5}S$  anodizat în electrolit apos de 5% HCl (40 V) (a), straturi  $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$  anodizat în electrolit de 5% HCl (160 V) (b) și 0,3 M  $HNO_3$  (70 V) (c). Inserțiile ilustrează o vedere de sus din (a) și imagine mărită a stratului poros din (b). Reprodus din [22]**

În conformitate cu imaginile SEM din Figura 1.3b, ale probelor anodizate de  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $x=0,6$  și  $0,67$ ) la tensiuni aplicate mai mari de 100 V, straturile poroase fabricate sunt neuniforme atât în direcția de propagare a porilor, cât și privind valorile diametrului porilor. Morfologiile obținute reprezintă mai degrabă forma unei burete, decât un strat poros ordonat cu pori paraleli. Straturi poroase omogene (Figura 1.3c) au fost fabricate cu succes prin anodizarea cristalelelor de  $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$  în electrolit apos de 0,3 M  $HNO_3$  ce a permis de a reduce tensiunea de anodizare de la 160 V la 70 V [22].

Pentru a investiga influența compoziției electrolitului asupra procesului de formare a stratului poros, cristalele de  $Zn_{0,5}Cd_{0,5}S$  au fost anodizate în electroliți de 5 % HCl și 0,3 M  $HNO_3$  [12,25]. Modificarea intenționată a potențialului de anodizare de la 40 V la 30 V în timpul formării stratului poros, pentru cristalul de  $Zn_{0,5}Cd_{0,5}S$  anodizat în electrolit de HCl, duce la schimbarea valorii diametrului porilor și a gradului de porozitate conform imaginii SEM din Figura 1.4a. Straturile poroase obținute ca rezultat al anodizării în electrolit de 0,3 M  $HNO_3$  (Figura 1.4b) sunt caracterizate printr-o nucleere mult mai uniformă și creșterea porilor paraleli între ei în al doilea strat, spre deosebire de cazul electrolitului de HCl [12].

Compoziția electrolitului influențează, de asemenea, viteza de creștere a porilor. Spre exemplu un strat poros cu grosimea de 50 μm a fost obținut prin anodizare în electrolit de  $HNO_3$  la potențialul de anodizare aplicat de 30 V timp de 10 minute, în timp ce doar 20 μm în grosime s-a obținut la anodizare cu aceiași parametri în electrolitul de HCl.



**Figura 1.4. Imagini SEM în secțiune transversală a structurii poroase multistrat  $Zn_{0,5}Cd_{0,5}S$  obținute prin comutarea tensiunii aplicate de la 40 la 30 V în timpul anodizării în electrolit de 5% HCl (a) și 0,3 M  $HNO_3$  (b). Reprodus din [12,25]**

Parametrii sistematizați ai cristalelor de  $Zn_xCd_{1-x}S$  sunt rezumați în Tabelul 1.1.

**Tabelul 1.1. Rezultatele sistematizate ale cristalelor de  $Zn_xCd_{1-x}S$  privind tensiunea necesară aplicată pentru obținerea straturilor poroase prin anodizare în electrolit de 0,3 M  $HNO_3$ .**

x	0	0,4	0,5	0,67
Materialul	CdS	$Zn_{0,4}Cd_{0,6}S$	$Zn_{0,5}Cd_{0,5}S$	$Zn_{0,67}Cd_{0,33}S$
Banda interzisă, eV	2,4	2,9	3,0	3,3
Potențialul de anodizare în electrolit de $HNO_3$ , V	12	16	40	70 >160 (HCl)

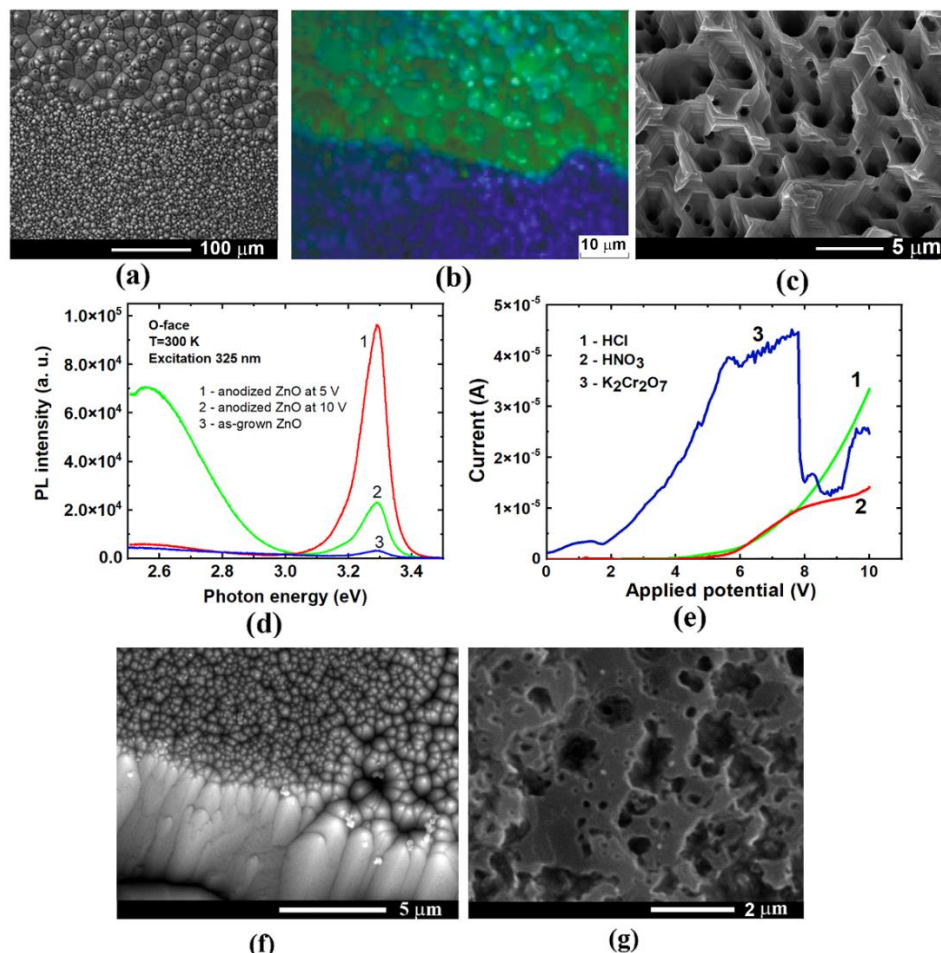
Studiul compoziției chimice a demonstrat păstrarea stoichiometriei probelor după corodarea electrochimică în ambii electroliți. De menționat că studiul sistematic nu a prezentat dovezi de obținere a porilor cristalografici în cristalele de  $ZnCdS$ , similar situației ca și în cazul altor compuși semiconductori din grupa II-VI (CdS, CdSe, ZnSe).

### 1.3 Micro- și nano-structurarea electrochimică a cristalelor de ZnO

În ultimele trei decenii s-a demonstrat că corodarea electrochimică reprezintă o tehnologie simplă și cost-efectivă pentru nanostructurarea compușilor semiconductori III-V și II-VI într-un mod controlat [26]. Nanostructurarea electrochimică a cristalelor de ZnO este mai puțin studiată datorită stabilității sale chimice scăzute. Pentru a umple acest gol, a fost propusă o abordare prin anodizarea feței O sau a feței Zn pentru micro- și nanostructurarea controlată a cristalelor de ZnO, iar proprietățile lor de luminescență au fost investigate și prezentate în lucrarea [27].

Anodizarea feței O sau a feței Zn a fost efectuată în mod potențiosstatic la diferite tensiuni timp de 2 min în electrolit de 5 % HCl cu agitare magnetică conform procedurii descrise în [27]. Morfologii ce constau din piramide hexagonale obținute prin corodarea electrochimică pe fața O a cristalului de ZnO sunt ilustrate în Figura 1.5a pentru cristale tratate la potențialul aplicat de 5 V (partea inferioară) și 10 V (partea superioară). Valoarea potențialului aplicat influențează puternic dimensiunile micro- și nanostructurilor obținute, piramidele hexagonale devenind mai mari odată cu creșterea potențialului de anodizare.

Studiul catodoluminescenței a demonstrat o dependență puternică a proprietăților de emisie de dimensiunile micro- și nano-structurilor obținute de ZnO. Se poate observa că emisia albastră este dominantă în zona cu piramide mici având baza de 1 – 5  $\mu\text{m}$  (partea de jos a imaginii din Figura 1.5b), în timp ce emisia verde predomină în zonele cu piramide mari (vezi partea de sus a imaginii din Figura 1.5b).



**Figura 1.5. (a) Imagine SEM a morfologiei unui cristal de  $n$ -ZnO anodizat pe fața O în electrolit de 5% HCl timp de 2 minute la tensiunea aplicată de 5 V (piramide mici) și 10 V (piramide mari). (b) Imaginea CL ale piramelor mici și mari din imaginea (a). (c) Imagine SEM a  $n$ -ZnO anodizat pe fața Zn la 10 V, care arată formarea piramelor inverse. (d) Spectrele de PL măsurate la temperatura camerei de pe fața O a cristalului de ZnO înainte de anodizare (curba 3) și după anodizare la 5 V (curba 1) și la 10 V (curba 2). (e) Curbele curent-tensiune măsurate cu o rată de  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  la începutul anodizării cristalului de ZnO pe fața O în diferiți electroliti. (f, g) Imagini SEM vedere de sus a cristalului de ZnO anodizat pe fața O în electrolit de HNO<sub>3</sub> (f) și K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (e) la potențialul aplicat de 8 V. Reprodus din [27,28]**

Rezultatele investigației CL coroborează cu rezultatele studiului de fotoluminescență prezentat în Figura 1.5d, indicând o influență puternică a potențialului aplicat asupra spectrelor de PL ale microstructurilor obținute. Spectrele de PL măsurate la temperatura camerei în toate cele trei

regiuni (proba necorodată și anodizate la tensiunea aplicată de 5 V și 10 V) constau din două benzi, dintre care una este situată la 3,3 eV, fiind asociată cu recombinarea excitonilor [29]. A doua bandă largă de luminiscentă verde la 2,56 eV fiind tipică pentru cristalele de ZnO [29,30]. Spectrele de PL înregistrate pe regiunea cu morfologie care prezintă piramide mici (curba 1, anodizare la 5 V) este dominată de emisia aproape de valoarea benzii interzise, emisia verde fiind atenuată. Pe de altă parte, regiunea cu piramide mari (curba 2, anodizare la 10 V) prezintă luminescență verde relativ intensă cu emisie slabă aproape de marginea benzii interzise.

Morfologia obținută s-a dovedit a fi complet diferită în cazul anodizării pe fața Zn, fiind raportate gropi hexagonale (piramide inversate), așa cum este prezentat în Figura 1.5c. Trebuie de menționat că formarea structurilor piramidale pe fața O și a gropilor hexagonale în trepte pe fața Zn, a fost observată și pe pelicule subțiri de ZnO și GaN în timpul corodării chimice umede [31,32]. În afară de tehnicile de corodare, o morfologie asimetrică care prezintă piramide hexagonale de 1 μm cu o suprafață inferioară terminată cu Zn a fost obținută prin intermediul sintezei cu microunde [33].

Un alt studiu important [28,34], a fost efectuat pentru a elucida influența naturii electroliților utilizați, precum și a potențialului aplicat în procesul de anodizare a cristalelor de ZnO asupra morfologiei obținute. Anodizarea feței O a fost efectuată în trei electroliți diferiți în bază de 5% HCl, 1 M HNO<sub>3</sub> și K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (1g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:10 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:100 ml H<sub>2</sub>O). Tensiunile aplicate au fost selectate în baza curbelor de polarizare prezentate în Figura 1.5e, demonstrând un comportament similar de dizolvare pentru electroliții în bază de HCl și HNO<sub>3</sub>.

Toți cei trei electroliți au demonstrat morfologii diferite ca rezultat al anodizării la același potențial aplicat. Pentru prima dată a fost raportată o morfologie columnară atingând o lungime de 5 μm, în loc de piramide hexagonale, obținută în electrolit de HNO<sub>3</sub> (vezi Figura 1.5f). Cu toate acestea, în pofida morfologiei columnare, partea superioară prezintă formă piramidală. Această observație poate servi drept bază pentru afirmația că anodizarea în electrolitul HNO<sub>3</sub> slăbește dizolvarea de-a lungul anumitor direcții cristalografice, având loc de-a lungul liniilor de curent în comparație cu corodarea anodică în electrolit de HCl. Morfologia arată total diferit după anodizare în electrolit de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, prezentând morfologie asemănătoare unei burete, așa cum este prezentat în Figura 1.5g.

Spre deosebire de fața O, rezultatele anodizării pe fața Zn au demonstrat că nu există o influență puternică a naturii electrolitului asupra morfologiei obținute, demonstrând structură poroasă similară cu cea din Figura 1.5c.

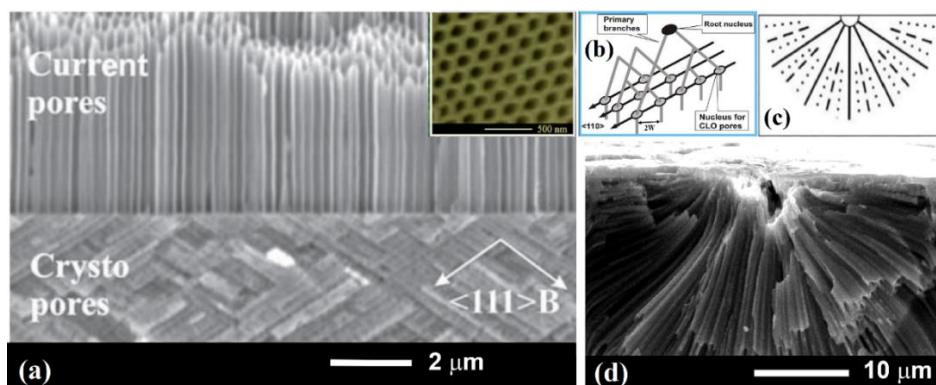
Cu anumite optimizări tehnologice, morfologia columnară raportată, obținută prin anodizarea substraturilor semiconductoare masive, ar putea servi ca alternativă la alte rețele de coloane obținute prin tehnologii mult mai costisitoare [35–38], ducând la contaminarea nanostructurilor în timpul creșterii care afectează proprietățile lor de emisie [39,40]. Abordarea corodării electrochimice este mai prospectivă, în timp ce nu necesită strat de nucleere, temperaturi ridicate, gaz transportator, etc.,

având loc nu prin creștere, ci prin dizolvarea materialului masiv, astfel încât nanostructurile obținute posedă aceeași compoziție chimică și nivel de dopare ca și cristalul inițial.

#### 1.4 Analiza comparativă a compușilor semiconductori III-V (InP, GaAs, GaN) și compușilor II-VI (CdSe, ZnSe, $Zn_xCd_{1-x}S$ )

În lucrarea de sinteză [26], a fost efectuată sistematizarea rezultatelor obținute și s-a constatat că porii CLO sunt caracteristici atât compușilor semiconductori III-V (cu excepția GaAs) cât și II-VI, în timp ce porii CO au fost raportați doar în compușii semiconductori III-V [41,42].

Exemple de porii CLO și porii CO produși într-un substrat anodizat de  $n$ -InP sunt prezentați în Figura 1.6a. Datorită auto-organizării porilor în timpul creșterii prin anodizare are loc formarea templatelor ordonate, așa cum se poate vedea în insertul din Figura 1.6a. Auto-ordonarea porilor CLO poate fi explicată prin ilustrația schematică din Figura 1.6b [26].



**Figura 1.6. (a) Imagine SEM a straturilor poroase de InP anodizate cu modificarea potențialului aplicat de la 7 V la 1 V, rezultând în formarea de porii CLO și, respectiv porii CO. Insertul reprezintă vedere de sus ordonării hexagonale a stratului poros. Reprezentarea schematică a dezvoltării structurii poroase în compușii semiconductori III-V (b) și II-VI (c) în timpul anodizării. (d) Imagine SEM cu demonstrarea experimentală a formării porilor în  $n$ -CdSe conform modelului propus în (c). Reprodus din [26]**

Spre deosebire de compușii semiconductori III-V, lipsa porilor CO în compușii semiconductori II-VI rezultă într-o aranjare mai puțin ordonată a porilor. În acest caz, anodizarea începe la unele imperfecțiuni de la suprafață, iar porii cresc radial în toate direcțiile așa cum este ilustrat schematic în Figura 1.6c. În timpul dezvoltării structurii poroase, dacă este îndeplinită condiția că spațiul dintre doi porii vecini este mai mare de 2 regiuni sărace de sarcină (W), are loc ramificarea acestora. Demonstrarea experimentală a acestui „model de dublare” a porilor este prezentată în Figura 1.6d pe baza cristalelor anodizate de  $n$ -CdSe. Când domeniul poros radial se întâlnește cu un alt domeniu poros din vecinătate, porii sunt forțați să schimbe direcția lor de creștere, iar după un timp de anodizare se obține o rețea poroasă cu porii paraleli între ei. Formarea de rețele de porii paraleli începând cu stratul de nucleare prin ramificare radială a fost raportată și în alți compuși semiconductori II-VI, de ex. ZnSe [43] și soluții solide de  $Zn_xCd_{1-x}S$  [22,44].

Să discutăm problema porosificării în ZnO. Datorită stabilității chimice scăzute, nanostructurarea electrochimică a ZnO a fost mai puțin investigată. În lucrările [27,34] discutate în capitolul 1.3, a fost raportată mai degrabă micro- și nano-structurare, decât formarea porilor în cristalele de *n*-ZnO. Ca urmare a anodizării s-au obținut nano-microstructuri cu formă piramidală pe fața O și piramide sau tuneluri inversate pe fața Zn. Potențialul aplicat în timpul procesului de anodizare permite reglarea dimensiunilor transversale ale structurilor produse. Obținerea straturilor poroase cu pori paraleli în ZnO nu a fost raportată în literatură până în prezent. În pofida acestui fapt, a fost demonstrată o abordare tehnologică simplă a transformării templatului poros de ZnSe în templat poros de ZnO prin tratamentul termic [45].

Rezultatele analizei comparative a creșterii porilor în compușii semiconductori II-VI și III-V ca urmare a corodării electrochimice sunt rezumate în Tabelul 1.2.

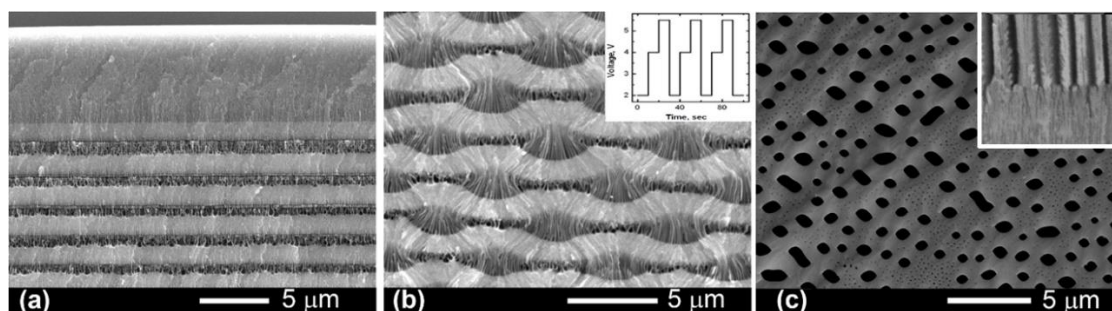
**Tabelul 1.2. Sistematizarea tipurilor de pori ce pot fi obținuți în compușii semiconductori [26]**

Tipul de pori	II-VI				III-V				
	ZnO	ZnSe	CdSe	Zn <sub>x</sub> Cd <sub>1-x</sub> S	InP	GaAs	GaP	GaN	InAs
<b>Crysto pores (CO)</b>	Nu	Nu	Nu	Nu	Da, tens. joasă	Da	Da, tens. joasă	Da, tens. joasă	Nu
Factorul determinant	Grad de ionicitate înalt				Grad de ionicitate mic				Bandă interzisă mică
<b>Curro pores (CLO)</b>	Nu	Da	Da	Da	Da, tens. înaltă	Nu	Da, tens. înaltă	Da, tens. înaltă	Nu
Factorul determinant	Nu este influențat de gradul de ionicitate								Bandă interzisă mică
<b>Fractali</b>	Nu	Da	Nu	Nu	Nu	Da	Nu	Nu	Nu
Factorul determinant	Nu a fost identificat								

În ultimii ani, o activitate de cercetare considerabilă s-a concentrat pe fabricarea de structuri poroase tridimensionale (3D) ordonate care posedă conductivitate electrică. În lucrarea [42], au fost sistematizate rezultatele formării structurilor 3D, reprezentând o structură netedă asemănătoare Bragg, fabricate prin modularea externă a densității curentului (Figura 1.7a). Spre deosebire de anodizarea în regim galvanostatic, în care are loc formarea straturilor paralele cu grad de porozitate diferit, anodizarea în regim potențiostatic a substratului de InP, cu aplicarea consecutivă a tensiunii de 2 V, 4 V și 6 V (a se vedea insertul din Figura 1.7b), duce la nanostructurarea spațială a materialului prin modularea straturilor poroase. În același timp, morfologia se modifică considerabil datorită auto-organizării induse a porilor guvernați de tranziția de la porii CO la porii CLO (Figura 1.7b).

O constatare interesantă a fost stabilită în timpul anodizării succesive a ZnSe la tensiunea de 15 V urmată de tensiune aplicată 8V. Demonstrarea experimentală a formării unui strat poros cu două

diametre diferite de pori în același plan este prezentată în Figura 1.7c. În timpul primei anodizări a cristalului de  $n$ -ZnSe la 15 V, se formează un strat poros cu diametrul porilor de 500 nm și pereți groși ai scheletului (vezi stratul poros superior din insertul din Figura 1.7c). Pe măsură ce tensiunea aplicată este redusă la 8V, este creat un nou strat poros cu diametru al porilor de până la 50 nm și pereți ai porilor mult mai subțiri în comparație cu anodizarea anterioară (a se vedea stratul poros inferior din insertul din Figura 1.7c). În același timp, porii de 50 nm se formează și în pereții scheletului primului strat poros. Nanostructurarea succesivă observată a aceluiași strat la două scări de lungime diferite deschide noi posibilități pentru proiectarea și fabricarea structurilor dispozitivelor bazate pe compuși semiconductori poroși.



**Figura 1.7. Imagini SEM ale cristalului InP anodizat în electrolit de 3,5 M NaCl (a) în regim galvanostatic la  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  urmată de anodizare consecutiv la densități de curent mici/mari ( $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  /  $500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) rezultând în mai multe straturi poroase plane cu diferite grade de porozitate; (b) în regim potențiosstatic la potențialul de anodizare modificat consecutiv de 2 V, 4 V și 6 V cu demonstrarea modulării stratului poros. (c) Imagine SEM vedere de sus și secțiune transversală în insert, după anodizarea succesivă a cristalelor de ZnSe, care duce la perforarea pereților porilor primari. Reprodus din [42]**

### 1.5 Concluzii la capitolul 1

În acest capitol au fost sistematizate rezultatele nanostructurării compușilor semiconductori cu bandă largă prin corodarea electrochimică a: (i) substraturilor de GaN crescute HVPE; (ii) cristalelor soluțiilor solide de  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ ; (iii) cristalelor de ZnO.

Diferite morfologii poroase au fost produse prin anodizarea substratului de GaN crescut HVPE în raport cu fața N sau Ga. Structuri poroase complexe de tip piramidal se formează la o adâncime de câteva zeci de micrometri de la fața N, în timp ce matrice poroase omogene cu pori orientați perpendicular pe suprafața plachetei sunt generate la o adâncime de până la 50  $\mu\text{m}$  la fața Ga. Aceste caracteristici sunt explicate prin variațiile conductivității electrice de-a lungul plachetei care rezultă din mecanismele de creștere ale tehnologiei HVPE. Au fost demonstrate posibilitățile de a produce structuri poroase de GaN în electrolit neutru NaCl. Analiza HR-STEM a structurii poroase de GaN demonstrează păstrarea fazei cristaline de calitate înaltă de tip wurtzit a materialului.



A fost demonstrată selectivitatea obținerii micro- și nano-structurilor de ZnO cu diferite forme prin anodizare pe diferite suprafețe ale cristalului de ZnO. Microstructurile obținute au forma piramidala pe fata O, iar pe fata de Zn s-au produs piramide inversate sau tuneluri. Morfologiile obținute coroborează cu rezultatele raportate anterior pentru corodarea chimică umedă, dar demonstrăm suplimentar, că dimensiunea microstructurilor formate poate fi dirijată cu potențialul aplicat în timpul anodizării, precum și prin selectarea electrolitului utilizat pentru anodizare.

În același timp, cristalele soluțiilor solide de  $Zn_xCd_{1-x}S$  cu compoziție în intervalul  $0,4 \leq x \leq 0,6$ , care posedă bandă interzisă mai largă decât ZnSe, s-au dovedit a fi un material promițător pentru fabricarea rețelelor nanoporoase cu diametrul porilor de până la 30 nm și grosimea peretelui de 20 nm prin corodare electrochimică. Anodizarea probelor cu compoziția  $x > 0,6$  este limitată de conductibilitatea scăzută inerentă acestor materiale.

Din analiza comparativă a fost stabilit că absența porilor CO în compușii semiconductori II-VI și posibilitatea de creștere a lor în compușii semiconductori III-V se explică prin gradul de ionicitate a legăturilor chimice. Porii CLO cresc practic în toți compușii semiconductori, cu excepția GaAs. Cu toate acestea, în compușii semiconductori II-VI porii CLO cresc într-un interval larg de potențial aplicat în timpul corodării electrochimice, în timp ce în compușii III-V ei cresc doar la valori mari ale potențialului aplicat. Absența porilor CLO în GaAs necesită investigații suplimentare.

Absența porilor CO în compușii semiconductori II-VI este confirmată prin experimente de anodizare pe cristalele de ZnSe și  $Zn_xCd_{1-x}S$ , în care la anodizarea consecutivă la valori de tensiuni înalte și joase are loc formarea doar a straturilor cu grad de porozitate diferit, spre deosebire de cazul anodizării consecutive a substraturilor de InP.

## **2. INGINERIA COMPUȘILOR SEMICONDUCTORI POROȘI ȘI A STRUCTURILOR METALICE PRIN METODE ELECTROCHIMICE**

### **2.1 Tehnologia de fabricare a nanotemplatelor cu pori paraleli cu suprafața.**

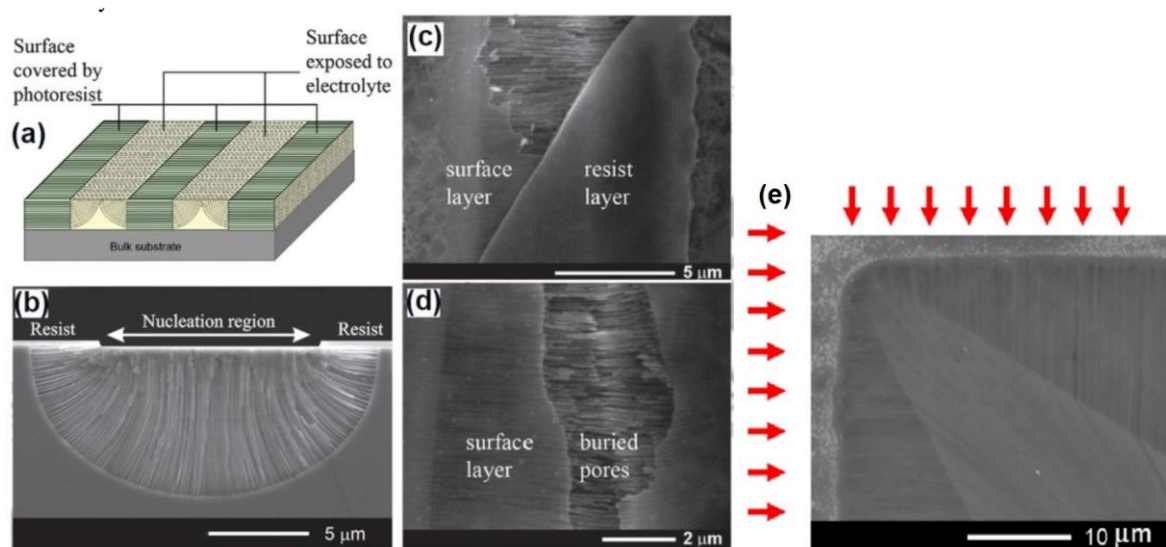
#### **Abordarea cost-eficientă de control al direcției de creștere a porilor**

Pentru a utiliza abordările industriale ale tehnologiilor semiconductoare planare, este important să se dezvolte metode de fabricare a templatelor cu pori orientați paralel cu suprafața superioară a substratului. Aceste tipuri de structuri poroase prezintă un interes deosebit pentru fabricarea cristalelor fotonice bidimensionale și tridimensionale, inclusiv a celor metalo-dielectrice, deoarece această geometrie permite o implementare largă a structurilor datorită suprafeței mari a probelor în comparație cu geometria tradițională, în care porii se propagă perpendicular pe suprafață.

O abordare tehnologică a fost elaborată și descrisă în lucrarea [46], pentru fabricarea structurilor poroase cu pori orientați paralel cu suprafața superioară a substratului de  $n$ -InP sau  $n$ -ZnSe, așa cum este ilustrat în Figura 2.1a, ținând cont de faptul că porii CLO cresc întotdeauna în

direcție perpendiculară pe liniile echipotențiale din interiorul probei anodizate, ceea ce înseamnă că orientarea cristalografică a substratului nu joacă nici un rol pentru astfel de pori.

Conform acestei abordări, unele zone ale suprafeței frontale a substratului semiconductor sunt acoperite de fotorezist, în timp ce alte zone sunt expuse electrolitului în procesul de anodizare. În astfel de caz, porii vor crește inițial de pe suprafața expusă electrolitului în direcție perpendiculară pe suprafața probei. Cu toate acestea, odată cu propagarea ulterioară a porilor, aceștia vor fi deviați în direcții paralele cu suprafața superioară și vor crește sub regiunile acoperite de fotorezist. O demonstrație experimentală a acestei abordări este prezentată pentru *n*-InP în Figura 2.1b și pentru *n*-ZnSe în Figura 2.1c,d.



**Figura 2.1. (a) Reprezentarea schematică a abordării pentru prepararea templatelor poroase cu pori paraleli cu suprafața superioară a probei. Imagini SEM ale porilor produși prin abordarea din (a) în substraturile de InP (b) și ZnSe (c,d). Reprodus din [26,46]. (e) Imagine SEM a suprafeței InP anodizate cu folosirea măștii de FR în formă de dreptunghi, care demonstrează schimbarea direcției de propagare a porilor. Săgețile roșii indică direcția corodării electrochimice de la cele două margini ale FR. Reprodus din [28]**

O caracteristică interesantă a structurilor poroase obținute prin această metodă este fabricarea straturilor poroase îngropate, așa cum este ilustrat în Figura 2.1b,c. Porii cresc sub un strat subțire de la suprafață care rămâne intact în timpul tratamentului electrochimic. Grosimea acestui strat de suprafață este de ordinul unei regiuni sărăcite de sarcină, adică de la câteva zeci la câteva sute de nanometri, în funcție de conductibilitatea electrică a substratului anodizat. Figura 2.1c prezintă trei straturi prezente la suprafața structurii produse: un strat de FR pe o parte a probei, un strat virgin de ZnSe determinat de regiunea sărăcită de sarcină așa cum este descris mai sus și structura poroasă amplasată sub acest strat de la suprafață.

Morfologia porilor devine complet diferită, dacă fâșiile de FR sunt înlocuite cu o mască de FR sub formă de pătrat [37]. Într-un astfel de caz, porii sunt forțați să se dezvolte prin procesul de

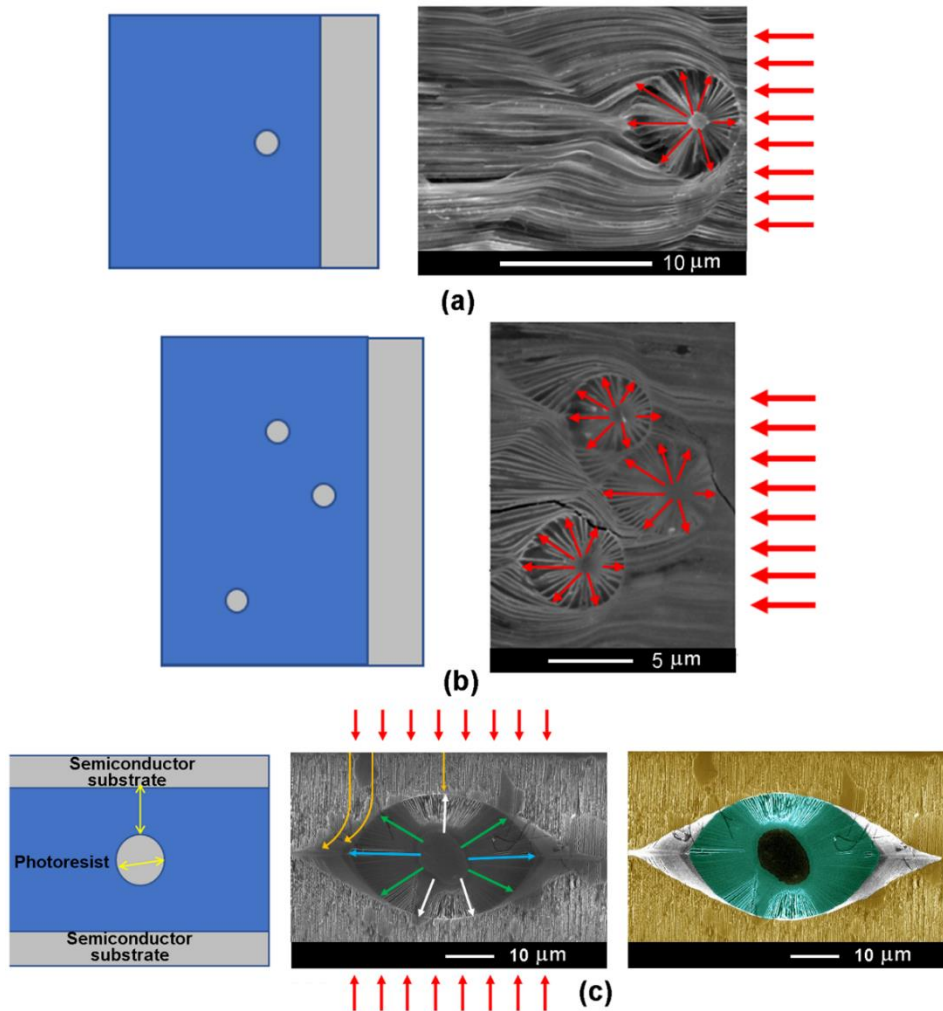
auto-ordonare în spațiul restrâns sub FR. Aranjarea porilor este condiționată de caracteristica porilor CLO ce nu se pot intersecta. Dacă în cazul folosirii măștii de FR în formă de fâșii, porii cresc din ambele laturi opuse, crescând atât paraleli lor însăși, cât și paraleli cu suprafața, schimbarea formei măștii introduce schimbări majore în morfologie deoarece invocă mai multe laturi din care porii încep creșterea. Evident, că porii de la colțuri se vor întâlni mai repede decât porii care cresc de la mijlocul marginii măștii de FR și se vor împinge reciproc păstrând două regiuni a stratului sărăcit între ei (vezi Figura 2.1e) [28].

Luând în considerare lupta porilor în spațiul restrâns sub FR care duce la morfologii fascinante în funcție de forma și dimensiunea măștii de FR utilizate, studiul recent a demonstrat că direcția de propagare a porilor poate fi puternic influențată prin introducerea orificiilor în masca de FR, așa cum este ilustrat în Figura 2.2 [28]. Să examinăm situația în care aproape întreaga suprafață a unei probe de semiconductor este acoperită de FR, cu excepția unei regiuni expuse la anodizare (partea stângă în Figura 2.2a) și a unei ferestre deschise de formă rotundă ( $1\ \mu\text{m}$  în diametru) în FR. Din cauza anodizării, „porii primari” formați pe suprafața neprotejată vor fi deviați sub masca de FR și se vor propaga de la dreapta la stânga. În același timp, prin orificiul deschis de formă rotundă, „porii secundari” vor începe să crească radial în toate direcțiile, formând un domeniu poros. Acești pori secundari vor interacționa cu porii primari, schimbându-și direcția de propagare pentru a evita intersecția porilor (vezi Figura 2.2a). De remarcat faptul că porii primari sunt izolați de porii secundari prin pereți cu grosimea de  $2W$ , deschizând astfel posibilitatea aplicării acestor structuri în microfluidică [28].

Morfologia devine mai complexă atunci când mai multe orificii deschise sunt introduse în masca de FR (vezi Figura 2.2b). Această abordare duce la formarea mai multor domenii poroase, umplând spațiul de sub masca de FR și împiedicând creșterea porilor primari sau chiar ducând la blocarea lor [28].

Flexibilitatea acestei abordări poate uimi și mai mult. Spre deosebire de cazul în care anodizarea se realizează din cele două margini a unui colț (Figura 2.1e) sau o muchie a FR (Figura 2.2a,b), prin anodizarea efectuată din două margini a FR opuse este posibil să se influențeze forma domeniului poros format prin o gaură deschisă în masca de FR (Figura 2.2c) [28]. În pofida formei rotunde a orificiului (vezi Figura 2.2c din stânga), aplicarea unui design simplu a măști de FR în timpul anodizării duce la formarea unui domeniu poros cu o formă mai complexă (vezi Figura 2.2c din centru). Mecanismul acestui fenomen poate fi explicat astfel: porii care se propagă în ambele direcții către marginile măștii din orificiul deschis (săgeți albe) se vor întâlni cu porii primari mult mai devreme decât porii secundari care se propagă lateral (săgeți albastre). Odată ce porii secundari din domeniul poros se întâlnesc cu porii primari (săgeți galbene), ambii pori se vor opri din creștere, lăsând un perete cu grosimea de  $2W$  între ei. Creșterea porilor orientați lateral (săgeți verzi și albastre)

și a porilor primari va continua până când tot spațiul liber este umplut, rezultând astfel o structură poroasă „asemănătoare ochiului”, așa cum este prezentat în partea dreaptă din Figura 2.2c. O îmbinare simplă de artă cu știința materialelor și tehnologie reprezintă un ajutor vizual perfect pentru educația în Nanoștiință și Nanotehnologie numit NanoArt. Se poate concluziona că anodizarea îmbinată cu mijloace fotolitografice deschide noi oportunități pentru controlul auto-organizării porilor, ducând la noi topologii obținute prin proiectare.



**Figura 2.2. Reprezentare schematică (stânga) și imagine SEM a n-InP anodizat dintr-o parte (dreapta) folosind mască de FR cu una (a) și trei (b) orificii deschise în FR. (c) Reprezentarea schematică a măștii (partea stângă), imaginea SEM a InP anodizat din ambele margini opuse ale măștii de FR folosind o mască de FR cu un orificiu deschis, care duce la structura poroasă „asemănătoare ochiului” (partea centrală) și NanoArt vizualizare a imaginii SEM (partea dreapta). Reprodus din [28]**

## 2.2 De la structuri poroase către rețele de nanofire, nanocurele și nanomembrane

În ultimul deceniu eforturi considerabile în cercetare s-au concentrat asupra nanostructurilor unidimensionale (1D). Nanofire semiconductoare de diferite compoziții au fost fabricate printr-o varietate de metode, inclusiv ablația cu laser, depunerea electrochimică templată, transport chimic,

depunere chimică din vapori și metode solvotermale. Cu toate acestea, nanofirele obținute prin utilizarea acestor tehnici posedă defecte cristalografice datorită impurităților din electroliți, precursori și diferite gaze de transport în procesul de creștere.

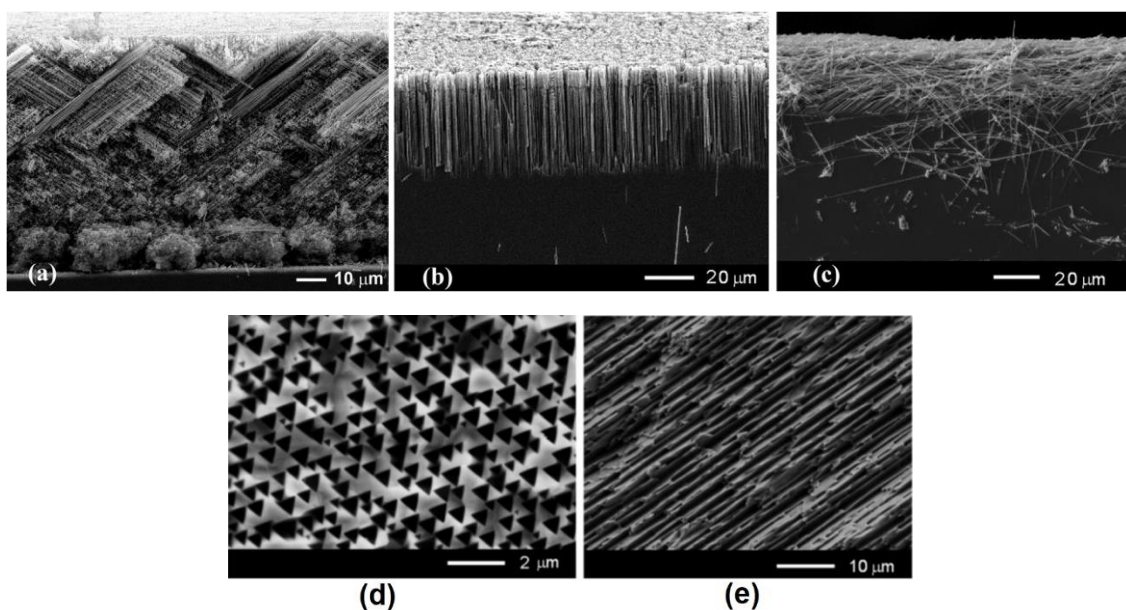
Toate tehnologiile menționate mai sus reprezintă abordări de jos în sus. O tehnologie alternativă și cost-eficientă pentru fabricarea nanostructurilor cu dimensiuni reduse se dovedește a fi corodarea electrochimică a cristalelor semiconductoare masive. Prin alegerea parametrilor electrochimici optimali, este posibilă obținerea unei cantități uriașe de nanofire semiconductoare conectate la substratul semiconductor masiv. Procedura de formare a nanofirelor trece prin fază de formare a porilor în procesul de anodizare, dar este relativ dificil să se identifice momentul în care începe procesul de electropoleire.

Li și colab. au aplicat o tehnologie simplă și rentabilă pentru obținerea nanofirelor de GaAs triunghiulare prin corodarea electrochimică a suprafețelor (100) GaAs în soluții apoase de KOH [47]. Cu toate acestea, acesta a fost un proces greu de controlat, rețele de nanofire GaAs formându-se doar în unele regiuni ale suprafeței, iar orientarea nanofirelor fiind aleatorie. Din studiul comparativ al proceselor de anodizare pe cristale de *n*-GaAs pe suprafețele (111)A și (111)B cu concentrația electroni liberi de  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  supuse corodării electrochimice în electrolit neutru de NaCl și acid în bază de HNO<sub>3</sub> s-a raportat obținerea nanofirelor de GaAs în electrolit de HNO<sub>3</sub> care sunt orientate perpendicular pe suprafața probei [48].

Pentru a aduce claritate în orientarea nanofirelor față de substrat, în cadrul acestei lucrări a fost efectuat un studiu detaliat al anodizării cristalelor de *n*-GaAs cu orientări cristalografice diferite (111)B, (001) [49] și (100) [12,42]. Anodizarea cristalelor de *n*-GaAs cu orientarea cristalografică (100) în electrolit de 1 M HNO<sub>3</sub> timp de 15 minute la tensiunea de 4 V are ca rezultat formarea unei rețele de nanofire orientate sub unghi față de suprafața substratului, așa cum se arată în Figura 2.3a, în timp ce anodizarea cristalelor (111)B și (001) în aceleași condiții tehnologice duce la formarea rețelelor de nanofire orientate perpendicular (Figura 2.3b) și respectiv preponderent paralel cu suprafața plachetei (Figura 2.3c).

Mecanismul de formare a nanofirelor prin corodarea electrochimică poate fi explicat prin imaginile din Figura 2.3d,e care reprezintă vedere de sus a stratului de GaAs poros după anodizare succesivă la un potențial aplicat de la 4 V la 3 V al substraturilor de GaAs (111)B și respectiv (001). Procesul a fost urmat de tratare în baie cu ultrasunet timp de 1 minut, fiind detașate nanofirele de la substrat pentru a dezvălui direcția de creștere a porilor. Din Figura 2.3d, se poate observa că porii posedă o formă triunghiulară datorită formării porilor CO, în contrast cu formă circulară inerentă porilor CLO. Menționăm că formarea porilor cu formă circulară în GaAs nu a fost obținută în literatura de specialitate. Odată cu creșterea potențialului aplicat, dimensiunile transversale ale porilor

triunghiulari cresc, ducând la suprapunerea porilor. Ca rezultat, insula necorodată având aceeași formă triunghiulară rămâne ca un nanofir individual [49].

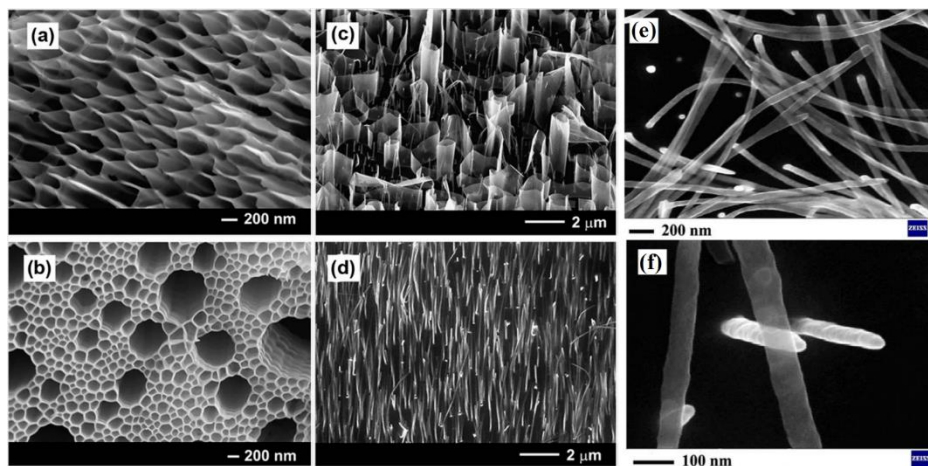


**Figura 2.3. Imagini SEM vedere în secțiune transversală a nanofirelor de GaAs produse prin anodizarea cristalelor de n-GaAs cu orientarea cristalografică (100) (a), (111)B (b) și (001) (c) în electrolit de 1 M HNO<sub>3</sub> la tensiunea aplicată de 4 V. (d,e) Imagini SEM vederea de sus pentru probele din (b) și (c) după anodizarea succesivă la tensiunea de 4 V și 3 V urmat de ruperea nanofirelor prin intermediul tratamentului în baie de ultrasunet. Reprodus: (a) din [28]; (b-e) din [49]**

În lucrarea [50] a fost demonstrat că corodarea electrochimică în impulsuri, s-a dovedit a fi eficientă pentru anodizarea cristalelor de *p*-ZnTe, rezultând în formarea de nanofire cu lungimea de 10 μm și diametrul de 50 nm. Ca și în studiul lui Zenia și colab. [51], pentru corodare a fost folosit un electrolit în bază de HNO<sub>3</sub>:HCl:H<sub>2</sub>O cu raportul 5:20:100, dar cu aplicarea impulsurilor de tensiune de 0,3 s cu frecvența de 1 Hz și amplitudine de 5 V și durata totală de anodizare de 30 minute. Calitatea înaltă a nanofirelor de ZnTe obținute a fost demonstrată prin studiul fotoluminescenței, intensitatea emisiei și distribuția spectrală a PL fiind practic identice cu cele ale materialului masiv inițial.

Este cunoscut că, pregătirea nanofirelor prin abordările descrise mai sus necesită cel puțin o jumătate de oră de anodizare. În lucrarea [52] a fost demonstrată posibilitatea de fabricare a nanomembranelor și nanofirelor de InP folosind corodarea electrochimică rapidă a cristalelor de *n*-InP. Termenul „fast anodic etching” a fost folosit de către autori, deoarece nanofire cu lungime de 2 μm sunt obținute în doar 3 s de anodizare, ceea ce înseamnă că rata de corodare este de aproximativ 40 μm·min<sup>-1</sup>. În cazul anodizării probelor de *n*-InP cu concentrația purtătorilor de sarcină de 1×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> la tensiunea de anodizare de 5 V, se pot fabrica straturi poroase cu diametrul porilor și grosimea peretelui de aproximativ 80 nm și respectiv de 40 nm (vezi Figura 2.4a). Mărirea potențialului aplicat

până la 7 V rezultă în fluctuații pronunțate ale diametrului porilor și duc la formarea de straturi ultra-poroase, scheletul poros fiind caracterizat prin percolare, vezi Figura 2.4b. În afară de aceasta, la aplicarea unui impuls de tensiune înaltă în timpul anodizării, este posibil să desprindem stratul poros obținut de substrat, adică să se fabrice o membrană ultra-poroasă. Pentru a demonstra diversitatea de structuri ce pot fi obținute prin corodare electrochimică, fotolitografie convențională a fost utilizată pentru a deschide ferestre dreptunghiulare cu o lățime de 35  $\mu\text{m}$  în fotorezist care acoperă suprafața superioară a probelor de *n*-InP. În acest fel, pot obține cu ușurință membrane ultra-poroase cu lățime predefinită. Anodizarea prin ferestre definite fotolitografic cu aplicarea unui impuls scurt de tensiune înaltă duce la formarea de nanopereți și nanofire de InP. Sa stabilit că morfologia depinde drastic de valoarea impulsului de tensiune aplicat. După cum se poate observa din Figura 2.4c, anodizarea are ca rezultat formarea de structuri mozaice constând din pereți semiconductori ultrasubțiri. În același timp, se formează un număr relativ mare de nanofire cu diametrul de 50 nm (Figura 2.4c). Formarea nanofirelor începe să predomine odată cu creșterea în continuare a tensiunii aplicate. Figura 2.4d ilustrează o rețea uniformă de nanofire paralele fabricate prin aplicarea impulsurilor de tensiune cu valoarea de 15 V.



**Figura 2.4. Imagini SEM a straturilor poroase fabricate prin anodizarea cristalelor de *n*-InP la tensiuni diferite: (a)  $U = 5 \text{ V}$ ; (b)  $U = 7 \text{ V}$ ; (c)  $U = 10 \text{ V}$ ; (d)  $U = 15 \text{ V}$ . (e) Imagine SEM a arhitecturii mozaice de InP după anodizarea la tensiunea de 13 V ce demonstrează formarea unui amestec de nanofire și nanocurele. (f) Imagine SEM la scară mai mărită din (e).**

**Reprodus din [52]**

Folosind această abordare, un nou tip de nanostructuri au fost identificate în arhitectura mozaică de InP produsă folosind corodarea electrochimică, și anume nanocurele, care sunt generate la o tensiune de anodizare de 13 V. Nanocurelele de InP se formează simultan cu nanofirele și nanopereții (Figura 2.4e), lățimea lor fiind egală cu diametrul nanofirelor (aproximativ 50 nm), în timp ce grosimea nanocurelelor este mai mică de 10 nm, după cum sugerează transparența lor în imaginea SEM din Figura 2.4f. Caracterizarea SEM, TEM, EDX ale nanostructurilor elaborate în

baza InP a fost descrisă în lucrarea [52]. Proprietățile electrice și optice ale nanocurelelor s-au dovedit a fi diferite față de cele ale nanofirelor, demonstrarea experimentală fiind dezvăluită în lucrarea [53] și capitolul 2.4.

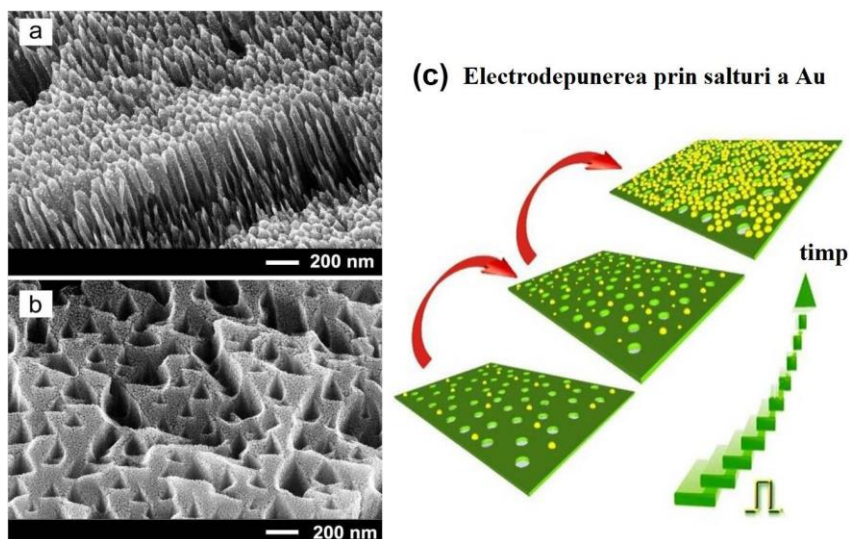
### **2.3 Elaborarea și demonstrarea mecanismului de „electrodepunere în salturi” a nanopunctelor metalice**

Depunerea electrochimică a nanopunctelor metalice se dovedește a fi una dintre cele mai eficiente metode, în special atunci când depunerea urmează a fi efectuată pe substraturi sau matrice semiconductoare care posedă conductivitate electrică. A fost demonstrată posibilitatea de a acoperi o suprafață extensivă inerentă structurilor poroase de GaP și InP cu un monostrat auto-asamblat de nanopuncte de Au prin depunerea electrochimică în impulsuri [54].

Așa-numitul mecanism de „electrodepunere în salturi” (din engl. *hopping electrodeposition*) a fost propus pentru a explica depunerea unui monostrat de nanopuncte de aur pe structuri semiconductoare poroase. În lucrarea [54] a fost folosită depunerea electrochimică în impulsuri a aurului și s-a stabilit că, după nucleație, fiecare nanopunct crește până la un diametru critic de aproximativ 20 nm, care este determinat de înălțimea barierei Schottky la interfața cu substratul semiconductor. Această valoare coroborează cu datele publicate anterior pentru electrodepunerea Pt pe plachete masive de *n*-InP, fiind o dovadă că înălțimea barierei Schottky depinde de mărimea punctelor de Pt [55]. Pe măsură ce diametrul punctelor metalice crește, înălțimea barierei de suprafață crește rapid până la valoarea limită Mott-Schottky de 1,1 eV care este atinsă la diametrul nanopunctului de Au de aproximativ 23 nm. Ulterior, este inițiată formarea unei noi nanoparticule metalice, iar procesul de depunere continuă până când întreaga suprafață expusă la electrolit este acoperită de un monostrat de nanopuncte de aur auto-asamblate (vezi Figura 2.5a,b).

În Figura 2.5c este reprezentat schematic mecanismul de „electrodepunere în salturi”. În faza inițială a depunerii, procesul de nucleație a punctelor de aur are loc odată cu creșterea treptată a mărimii acestora. Pe măsură ce diametrul nanoparticulei atinge valoarea de prag, apare o barieră Schottky, potențialul de barieră fiind orientat în sens opus tensiunii catodice aplicate. Astfel, potențialul local modificat „oprește” electrodepunerea în regiunea acestui punct. Pentru a menține procesul în desfășurare, sistemul inițiază nucleația de noi puncte. Cu alte cuvinte, electrodepunerea reprezintă un proces în salturi: depunerea aurului „sare” în alte zone de pe suprafață, îndată ce unul sau mai multe puncte ating diametrul de prag. Procesele de „stopare” și „salt” continuă până când întreaga suprafață expusă la electrolit este acoperită de un monostrat de nanopuncte de Au auto-asamblate. S-a stabilit că după formarea monostratului auto-asamblat procesul de electrodepunere suplimentară a aurului este neuniform spațial și duce la depunerea de particule cu diametre de 100-300 nm. Ulterior, mecanismul de „electrodepunere în salturi” a fost utilizat pentru formarea nanomembranelor perforate de aur [56].





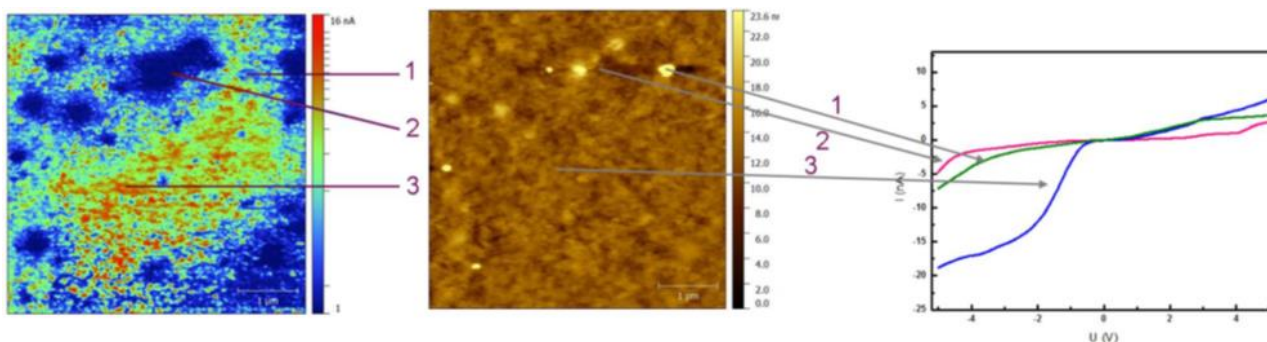
**Figura 2.5. Imagini obținute cu ajutorul microscopului de scanare cu electroni (SEM) de pe GaP poros după depunerea electrochimică a punctelor de Au timp de 5 s (a) și 100 s (b) și ilustrația schematică a mecanismului de „electrodepunere în salturi” (c). Reprodus din [54]**

Tipul contactului, adică ohmic sau Schottky, poate fi estimat din analiza diferenței dintre lucru de ieșire termodinamic ( $\phi_m$ ) și valoarea afinității electronice a InP ( $\chi_s$ ). Se formează un contact Schottky cu un  $n$ -semiconductor când  $\phi_m - \chi_s > 0$ . Dintre metalele studiate (Mg, Zn, Al, Cr, Ni, Pt), Pt prezintă cea mai mare valoare a  $\phi_m - \chi_s = 1,3$  eV, urmat de Ni (0,81 eV) și Au (0,63 eV) [57,58].

În lucrarea [59] a fost folosită imagistica topografică de cartografiere a curentului cu ajutorul microscopiei contactului punctiform pentru a demonstra experimental formarea barierei Schottky la interfața metal-semiconductor. Un strat de nanopuncte de Au cu diferite dimensiuni a fost depus electrochimic pe suprafața probei poroase de InP, obținute conform abordării din Figura 2.1, având pori paraleli cu suprafața. Analiza imaginilor de cartografiere a curentului din Figura 2.6 sugerează variația grosimii stratului de nanopuncte de Au pe suprafața substratului semiconductor poros. Regiunile cu culoare roșie (densități mari de curent) corespund unui monostrat de nanopuncte de Au cu dimensiunea de aproximativ 20 nm. Regiunile de culoare albastră din imaginile de cartografiere a curentului corespund straturilor formate din nanopuncte de Au cu diametre de 100-300 nm depuse pe monostratul de nanopuncte de Au, conform mecanismului de „electrodepunere în salturi” discutat anterior.

Formarea barierei Schottky este indicată de analiza curbelor curent-tensiune din Figura 2.6. Măsurătorile în punctul 3 din Figura 2.6, cu valoare mare a curentului demonstrează o curbă curent-tensiune tipică pentru diodele Schottky, care confirmă depunerea unui monostrat de nanopuncte de Au de 20 nm. Străpungerea barierei Schottky la tensiunea de 5 V la vârful cantileverului permite trecerea curentului în aceste regiuni, care produce o culoare roșie în imaginea de cartografiere. Curbele curent-tensiune măsurate în regiuni cu un strat de metal mai gros (punctul 2) sau la o particulă de metal de 200 nm (punctul 1) din Figura 2.6, sugerează o rezistență electrică mult mai mare decât

măsurările efectuate pe monostratul de nanopuncte de Au (punctul 3). Putem presupune că parcurgerea mai dificilă a curentului este cauzată de insuficiența tensiunii de 5 V folosite pentru investigație pentru străpungerea barierei Schottky.



**Figura 2.6. Curbele curent-tensiune (dreapta) măsurate în punctele indicate de pe imaginea topografică (centru) și imaginea de cartografiere a curentului (stânga) a probei poroase de InP cu nanopuncte de Au. Dimensiune de scanare de  $5 \times 5 \mu\text{m}$ . Reprodus din [59]**

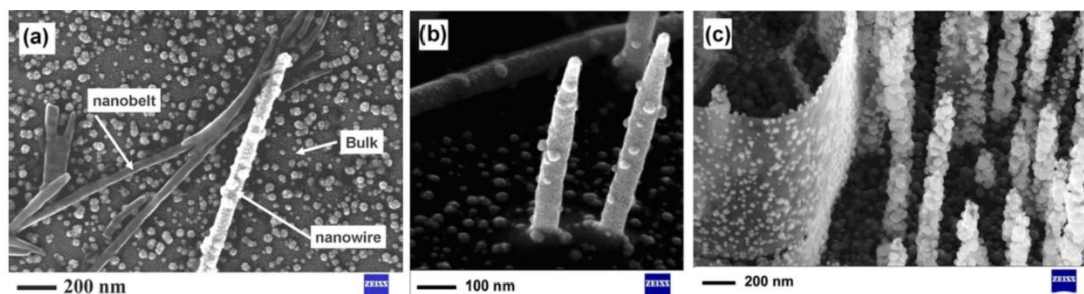
Ulterior, a fost efectuată o analiză comparativă a caracterizării spectroscopiei electrochimice de impedanță (EIS) în templatele poroase de GaN și GaP, cu și fără straturi metalice depuse prin electrodepunerea în impulsuri. Sa constată că datele EIS ale electrozilor poroși fără straturi metalice sunt cel mai bine explicate prin intermediul circuitului electric echivalent atât cu componentele de transfer de sarcină, cât și de transfer de masă ale impedanței Faradice, în timp ce depunerea straturilor metalice reduce importanța componentei de transport de masă, spre exemplu a impedanței Warburg, asociată cu difuzia, în favoarea fenomenelor de transport de sarcină [60].

#### **2.4 Corodarea și depunerea electrochimică ca instrument eficient și accesibil pentru estimarea conductibilității electrice în nanostructurile semiconductoare**

Dezvoltarea dispozitivelor bazate pe nanomateriale cum ar fi nanofire, nanotuburi, membrane, ș.a. necesită o înțelegere profundă a dinamicii purtătorilor de sarcină și a transportului în aceste structuri. Pentru înțelegerea acestor proprietăți, este necesară depunerea de contacte electrice la scară nanometrică. Cu toate acestea, măsurătorile pot fi influențate de artefacte generate de contactele electrice depuse pe nanoobiecte individuale.

O metodă originală inovațională de estimare a conductibilității electrice în nanostructuri semiconductoare 1D și 2D prin depunerea electrochimică în impulsuri a nanopunctelor metalice este reflectată în lucrarea [53]. Esența metodei de estimare în funcție de dimensiunile geometrice ale nanostructurii este mecanismul „electrodepunerii în salturi” [54], discutat anterior în capitolul 2.3. În Figura 2.7a este reprezentată imaginea SEM a unui nanofir de *n*-InP și a mai multor nanocurele pe un substrat masiv de InP după depunerea electrochimică în impulsuri timp de 120 s. Se vede clar că suprafața nanofirului precum și suprafața substratului masiv, după depunerea electrochimică a aurului, este acoperită de un monostrat uniform de nanopuncte de aur de 20 nm și de unele particule

de 300 nm. Acest lucru este mai bine ilustrat în Figura 2.7b. Se formează mai multe particule de Au de 300 nm, deoarece timpul de depunere este mai mare decât cel necesar depunerii unui singur monostrat de nanopuncte de Au cu dimensiunea de 20 nm. Spre deosebire de nanofire, suprafața nanocurelelor rămâne intactă, adică pe ele nu are loc depunerea electrochimică.



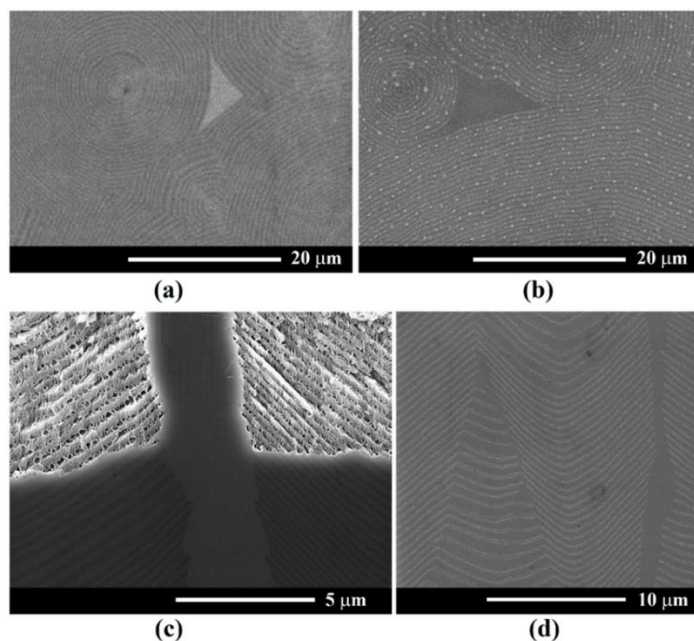
**Figura 2.7. (a) Imagine SEM a unui nanofir de n-InP și a nanocurele pe substrat masiv de InP după depunerea electrochimică în impulsuri timp de 120 s; (b) Imaginea mărită a câteva nanofire după depunerea electrochimică timp de 120 s; (c) vedere SEM a unui nanoperete și a mai multor nanofire după depunerea electrochimică timp de 300 s. Grosimea măsurată a nanostructurilor este: nanofir – 50 nm; nanoperete – 10 nm; nanocurele – câțiva nanometri.**

**Reprodus din [53]**

În Figura 2.7c se compară electrodepunerea aurului pe nanofire de InP și pe un nanoperete, care după grosime, reprezintă o nanostructură intermediară între nanofire și nanocurele. Comparând depunerile de Au pe nanofire (imaginile SEM în Figura 2.7b și Figura 2.7c), se poate afirma că mai puține nanoparticule de Au de 300 nm sunt depuse pe monostratul de nanopuncte de Au de 20 nm în decurs de 120 s (Figura 2.7b), în timp ce numărul de nanoparticule cu diametrul de 300 nm depuse pe nanofire crește semnificativ după depunerea timp de 300 s (Figura 2.7c). De asemenea, în Figura 2.7b se poate observa că densitatea nanoparticulelor de Au de 300 nm pe nanofire și pe substratul masiv de InP este aproape aceeași, ceea ce ne sugerează că conductivitatea electrică a nanofirelor este comparabilă cu cea a cristalelor semiconductoare masive de *n*-InP. Spre deosebire de aceasta, suprafața nanoperetelui din Figura 2.7c este acoperită doar parțial de nanopuncte de Au, adică un monostrat de nanopuncte de 20 nm de Au nu se formează complet pe suprafața nanoperetelui. Aceasta ne indică că conductivitatea nanoperetilor are o valoare intermediară a conductibilității electrice între cele ale nanofirului și nanocurelei de InP [53,61].

În lucrarea recentă [62], depunerea electrochimică a aurului, guvernată de mecanismul „electrodepunerii în salturi”, a fost folosită și pentru evidențierea modulării conductibilității electrice a cristalelor de GaN crescute HVPE. Anterior, prin intermediul corodării electrochimice, au fost evidențiate arhitecturi nanostructurate tridimensionale auto-organizate care au fost atribuite modulației spațiale a conductivității electrice, generate în timpul creșterii HVPE a GaN [15], discutat mai detaliat în capitolul 1.1.

În timpul depunerii electrochimice a aurului, ca și în cazul corodării electrochimice, curentul trece prin traseul electric cu rezistența cea mai joasă. Astfel, optimizând experimental parametrii depunerii electrochimice, în special valoarea amplitudinii tensiunii impulsului, a fost demonstrată depunerea preponderentă a aurului anume pe regiunile cu conductibilitate electrică mai înaltă, alcătuind structuri concentrice asemănătoare celor din Figura 2.8b. De menționat că regiunile cu conductibilitate electrică diferită pot fi deslușite și cu ajutorul microscopului electronic, prin observarea contrastului diferit în imaginile SEM după cum este prezentat în Figura 2.8a. Demonstrarea experimentală precum că modularea conductibilității electrice are loc nu numai pe suprafață, este prezentată în studiul în secțiune transversală a probelor de GaN prin corodarea electrochimică (Figura 2.8c) și prin depunerea electrochimică în impulsuri (Figura 2.8d) [62].



**Figura 2.8. (a) Imagine SEM vedere de sus a substratului de GaN crescut HVPE care dezvăluie inele concentrice alternante cu conductibilități electrice diferite. Regiunile întunecate prezintă o conductibilitate electrică mai înaltă. (b) Nanopuncte de aur galvanizate pe suprafața substratului de GaN HVPE: durata impulsului de 50  $\mu$ s, pauza între impulsuri de 1 s, amplitudinea impulsului - 15 V cu durata totală a depunerii 100 s. (c) vedere SEM în secțiune transversală a substratului de GaN HVPE după corodarea electrochimică în 1 M  $\text{HNO}_3$  la tensiunea de anodizare de 25 V timp de 10 min. (d) Depunerea electrochimică a nanopunctelor de Au pe substratul de GaN HVPE proaspăt secționat, demonstrând neuniformitatea dopării în timpul creșterii HVPE. Reprodus din [62]**

Ca o altă modalitate de depunere după anumite linii a fost demonstrată prin îmbinarea tehnologiilor electrochimice și anume, în primul pas are loc formarea porilor paraleli cu suprafața substratului de  $n$ -InP, îngropați sub un strat subțire de la suprafață, după cum este descris în capitolul 2.1, ulterior prin depunerea electrochimică în impulsuri sunt depuse nanopuncte de Au [62]. Deoarece

stratul de la suprafață este epuizat de purtătorii de sarcină, rezistivitatea sa este mare și depunerea de metal nu are loc pe ea. Pe de altă parte, grosimea pereților porilor care sunt îngropați sub acest strat este de două ori mai mare, fiind caracterizată prin conductivitate electrică mai înaltă. Ca rezultat, rețele de nanopuncte de Au sunt depuse pe aceste regiuni conductoare în timpul galvanizării. Densitatea nanopunctelor de Au din matrice este controlată de numărul de impulsuri aplicate în timpul galvanizării. Mecanismul de depunere a Au după linii este mai detaliat descris în lucrarea [63].

## **2.5 Controlul proprietăților hidrofobe/hidrofile ale structurilor semiconductoare prin tehnici electrochimice**

În prezent, hidroizolarea reprezintă un pas tehnologic foarte important, menit să protejeze componentele electrice încorporate în dispozitivele de consum, precum computere, smartphone-uri, ceasuri inteligente, dispozitive de examinare medicală și multe altele. Pentru a proteja microcipurile de contactul cu apa, de regulă se folosesc polimeri hidrofobi precum polidimetilsiloxanul (PDMS), însă el se caracterizează printr-o conductivitate termică scăzută, ceea ce duce la o slabă disipare a căldurii. Ideea impermeabilității semiconductorilor III-V a fost raportată anterior, implicând transferul structurilor III-V crescute epitaxial pe substraturi flexibile și impermeabile, cum ar fi PDMS [64]. Totuși, aceste procese sunt complicate din punct de vedere al realizării. În studiul din continuare au fost selectați compușii semiconductori GaAs și InP deoarece reprezintă o clasă de materiale importante pentru industria microelectronică și optoelectronică de frecvență înaltă.

Anodizarea și depunerea electrochimică a metalelor pe straturile semiconductoare masive sau poroase au un impact mare asupra proprietăților de umectare ale suprafețelor conducând la un comportament hidrofil sau hidrofob pronunțat după cum a fost demonstrat în lucrările [28,65].

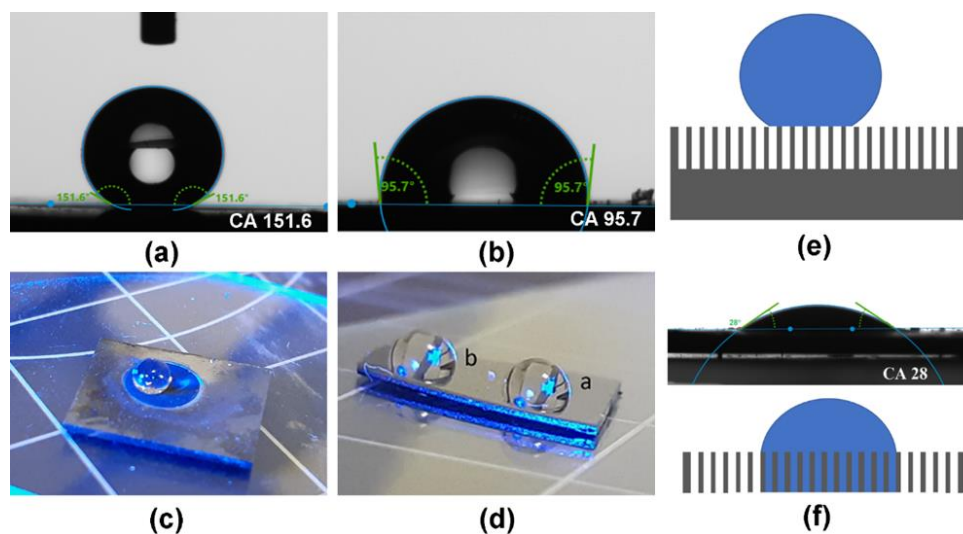
Pentru a stabili modul în care depunerea de metal influențează proprietățile de umectare ale suprafeței cristalelor semiconductoare (GaAs în cazul nostru) a fost investigat unghiul de contact (CA) al substraturilor de *n*-GaAs masive și GaAs decorat cu nanopuncte de aur [65]. Unghiul de contact măsurat al substratului de *n*-GaAs este de 80,4°. Depunerea electrochimică a aurului pe substrat *n*-GaAs masiv cu durata impulsului de 50 μs a dus la formarea unui strat subțire de metal format din nanopuncte de Au de 20 nm. În acest caz, unghiul de contact măsurat a scăzut la 73,9° din cauza spațiilor mici dintre nanopunctele de Au. Creșterea duratei impulsului la 300 μs duce la formarea membranei de Au perforate pe suprafața substratului semiconductor de GaAs, cu grosimea de aproximativ 100 nm [56]. Unghiul de contact înregistrat de aproximativ 42,7° indică proprietăți hidrofobe ale suprafeței de GaAs decorate cu membrana de aur perforată. Formarea porilor în pelicula de Au depusă a fost demonstrată și explicată în detalii în lucrarea [56].

Introducerea porozității pe suprafața semiconductorului prin anodizare este o altă modalitate de a controla proprietățile de umectare [65]. Recent a fost demonstrat că anodizarea pe diferite suprafețe a cristalelor de (111)GaAs are ca rezultat o orientare diferită a porilor față de suprafață [48].

Unghiului de contact măsurat pe aceste structuri poroase a demonstrat posibilitatea de a trece de la comportamentul hidrofob ( $137,5^\circ$ ) la hidrofил ( $37,5^\circ$ ) prin controlul gradului de porozitate precum și alinierii porilor obținuți față de suprafața probei [65].

O flexibilitate și mai mare de control al unghiului de contact poate fi atinsă prin funcționalizarea stratului poros cu un monostrat din nanopuncte de Au prin depunerea electrochimică în impulsuri. Stratul poros decorat cu nanopuncte de aur de 20 nm a demonstrat o creștere a unghiului de contact până la  $117,6^\circ$ , în comparație cu stratul poros de GaAs ( $33,6^\circ$ ) sau masiv ( $80,4^\circ$ ) [28].

Spre deosebire de orientarea aleatorie a porilor în cristalele de *n*-GaAs investigată mai sus, anodizarea substraturilor de *n*-InP duce la formarea porilor auto-ordonați cu un diametru de 80 nm, orientați perpendicular pe suprafața substratului [26]. Îndepărtarea stratului superior de nucleere fiind un pas tehnologic foarte important, deoarece permite dizolvarea chimică a unui strat subțire cu pori ramificați, ajungând la porii perpendiculari auto-ordonați deschiși [57,66]. Aceste structuri poroase de InP, după îndepărtarea stratului superior de nucleere, au demonstrat un CA de  $151,6^\circ$ , în timp ce probele de InP masive au arătat un CA de  $95,7^\circ$ , așa cum se poate vedea în Figura 2.9a,b, cu reprezentarea imaginii cu forma picăturii de apă în Figura 2.9c,d [28].



**Figura 2.9. Măsurătorile CA pe stratul poros de *n*-InP (a) și substrat masiv (b). Imagini foto care demonstrează proprietăți hidrofobe pronunțate pentru stratul poros de *n*-InP (c) în contrast cu substratul masiv de InP (d). (e) Reprezentarea schematică a picăturii de apă măsurată pe un strat de *n*-InP poros umplut cu aer amplasat pe substrat masiv. (f) Reprezentarea schematică și CA măsurat pe membrana poroasă de InP, demonstrând umplerea membranei cu apă datorită porilor deschiși de pe ambele părți. Reprodus din [28]**

În cazul detașării stratului poros de InP de pe substrat, CA scade la  $28^\circ$  în comparație cu același strat poros care este amplasat pe substrat masiv (vezi Figura 2.9f). Acest comportament poate fi explicat examinând mai detaliat ambele cazuri. (i) Stratul poros cu o grosime de 100  $\mu\text{m}$  reprezintă o rețea de tuburi paralele izolate unele de altele prin pereții porilor. Din partea de sus, porii sunt

deschiși din cauza îndepărtării stratului de nucleare superior, în timp ce din partea de jos, porii sunt închiși de către substratul de InP. În mod normal, structurile poroase sunt umplute cu aer, care este prins în canale între picătura de apă și substrat (vezi Figura 2.9e). (ii) Când stratul poros este detașat de substrat, obținem o membrană cu canale deschise din ambele părți. În acest caz comportamentul hidrofil este facilitat de condițiile mai bune pentru ca picătura de apă să pătrundă în interior datorită porilor deschiși la suprafața inferioară (Figura 2.9f). Astfel, se poate concluziona că proprietățile de umectare ale suprafețelor semiconductoare pot fi modificate prin anodizare sau depunerea electrochimică a nanopunctelor metalice.

## 2.6 Concluzii la capitolul 2

Este demonstrat că auto-organizarea s-a dovedit a fi un instrument eficient din punct de vedere al costurilor pentru dezvoltarea unei noi clase de template bazate pe semiconductori pentru nanofabricare. Corodarea electrochimică a compușilor semiconductori în condiții specifice a permis fabricarea de structuri poroase bi-bidimensionale, ce părea a fi imposibil fără aplicarea tehnologiilor litografice.

Nanostructurarea compușilor semiconductori în îmbinare cu aplicarea măștilor fotolitografice a scos în evidență o varietate de morfologii noi, inclusiv formarea de rețele de pori orientați paralel cu suprafața superioară a substratului semiconductor și de domenii poroase excluzând percolarea porilor.

Anodizarea substraturilor cristaline masive de  $n$ -InP prin ferestre definite fotolitografic duce la formarea de nanomembrane sau nanofire, promițătoare pentru aplicații în nanodispozitive. În condiții de anodizare în regim potențiostatic, morfologia probelor anodizate depinde puternic de tensiunea aplicată. S-a constatat că anodizarea la 5–7 V are ca rezultat formarea de straturi ultra-poroase cu schelete stabile mecanic care prezintă percolații la detașare de substrat obținându-se nanomembrane. În același timp, formarea predominantă a nanofirelor a fost evidențiată la creșterea în continuare a tensiunii aplicate până la 15 V.

A fost demonstrată obținerea de nanofire semiconductoare prin anodizare și pe cristale de  $n$ -GaAs în electrolit de acid azotic, fiind demonstrată posibilitatea controlării orientării nanofirelor față de suprafața substratului. În rezultat au fost obținute nanofire înclinate față de suprafață folosind substraturi cu orientarea cristalografică (100), nanofire perpendiculare pe suprafață pentru orientarea (111)B și nanofire preponderent paralele cu suprafața substratului formate în cazul cristalelor cu orientarea (001).

Depunerea electrochimică a Au s-a dovedit a fi un instrument eficient pentru evaluarea conductibilității electrice a nanostructurilor de  $n$ -InP, fabricate prin corodarea electrochimică a cristalelor semiconductoare. Comparația depunerii electrochimice a metalelor pe nanofire și pe plachete masive de InP demonstrează, că conductibilitatea electrică a nanofirelor este similară cu cea

a cristalelor masive. Totodată, comparația electrodepunerii în impulsuri a aurului pe nanofire și pe nanopereți demonstrează că conductibilitatea nanopereților este mult mai redusă decât cea a nanofirelor. Deoarece electrodepunerea metalelor pe nanocurele de InP nu are loc, conchidem că nu există purtători de sarcină în nanocurele semiconductoare cu grosimea de câțiva nanometri. Corodarea electrochimică sau depunerea electrochimică poate fi folosită ca o metodă cost-efectivă și accesibilă pentru punerea în evidență a fluctuațiilor dopării cristalelor semiconductoare de GaN în timpul creșterii HVPE.

Anodizarea și depunerea electrochimică a metalelor pe substraturile semiconductoare masive sau poroase au impact mare asupra proprietăților de umectare a suprafețelor conducând la un comportament hidrofil sau hidrofob pronunțat. A fost demonstrat că morfologia porilor, înclinați sau perpendicular pe suprafață, joacă un rol important în trecerea de la proprietățile hidrofobe la cele hidrofile.

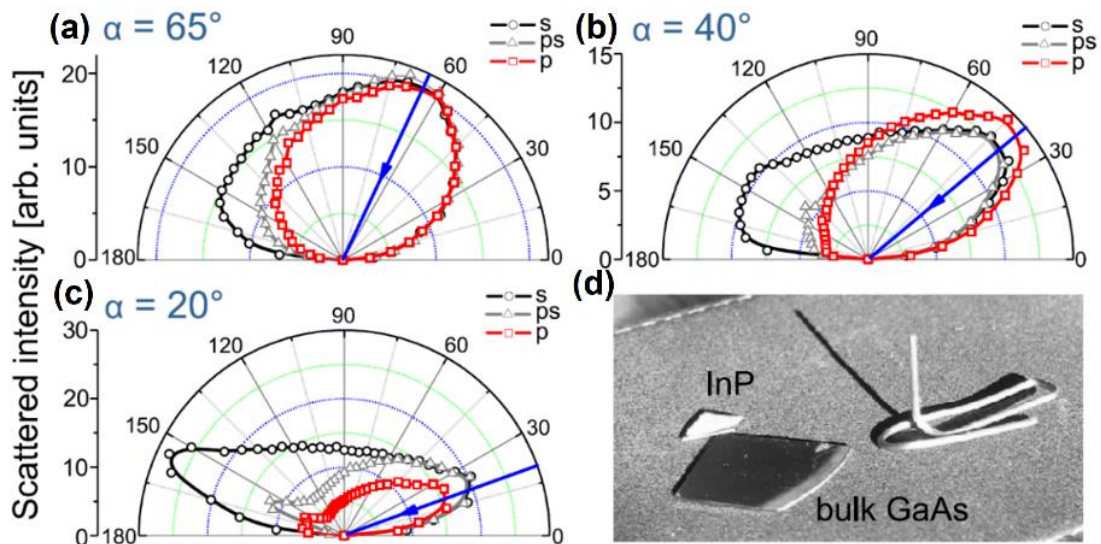
### **3. RETROREFLEXIA LUMINII ÎN COMPUȘII SEMICONDUCTORI POROȘI (InP, GaAs). NANOSTRUCTURI FOTONICE (GaN, GaP, ZnSe)**

#### **3.1 Retroreflexia anormală demonstrată pentru straturi poroase de *n*-InP**

În lucrarea [67], în 2011 a fost descoperită retroreflexia anormală, pentru un material semiconductor poros de InP cu morfologie tip plasă, care absoarbe puternic în domeniul vizibil. Retroreflexia are loc într-un unghi solid îngust, concomitent cu reflexia speculară difuză pentru toate unghiurile de incidență. Probele de InP poroase au fost fabricate prin anodizarea cristalelor de *n*-InP:Si cu orientarea cristalografică (100) și (111), având concentrația purtătorilor de sarcină liberi de  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , la care au fost aplicate diferite tensiuni de anodizare (4 V – 8 V) ce au rezultat în straturi poroase cu morfologii cu grad de porozitate diferit [67]. De menționat că orientarea cristalografică nu influențează puternic morfologia, fiindcă au fost utilizate tensiuni de anodizare pentru care are loc formarea porilor orientați după liniile de curent. Remarcabilă este o retroreflexie mai pronunțată pentru probe care au parametrii porilor din morfologia tip plasă comparabile sau mai mici decât lungimile de undă pentru lumina vizibilă, fiind un comportament netrivial și neașteptat. Din setul de opt probe, pe șase din ele a fost observată retroreflexia pronunțată a luminii [67].

Din analiza rezultatelor digramei de împrăștiere (Figura 3.1a-c) pentru diferite unghiuri de incidență și polarizări ale luminii incidente pentru stratul poros de InP a fost stabilit că la un unghi de incidență apropiat de normală ( $\alpha = 60^\circ \dots 80^\circ$ ), retroreflexia domină asupra reflexiei speculară. La unghiul de incidență ascuțit ( $\alpha = 15^\circ - 30^\circ$ ) retroreflexia persistă, iar reflexia speculară pentru lumina *s*-polarizată crește, în timp ce scade pentru lumina *p*-polarizată. De menționat că, retroreflexia este persistentă în toate cazurile, nefiind dependentă atât de unghiul de incidență, cât și de polarizarea de tip *s/p* a luminii incidente [67].





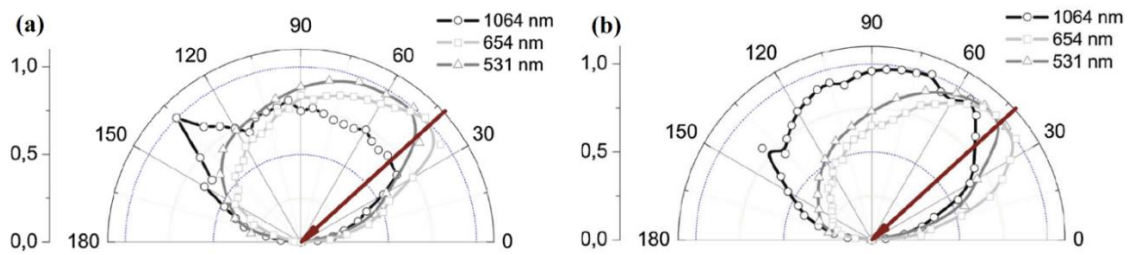
**Figura 3.1. (a-c) Diagrame de împrăștiere pentru polarizarea  $s$ ,  $p$  și mixtă  $ps$  a luminii incidente a probei poroase de  $n$ -InP pentru trei valori ale unghiului de incidență  $\alpha$ . Direcția de incidență este indicată prin săgeată. (d) Imaginea cu observarea retroreflexiei la lumina zilei, agrafă indicând direcția incidenței și o probă masivă de GaAs pentru comparație.**

**Indicatrixele de împrăștiere au fost măsurate la lungimea de undă de 531 nm, unde părțile reale  $n$  și imaginare  $\kappa$  ale indicelui de refracție complex sunt  $n=3,8$  și  $\kappa=0,5$ . Reprodus din [67]**

Dintre materialele absorbante dezordonate, trebuie menționat Si poros. Dar niciuna dintre zecile de mostre de Si poroase examinate [68] nu a arătat comportament retroreflectiv. Astfel, presupunem că atât o structură specifică de plasă, cât și o absorbție puternică sunt semnificative în înțelegerea retroreflexiei.

Ulterior, spre deosebire de cazul demonstrării retroreflexiei anormale în domeniul spectral al tranzițiilor interbandă cu valori înalte ale indicelui de refracție ( $n=3,8$ ) și ale coeficientului de absorbție ( $\alpha=10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) [67], în lucrarea [69] a fost continuată investigarea proprietăților de retroreflexie și împrăștiere ale semiconductorului poros de InP cu morfologie tip plasă nu numai în domeniul spectral al tranzițiilor optice interbandă în care împrăștierea multiplă este inhibată de absorbția puternică, ci și în regiunea spectrală infraroșie în care acest material este transparent.

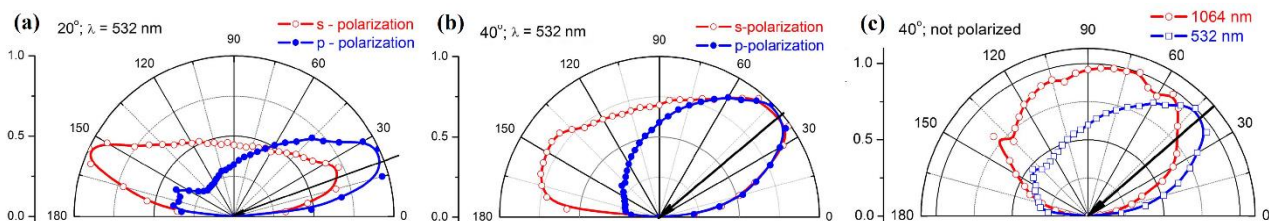
Remarcabilă este manifestarea sistematică a retroreflexiei în diagramele de împrăștiere ale fiecărei probe pentru lungimile de undă 531 nm și 654 nm (unele diagrame reprezentative sunt prezentate în Figura 3.2) unde absorbția optică (interbandă) este mare,  $\alpha=1,3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  și respectiv  $\alpha=0,6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . În același timp, caracteristica retroreflectivă dispare pentru lungimea de undă de 1,064 nm, unde absorbția este neglijabilă conform Ref. [70]. Reflexia difuză pentru 1,064 nm arată dependență unghiulară apropiată de cea observată de obicei în materialele poroase cu absorbție scăzută, diagramele de referință fiind prezentate în lucrarea [67].



**Figura 3.2. Diagrame de împrăștiere pentru două probe poroase de InP, investigate la trei lungimi de undă a laserului. Linia roșie cu săgeată reprezintă direcția fascicului laser incident. Reprodus din [69]**

Mai târziu, în lucrarea [71], formarea undelor electromagnetice longitudinale a fost sugerată ca un posibil motiv pentru fenomenul observat, fiind luate în considerație două cazuri: polarizarea *s* cu excitarea numai a undelor transversale în material („modurile luminoase”) și cazul polarizării *p*, care permite excitarea atât a undelor longitudinale, cât și a undelor transversale în mediu („modurile întunecate” și „modurile luminoase”). În lucrare au fost descrise detaliat conceptul împrăștierii coerente, modelul matematic, precum și rezultatele calculelor teoretice [71].

O sistematizare a datelor experimentale obținute pentru probă poroasă de InP este prezentată în Figura 3.3 cu scopul de a evidenția principalele regularități ale retroreflexiei anormale observate. În acest studiu, a fost utilizată armonica fundamentală (1064 nm) sau armonica a doua (532 nm) a laserului pe stare solidă în bază de Nd.



**Figura 3.3. Diagrama de împrăștiere a probei poroase de InP pentru diferite unghiuri a luminii incidente (20° (a) și 40° (b,c)), la polarizarea *s* și *p* (a,b) și în (c) pentru diferite lungimi de undă, corespunzătoare absorbției interbandă slabă (1064 nm) și puternică (532 nm) în InP.**

**Reprodus din [71]**

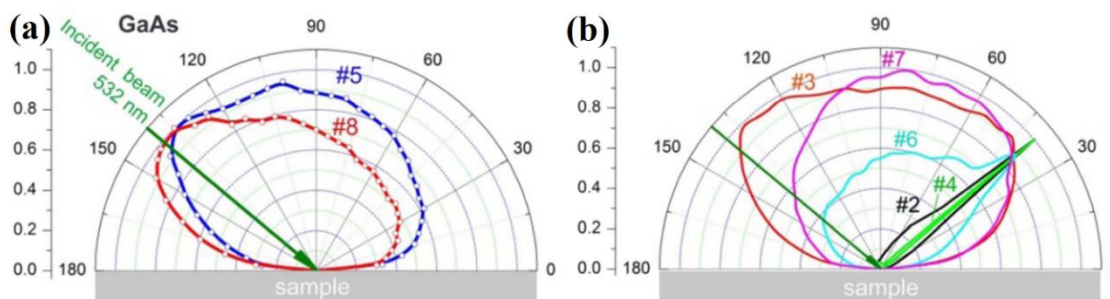
Retroreflexia este mai pronunțată pentru radiația *p*-polarizată în comparație cu polarizarea *s* (conform Figura 3.3a,b), ea arată o tendință aparentă de creștere atunci când unghiul de incidență trece de la incidența normală la cea oblică (comparați datele pentru 20° și 40°) și dispare pentru lungimile de undă corespunzătoare unei absorbții intrinseci scăzute (1064 față de 532 nm, din Figura 3.3c) [71].

### 3.2 Retroreflexia de la straturi poroase de GaAs. Compararea cu probele poroase de InP

După o serie de lucrări referitoare la observarea experimentală a retroreflexiei de la straturile poroase de InP [67,69,71,72], fenomenul a fost demonstrat experimental și pe straturile poroase de

GaAs [73,74]. La temperatura camerei, valoarea benzii interzise pentru InP și GaAs sunt de 1,34 eV (corespunzător la 925 nm) și respectiv 1,42 eV (corespunzător la 873 nm). La  $\lambda = 532$  nm parametrii optici ai GaAs sunt  $n=4$  și  $\alpha=6 \times 10^4$  cm<sup>-1</sup>, ambele valori fiind apropiate de parametrii InP. Absorbția și refracția înaltă în ambele materiale rezultă din tranzițiile optice directe interbandă, deoarece energia fotonului este considerabil mai mare decât energia benzii interzise. Straturi poroase de GaAs cu grad de porozitate diferit au fost obținute prin anodizarea cristalelor de (100) GaAs cu  $n=2 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> în regim galvanostatic la densități de curent de la 100 mA·cm<sup>-2</sup> până la 600 mA·cm<sup>-2</sup> în electrolit de HCl sau HNO<sub>3</sub>.

În Figura 3.4 sunt reprezentate indicatrixele de împrăștiere pentru șapte probe poroase de GaAs cu diverse grade de porozitate și morfologii, obținute prin anodizare în condiții diferite, indicate mai detaliat în Tabelul 1 din lucrarea [73]. Datele pentru GaAs masiv nu sunt prezentate deoarece această probă a arătat o reflexie Fresnel tipică, ca o oglindă.



**Figura 3.4. Diagrame polare ale intensității împrăștierii față de unghiul de detecție pentru șapte probe poroase de GaAs. Direcția fascicului incident este indicată de săgeata verde (140°). Probele #5 și #8 arată cea mai mare intensitate a retroreflexiei. Probele #2 și #4 prezintă reflectanță difuză datorită neomogenității de împrăștiere dictate de grad de porozitate mic, în timp ce celelalte probe prezintă o îmbinare a acestor două cazuri. Reprodus din [73]**

Din compararea rezultatelor probele anodizate în HCl [#2 (100 mA·cm<sup>-2</sup>), #3 (200 mA·cm<sup>-2</sup>), #4 (300 mA·cm<sup>-2</sup>) cu #5 (600 mA·cm<sup>-2</sup>)] și în NHO<sub>3</sub> [#6 (100 mA·cm<sup>-2</sup>) cu #8 (600 mA·cm<sup>-2</sup>)] se poate observa că, pentru fiecare dintre cele două seturi de probe, curent de anodizare de 600 mA·cm<sup>-2</sup> are ca rezultat o îmbunătățire pronunțată a luminii retroreflectate pentru probele #5 și #8. Diagrame de împrăștiere similare cu cele de pe proba #8 au fost înregistrate în patru din cele opt probe poroase de InP examinate anterior [67,69].

În lucrarea [74] a fost studiată mai detaliat dependența unghiulară a intensității de împrăștiere pentru cele două probe poroase de GaAs (#5 și #8) cu comportament de retroreflectare. Polarizarea luminii împrăștiată a fost considerată ca parametru critic în evaluarea posibilelor mecanisme de retroreflexie. În legătură cu aceasta s-a măsurat dependența intensității luminii retroîmprăștiată față de unghiul dintre polarizator (fascicul incident) și analizator (lumină retroîmprăștiată). Pentru proba

poroasă de InP și proba #8 de GaAs, ce a prezentat cea mai pronunțată caracteristică de retroreflexie, aranjamentul paralel al polarizatorului și al analizorului oferă o intensitate a luminii retroîmprăștiată de câteva ori mai mare decât în aranjamentul încrucișat. Astfel, reiese că lumina retroîmprăștiată are un grad înalt de polarizare liniară, pentru GaAs fiind egal cu 72% iar pentru InP cu 47% [74].

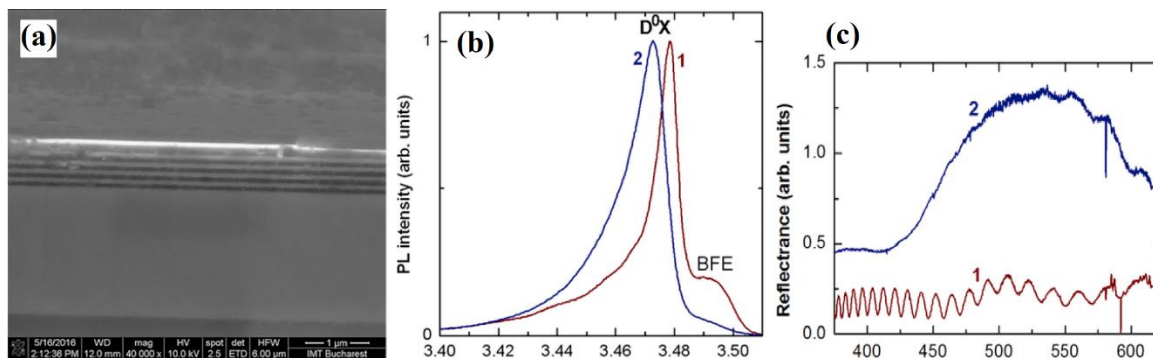
Este evident că observarea retroreflexiei luminii și conservarea polarizării sale liniare pentru morfologii poroase cu absorbție puternică bazate pe cele două materiale semiconductoare III-V diferite nu poate fi accidentală. Aceste proprietăți sunt considerate ca o demonstrație a fenomenului de împrăștiere coerentă. Dar absorbția puternică a materialului inhibă împrăștierea multiplă. Se presupun două moduri de dezvoltare a împrăștierei coerente. (i) Prima cale este dezvoltarea de la cele mai scurte căi posibile în buclă din scheletul poros. În acest caz, este suficientă o singură cale dus-întors. (ii) A doua cale se dezvoltă din împrăștierea multiplă, care devine posibilă datorită apariției undelor electromagnetice longitudinale, așa-numitele „moduri întunecate” după cum a fost raportat în lucrarea [71].

Ulterior, a fost propus un model matematic pentru calcularea radiației împrăștiată printr-un mediu poros foarte absorbant cu „moduri întunecate” [75]. S-a luat în considerare contribuția luminii împrăștiată din două zone cu aceeași pantă. Se arată că fenomenul de retroreflexie anormală descoperit anterior poate fi observat doar în cazul în care în materialul poros se menține interfața dintre mediu și vid. Pe baza acestor calcule a fost propusă schema optimă pentru detectarea și observarea retroreflexiei anormale care presupune elaborarea tehnologiei de obținere a materialelor ultra-poroase cu păstrarea interfeței dintre mediu și vid, spre exemplu anodizarea din spate a probei. Ca o alternativă tehnologică potrivită ar putea servi abordarea de fabricare a porilor paraleli cu suprafața cu implicarea proceselor FL descrisă în paragraful 2.1 și lucrările [28,46]. Anume datorită acestei tehnologii are loc formarea stratului poros îngropat sub un strat subțire de la suprafață cu grosimea de 20 nm – 60 nm.

### **3.3 Reflectoare Bragg în baza structurilor multistrat de GaN**

Straturile poroase de GaN crescute HVPE cu porozitate alternantă elaborate în capitolul 1.1 nu permit pregătirea structurii poroase multistrat într-un mod total controlat. Fabricarea controlată a structurilor poroase multistrat poate fi realizată în probe crescute MOCVD. Prin urmare în lucrarea [76], au fost elaborate condiții tehnologice pentru creșterea epitaxială MOCVD a straturilor de GaN cu concentrația purtător de sarcină de la  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (nedopată) până la  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  în straturi alternante. În acest studiu rezultatele au fost obținute pe două tipuri de probe: prima probă marcată ca #1 constă din 5 straturi de GaN cu concentrație purtătorilor de sarcină de  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  și 5 straturi de GaN nedopate; a doua probă marcată ca #2 constă din 5 straturi de GaN cu o concentrație a purtătorilor de sarcină de  $1,2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  și 5 straturi cu o concentrație de purtător de sarcină de  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Structurile multistrat au fost crescute pe un substrat de GaN nedopat. Grosimea straturilor

alternante cu conductibilitate înaltă / conductibilitate joasă este de 100 nm/50 nm, iar substratul de GaN nedopat are o grosime de 2  $\mu\text{m}$ . Cu scopul de a identifica cele mai bune condiții tehnologice pentru porosificarea selectivă a structurilor GaN, au fost testați mai mulți electroliți, cum ar fi 0,1 M KOH, 0,3 M acid oxalic și 0,3 M HNO<sub>3</sub>. Cele mai bune rezultate au fost obținute la utilizarea electrolitului de acid oxalic, în care straturile dopate sunt porosificate în timpul anodizării, în timp ce straturile nedopate, inclusiv substratul nedopat, rămân intacte (Figura 3.5a).



**Figura 3.5. (a) Imagine SEM în secțiune transversală, (b) spectrele de PL măsurate la 10 K și (c) spectrele de reflexie măsurate la 300 K a structurii poroase fabricate prin corodarea electrochimică în electrolit de 0,3 M acid oxalic la tensiunea de polarizare aplicată de 5 V pe proba de GaN crescută MOCVD (#2) constând din 5 straturi GaN cu concentrație de purtător de  $1,2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  și 5 straturi GaN cu concentrație de purtător de  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . În spectre (curba 1) înainte și (curba 2) după anodizare. Reprodus din [76]**

Posibilitățile identificate de a dirija morfologia straturilor poroase prin selectarea nivelului de dopare și corodarea electrochimică sunt importante pentru proiectarea diferitor structuri fotonice bazate pe structuri poroase de GaN multistrat, spre exemplu reflectoare Bragg.

Spectrul de PL al probei #1 (concentrație mai mică) este total dominat de emisie legată de recombinarea radiativă a perechilor electron-gol excitonice cu o contribuție predominantă din recombinarea excitonilor legați de donori neutri D<sup>0</sup>X atât în probele inițiale, cât și în cele anodizate, ceea ce este o indicație a păstrării calității înalte a materialului GaN după corodare. Pe de altă parte, poziția vârfului D<sup>0</sup>X este deplasat de la 3,480 eV la 3,473 eV după corodare, ceea ce indică relaxarea tensionării în proba corodată electrochimic. Același lucru este valabil și pentru proba #2, cu concentrație mai mare de purtători de sarcină (Figura 3.5b). Cu toate acestea, se observă o bandă de PL suplimentară cu energie mai mare la 3,493 eV, care provine din straturile puternic dopate. Această deplasare este cauzată de efectul Burstein și este guvernată de pătrunderea nivelului Fermi în benzile de conducție și de valență. Însă, intensitatea efectului este redus în proba anodizată, din cauza corodării anume a straturilor mai puternic dopate.

Fezabilitatea structurilor produse pentru proiectarea reflectoarelor Bragg sau a altor elemente fotonice a fost demonstrată prin măsurători de micro-reflexie (Figura 3.5c) însoțite de simulări și

analiză a matricelor de transfer printr-o metodă dezvoltată pentru calcularea spectrelor de reflexie optică descrise mai detaliat în lucrarea [76].

### 3.4 Lentile integrate în baza nanostructurilor GaP-metal sau ZnSe-metal

Materialele cu indice de refracție negativ (NIM) introduse de Veselago în 1968 [77], sunt materiale artificiale care prezintă proprietăți optice uimitoare și oferă posibilitatea de a construi „lentilă perfectă” care poate focaliza undele electromagnetice la o dimensiune a spotului mult mai mică decât lungimea de undă a radiației electromagnetice (numit efectul de supra-lentilă). De menționat că lucrarea lui Veselago nu a trezit interesul cercetătorilor într-o perioadă relativ lungă de timp. Decenii mai târziu, datorită dezvoltării nanotehnologiilor și a materialelor de dimensiuni reduse, un mare interes și efort s-a concentrat pentru simulările de lentile în baza meta-materialelor cu diferite configurații și compoziții capabile să opereze în special în regiunea vizibilă a spectrului.

Sergentu și colegii [78], au propus asamblarea NIM din nanotuburi de TiO<sub>2</sub> cu suprafețe interioare și exterioare acoperite cu o peliculă subțire de metal. Rezistența electrică înaltă a nanotuburilor de TiO<sub>2</sub> implică tehnici de depunere costisitoare și sofisticate pentru metalizare, cum ar fi depunerea straturilor atomare (ALD) care asigură o depunere uniformă de-a lungul întregii adâncimi a nanotuburilor.

Pe de altă parte, templatele poroase bazate pe compușii semiconductori din grupele III-V și II-VI pot fi umplute cu ușurință cu nanotuburi metalice, nanofire sau nanopuncte prin depunerea electrochimică în impulsuri datorită conductibilității electrice înalte a pereților porilor [26,46,79]. Pentru dezvoltarea lentilelor fotonice care lucrează în regiunea vizibilă a spectrului electromagnetic, ar trebui utilizate materiale care posedă bandă interzisă mai largă, de exemplu GaP și ZnSe [80].

Pentru a investiga proprietățile fotonice ale materialelor asamblate din template poroase cu pori metalizați, a fost utilizată o metodă simplificată, care se bazează pe analiza parametrului  $f$  care descrie diferența din punct de vedere al proprietăților de împrăștiere a luminii dintre materialul investigat și unul similar cu parametri geometrice identici, dar asamblat din tije cu indicele de refracție  $n = -1$ :

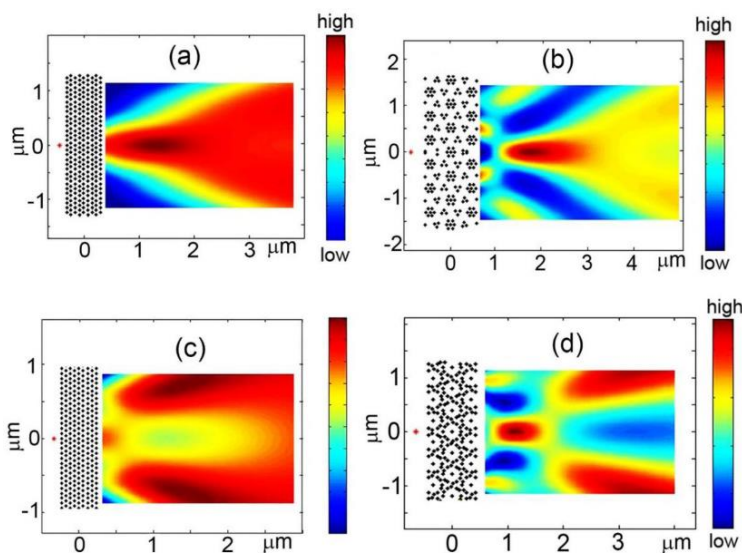
$$f = \max |D_m^{ni} - D_m|_{10 > m > -10} \quad (3.1)$$

în care  $D_m^{ni}$  și  $D_m$  sunt parametrii care determină proprietățile de împrăștiere a luminii ale materialului asamblat din tije cu  $n = -1$  și, respectiv, ale materialului investigat;  $m$  este indicele funcției cilindrice [78,81].

În lucrarea [79], rezultatele calculelor au demonstrat proprietăți de focalizare bune ale lentilelor fotonice plate asamblate din fâșii poroase de GaP metalizate cu Ag, în special la lungimi de undă mari, inclusiv domeniul spectral în infraroșu îndepărtat. Calculele au fost efectuate pentru template cu diferite diametre ale porilor (250 nm și 500 nm) împachetate într-o rețea triunghiulară cu parametrul rețelei de 500 nm. Metalizarea cu Ag a fost aleasă deoarece frecvența plasmonică se află

în domeniul spectral UV apropiat. Rezultatele simulării au demonstrat proprietăți de focalizare mult mai bune pentru lentila bazată pe templat poros de GaP metalizat cu o împachetare compactă a porilor, adică pentru diametrul porilor egal cu parametrul rețelei.

Elemente de focalizare noi și separatoare de fascicule în baza structurilor poroase de ZnSe metalizate pentru aplicații în regiunea vizibilă a spectrului a fost demonstrată și raportată în lucrarea [46]. A fost raportat că proprietățile de focalizare ale unei lentile fotonice plate asamblate din clustere de nanotuburi de ZnSe metalizate cu diametrul interior de 40 nm și grosimea peretelui de 20 nm cu un design ilustrat în Figura 3.6b sunt mai bune decât cele ale unei lentile plate realizată dintr-o placă poroasă de ZnSe cu aranjare regulată a porilor cu diametrul de 40 nm și grosimea peretelui de 40 nm din Figura 3.6a, atât porii, cât și nanotuburile fiind metalizate cu o peliculă de Ag cu o grosime de 6 nm.



**Figura 3.6. Hărțile intensității câmpului electric a vederi în secțiune transversală a sistemului 2D sursă-imagine la energia fotonului de 1,48 eV pentru o lentilă plată cu rețea triunghiulară constând din (a) pori de ZnSe metalizați cu diametrul porilor de 40 nm; (b) placă asamblată din grupuri de nanotuburi de ZnSe metalizate cu diametrul interior de 40 nm. (c,d) La fel ca și configurațiile aranjării porilor și nanotuburilor metalizate de ZnSe din (a,b) dar cu următorii parametri: energia fotonului de 1,45 eV și diametrul interior de 22 nm. Reprodus din [26]**

S-a constatat că proprietățile fotonice ale structurilor poroase și nanotuburilor metalizate sunt determinate atât de aranjarea nanoporilor sau nanotuburilor, cât și de dimensiunile lor geometrice și materialul semiconductor utilizat. Prin scăderea diametrului porilor sau a diametrului interior al nanotuburilor de două ori, funcția plăcii fotonice poate fi schimbată de la o lentilă de focalizare (Figura 3.6a,b) la un separator de fascicul (Figura 3.6c,d).

Rezultatele obținute au fost comparate cu rezultatele lentilelor plate în baza nanotuburilor de TiO<sub>2</sub> [80], demonstrând o focalizare similară cu lentila plată din ZnSe poros cu aranjamentul rețelei

triunghiulare a porilor, dar focalizarea este la o distanță mai mare de lentilă, în timp ce proba cu clustere de nanotuburi de titan aranjate în supra-rețele demonstrează efectul de supra-lentilă.

De menționat că forma porilor în templatele semiconductoare elaborate în cadrul temei date poate fi ajustată de la circulară la triunghiulară sau pătrată, folosind substraturi cu orientări cristalografice diferite, supuse anodizării în diferiți electroliți după cum este mai detaliat raportat în lucrarea recentă [28]. Conductibilitatea înaltă a scheletului poros oferă condiții perfecte pentru o depunere uniformă a metalului pe suprafața internă a templatului poros, indiferent de forma geometrică a porilor, nanotuburile metalice depuse preluând forma geometrică a porilor, după cum a fost demonstrat în lucrarea [79,82]. Mai mult decât atât, pentru a evita necesitatea clivării stratului poros, s-a dezvoltat metoda tehnologică pentru prepararea templatelor cu pori orientați paralel cu suprafața superioară a substratului, după cum este descris în capitolul 2.1 și lucrările [26,46], cu posibilitatea de inginerie a morfologiei porilor din punct de vedere al direcției de propagare a lor [28].

### 3.5 Concluzii la capitolul 3

Fenomenul de retroreflexie observat pentru lumina împrăștiată de probele poroase de GaAs și InP se realizează în cazul valorilor mari ale indicilor de absorbție și de refracție ale materialului. Retroreflexia observată poate fi luată în considerare în circuitele optice bazate pe InP și GaAs. În anumite condiții, retroreflexia poate fi utilizată în componente optoelectronice pentru a îmbunătăți eficiența extracției luminii.

A fost observată o polarizare liniară pronunțată în probe poroase de InP și GaAs, care coincide cu cea a radiației incidente, ceea ce indică retroîmprăștierea coerentă, care implică generarea de unde electromagnetice longitudinale la interfețe. Diagrama de împrăștiere unghiulară este în general asimetrică, ceea ce se explică prin contribuția împrăștierii incoerente dintr-un mediu anizotrop cu pierderi la incidența oblică a radiației.

Prin intermediul corodării electrochimice au fost obținute structuri poroase multistrat atât în baza materialului GaN crescut prin tehnologia HVPE, cât și celui crescut prin MOCVD. În GaN HVPE structura poroasă este obținută datorită auto-modulării necontrolate a dopării în timpul creșterii substraturilor. În straturi GaN crescute MOCVD pot fi de asemenea fabricate structuri poroase multistrat cu un design spațial controlat.

Optimizarea condițiilor tehnologice de anodizare în electroliți de acid oxalic și KOH a permis obținerea de structuri poroase multistrat de calitate înaltă, potrivite pentru aplicații în reflectoare Bragg. Fezabilitatea structurilor produse pentru proiectarea reflectoarelor Bragg sau a altor elemente fotonice a fost demonstrată prin măsurători de micro-reflexie optică însoțite de analiză a matricei de transfer și simulări printr-o metodă dezvoltată pentru calcularea spectrelor de reflexie optică.

Importanța structurilor hibride în baza nanotemplatelor semiconductoare cu nanotuburi metalice crescute în interiorul porilor pentru aplicații fotonice a fost demonstrată prin calculele



proprietăților fotonice. În baza GaP/Pt sau ZnSe/Pt au fost demonstrate perspectivele pentru dezvoltarea divizoarelor de fascicul și a elementelor de focalizare cu un efect clar de supra-lentilă.

## **4. APLICAȚII ALE NANOSTRUCTURILOR SEMICONDUCTOARE ELABORATE**

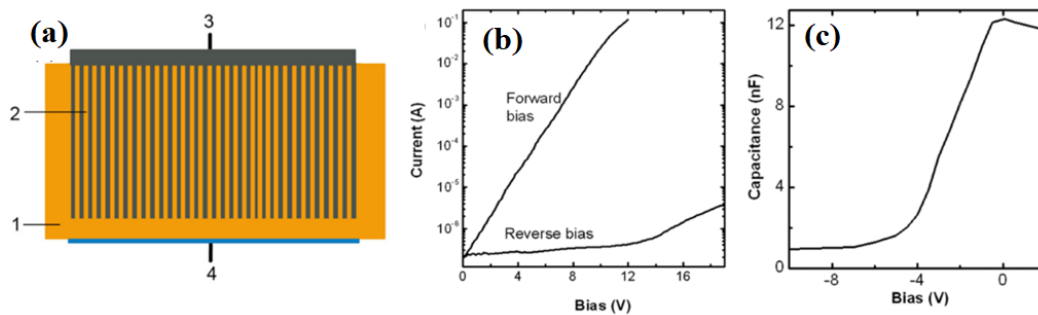
### **4.1 Dispozitivul Varicap în baza nanocompozitelor GaP-metal**

În lucrarea [79], a fost raportat formarea unei joncțiuni de barieră Schottky la interfața semiconductor-metal cu o zonă de contact internă imensă ce implică o capacitate enormă, exploatată ulterior într-un dispozitiv cu capacitate variabilă bazat pe rețele metal-semiconductor bidimensionale, fabricate prin depunerea electrochimică în impulsuri a platinei pe pereții porilor din interiorul templatului de GaP cu pori paraleli [82].

În procesul de elaborare a dispozitivului cu capacitate variabilă au fost luate în considerare două aspecte importante și anume: (i) asigurarea valorii ridicate a barierei Schottky (aproximativ 1,1-1,3 eV pentru Pt-GaP) și (ii) alegerea corectă a lățimii pereților scheletului poros, pentru a asigura suprapunerea celor două regiuni de epuizare din pereții scheletului, pornind de la un anumit potențial aplicat. Prin urmare, lățimea unui perete dintre pori nu poate fi mai mică decât două regiuni sărăcite de sarcină fără potențial aplicat. Grosimea stratului poros de GaP a fost de 70  $\mu\text{m}$  în substratul de 500  $\mu\text{m}$  grosime.

Contactul Schottky a fost format pe suprafața interioară și ulterior pe suprafața superioară a porilor de GaP prin depunerea electrochimică în impulsuri succesivă a Pt. Depunerea electrochimică succesivă înseamnă că după formarea nanotuburilor de Pt pe suprafața internă a porilor la aplicarea impulsurilor cu o durată de 100  $\mu\text{s}$  și pauza între impulsuri de 1 s (regiunea 2 din Figura 4.1a), pauza dintre impulsuri a fost redusă până la 10 ms cu scopul de a nu permite pătrunderea ionilor de metal în interiorul stratului poros [66]. În acest regim a fost asigurată depunerea la interfața stratului poros și a electrolitului, astfel concreșcând fiecare nanotub de Pt cu filmul subțire de Pt depus pe suprafață (regiunea 3 din Figura 4.1a). Contactul ohmic din partea din spate a probei a fost realizat prin depunerea indiului (regiunea 4 din Figura 4.1a).

Caracteristicile curent-tensiune și capacitate-tensiune măsurate ale dispozitivului elaborat sunt reprezentate în Figura 4.1b și respectiv Figura 4.1c. Din caracteristica capacitate-tensiune se poate observa că capacitatea începe să scadă brusc de la 12 la 2 nF la potențialul negativ aplicat în intervalul de la 0,5 la 4 V, ceea ce indică faptul că dispozitivul atinge o variație a densității capacității de aproximativ  $6 \times 10^{-3} \text{ pF} \cdot \text{V}^{-1}$  per  $1 \mu\text{m}^2$  [79,80].



**Figura 4.1. (a) Reprezentarea schematică a dispozitivului cu capacitate variabilă: 1 - substrat de GaP; 2 – templat poros de GaP cu nanotuburi de Pt; 3 – contact Schottky de Pt depus în interiorul porilor și pe suprafața frontală a templatului; 4 - contact ohmic. (b) Caracteristicile curenț-tensiune. (c) Caracteristica capacitate-tensiune. Reprodus:(a) din [80], (b,c) din [79]**

Această valoare este mult mai mare în comparație cu alte dispozitive cu capacitate variabilă bazate pe joncțiunea  $p-n$  planară sau filmul bidimensional de metal depus pe suprafața semiconductorului. Recent, cu scopul de a mări și mai mult capacitatea efectivă, a fost propusă și optimizată abordarea tehnologică de depunere electrochimică în impulsuri în templat de GaP poros cu adâncimea de 300  $\mu\text{m}$  [83] față de 70  $\mu\text{m}$  [79]. Optimizarea parametrilor electrodepunerii a demonstrat că depunerea uniformă a nanotuburilor de Pt în interiorul porilor de GaP cu lungimea de 300  $\mu\text{m}$  are loc la durată impulsului de 100  $\mu\text{s}$  și pauza între impulsuri de 3 secunde, timp de 15 ore.

#### 4.2 Fotodetectori, senzori de gaz în baza nanostructurilor de InP și GaAs

Compușii semiconductori poroși din grupa III-V elaborați în cadrul lucrării date, în special InP și GaAs s-au dovedit a fi atractivi pentru aplicații optoelectronice în calitate de fotodetectori [83,84], datorită proprietăților mult mai avansate decât ale Si. În afară de această, datorită suprafeței interne mari, semiconductorii poroși prezintă interes pentru dezvoltarea senzorilor de gaze [85].

În lucrarea [85], au fost fabricate membrane poroase de InP cu morfologie controlată prin anodizarea substratelor de  $n$ -InP în electrolit de NaCl, fiind ulterior funcționalizate cu nanopuncte de Au prin galvanizare în regim de tensiune pulsantă. Fotoluminescența și caracterizarea fotoelectrică a membranelor fabricate a demonstrat păstrarea calității cristaline înalte a templatului poros, pasivarea efectivă a suprafeței poroase și captarea luminii în interiorul rețelei poroase. Expunerea suprafeței interne imense a templatului poros la mediul cu hidrogen duce la pasivarea suplimentară a suprafeței poroase. De asemenea, a fost demonstrat că interacțiunea moleculelor de gaz cu suprafața poroasă este influențată și de nanopunctele de Au depuse în interiorul porilor, punctele de Au prezintă activitate catalitică ridicată în timpul interacțiunii cu gazele de  $\text{H}_2$  și  $\text{CO}$ , astfel sporesc răspunsul și reduc timpul de răspuns (5 s). A fost stabilit că aceste proprietăți depind puternic de morfologia aurului depus, care este controlată prin durată de depunere (10 min sau 30 min) și de concentrația purtătorilor de sarcină liberi din templatul semiconductor poros, în special pentru  $n=1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Îmbunătățirea proprietăților senzoriale la depunerea timp de 30 min este explicată prin

interconectarea nanopunctelor de Au formând nanotuburi de Au în interiorul porilor de InP conform mecanismului de „electrodepunere în salturi” [54].

Integrarea nanostructurilor semiconductoare în dispozitive electronice și optoelectronice devine o provocare din punct de vedere al elaborării contactelor electrice. În lucrarea [84], a fost demonstrată aplicabilitatea unui nanoperete ultra-subțire de InP (Figura 2.4c și Figura 2.7c), cu dimensiuni laterale de câțiva micrometri și grosimea de 10 nm, în calitate de fotodetector în regiunea IR. Spre deosebire de cazul examinat mai sus, în care au fost folosite membrane poroase de InP, contactatele fiind realizate cu ajutorul pastei de Ag, nanoperetele de InP a fost contactat cu ajutorul fluxului focalizat de ioni (FIB) folosind Pt ca metal de contactare. Din dependența fotocurentului la întuneric și iluminare la tensiunea aplicată de 10 V la puterea de excitare de  $800 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  au fost calculați parametrii fotodetectorului în baza nanoperetelui ultra-subțire de InP: fotorăspunsul  $R=1,3 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$  și detectivitatea  $D=1,28\times 10^{10} \text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$ .

Ulterior, aplicabilitatea nanofirelor de GaAs elaborate în capitolul 2.2 (Figura 2.3b) a fost demonstrată în calitate de fotodetector în regiunea IR al spectrului [83]. Mai mult, a fost studiată fezabilitatea a trei metode pentru elaborarea contactelor la nanofirul individual de GaAs.

Prima abordare este contactarea folosind metoda FIB. În acest caz, caracteristica curent-tensiune măsurată a fotodetectorului elaborat a demonstrat formarea contactelor Schottky din cauza utilizării Pt, și necesită o tensiune aplicată de cel puțin 8 V pentru dispozitivul fabricat. De menționat că fabricarea contactelor prin FIB este foarte costisitoare și necesită multe ore de lucru în cameră curată și echipament costisitor.

A doua abordare se bazează pe fabricarea contactelor prin litografie cu fascicul laser. Echipamentul folosit în acest caz nu este atât de scump. Posibilitatea de a alege metalul depus prin pulverizarea cu magnetron (de exemplu, Cr/Au) oferă avantajul de a obține contacte ohmice, rezultând în dependență liniară a fotodetectorului, fiind posibilă funcționarea la tensiunea de 5 V, atingând un fotorăspuns de  $100 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$  și  $D=1,2\times 10^9 \text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$ . Investigarea parametrilor în funcție de diametrul nanofirelor de GaAs cu un design optimizat al contactelor a fost studiată în cadrul altei teze de doctorat [86], rezultatele fiind publicate în lucrarea [48].

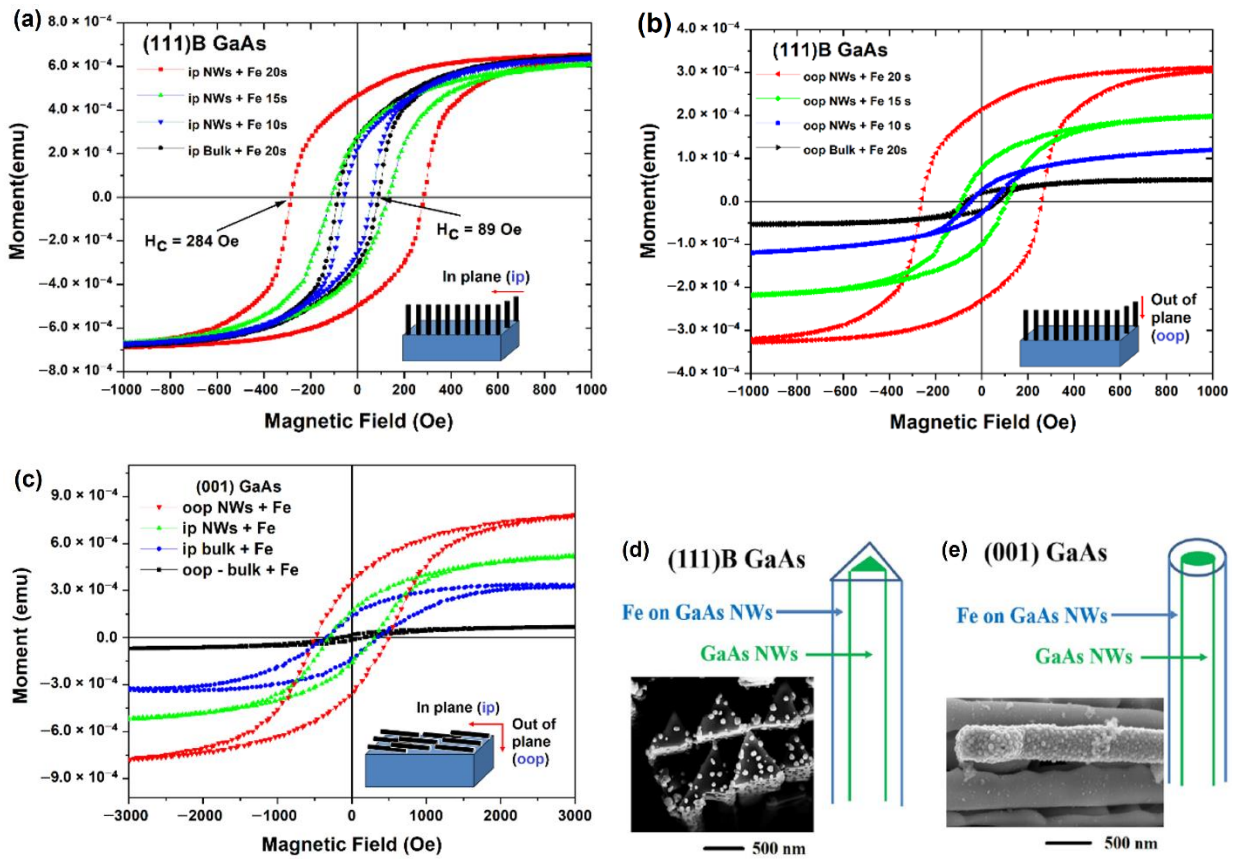
Ca altă abordare, reprezentând o fabricare cost-efectivă, ar putea servi depunerea nanofirelor pe cipuri de Si/SiO<sub>2</sub> cu contacte prefabricate pe suprafața substratului. În pofida accesibilității și a costului redus al acestei metode, trebuie de menționat că fotodetectorul fabricat prin această abordare a demonstrat o degradare în timp după 3 luni. Cauza ar putea fi legată de formarea unui contact instabil, nanofirul este plasat doar pe contactul metalic și orice acțiune mecanică, stres electric sau gradient de temperatură pot afecta integritatea contactului dintre nanofir și suprafața de contact. Această metodă ar putea fi recomandată doar pentru investigarea expresă a proprietăților electrice ale

nanofirelor fabricate cu depunerea ulterioară a contactelor prin litografia cu fascicul laser sau FIB [83].

### 4.3 Rețele de nanofire miez-înveliș GaAs-Fe și GaAs-NiFe fabricate prin metode electrochimice

În acest paragraf discutăm rezultatele sistematizate ale depunerii straturilor de Fe [49] și NiFe [87,88] cu conținut de Ni de 65%, 80% și 100%, atât pe substraturi planare de GaAs, cât și pe rețele de nanofire fabricate prin anodizarea substraturilor de *n*-GaAs cu orientarea cristalografică (111)B și (001). Optimizarea procesului de depunere a Ni a fost realizată și în straturi poroase de InP [57].

În Figura 4.2a sunt prezentate bucle de histerezis măsurate cu ajutorul vibrating sample magnetometer (VSM) în configurație „în-plan” pe o rețea de nanofire fabricate pe substrat de GaAs (111)B, procedura de anodizare fiind descrisă mai detaliat în capitolul 2.2 și lucrarea [49].



**Figura 4.2. Buclele de histerezis măsurate în configurație „în-plan” (a,c) și „perpendicular pe plan” (b,c) pe o rețea de nanofire preparate pe plachete GaAs (111)B (a,b) și (001) în (c) în comparație cu cele măsurate pe substratul acoperit cu o peliculă de Fe. (d,e) Reprezentarea schematică și demonstrarea experimentală de formare a nanofirelor cu formă geometrică diferită și ca rezultat a învelișului de metal. Reprodus: (a-c) din [49], (d,e) din [42]**

În astfel de configurație, câmpul magnetic este aplicat perpendicular pe rețeaua de nanofire de GaAs. Pentru comparație, sunt prezentate și buclele de histerezis măsurate pe substratul masiv acoperit de un film de Fe. Se poate observa că coercitivitatea nanofirelor după depunerea Fe timp de

10 s este aproape aceeași cu cea a substratului masiv după depunerea de Fe timp de 20 s și crește de la 62 la 284 Oe odată cu creșterea timpului de depunere a Fe de la 10 la 20 s. Raportul de remanență  $M_r/M_s$  (RR) crește și el de la 0,35 la 0,70 odată cu creșterea timpului de depunere.

În mod similar, pentru cazul magnetizării „perpendicular pe plan”, coercitivitatea nanofirelor după depunerea Fe timp de 10 s este aproape aceeași cu cea a substratului după depunerea de Fe 20 s și crește de la 46 la 260 Oe la creșterea timpului de depunere a Fe de la 10 la 20 s (Figura 4.2b). Raportul de remanență crește, de asemenea, de la 0,22 la 0,68 cu o creștere a timpului de depunere.

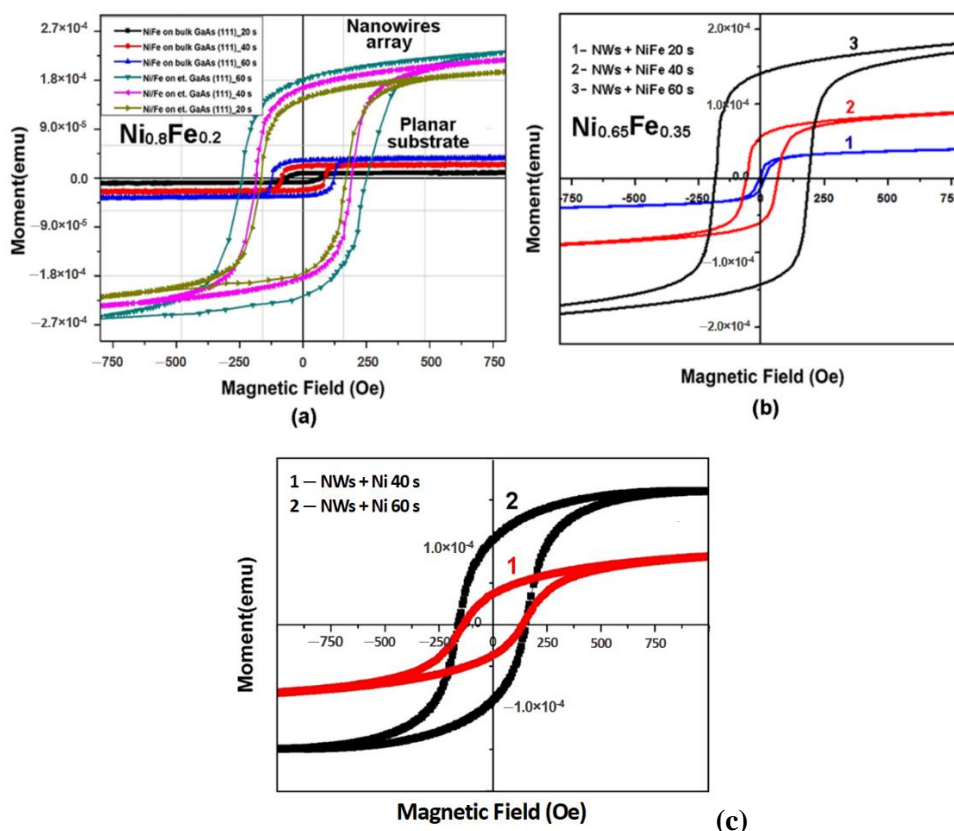
Pentru rețeaua de nanofire fabricate în baza substratului de GaAs cu orientarea cristalografică (001), nanofirele fiind orientate paralel cu suprafața probei, toți parametrii magnetici (momentul de saturație, coercitivitatea și remanența) sunt mai mari în configurația „perpendicular pe plan”, adică atunci când câmpul magnetic este perpendicular pe rețeaua de nanofire, în comparație cu cazul magnetizării „în-plan” Figura 4.2c. Compararea caracteristicilor magnetice ale rețelei de nanofire cu cele ale filmului magnetic de pe substrat, relevă faptul că acestea nu diferă semnificativ pentru configurația „în-plan”, însă sunt mult mai mari pentru configurația „perpendicular pe plan”. În special, raportul de remanență este de două ori mai mare, iar forța coercitivă este de trei ori mai mare [49].

În lucrarea [87], a fost efectuată o analiză comparativă a proprietăților magnetice în configurația „în-plan”, în ceea ce privește momentul de saturație și remanență, raportul de remanență și coercitivitatea, pentru structuri miez-înveliș GaAs/Ni cu conținut diferit de Ni. Cercetările au fost concentrate pe nanofire obținute prin anodizarea substratului de GaAs (111)B fiindcă nanofirele au o formă geometrică triunghiulară în comparație cu nanofirele circulare obținute prin anodizarea substraturilor cu orientarea (001) conform Figura 4.2d,e [42].

A fost stabilit că atât momentul magnetic, cât și forța coercitivă sunt mult mai mari pentru rețelele de nanofire decât pentru substraturi planare la grosimi similare de acoperire Figura 4.3a. Acoperirile din aliaje  $Ni_{0,65}Fe_{0,35}$  pe nanofirele de GaAs (Figura 4.3b) sunt mai sensibile la timpul de depunere în comparație cu acoperirile cu permalloy ( $Ni_{0,80}Fe_{0,20}$ ). Cu toate acestea, parametrii magnetici au valori apropiate pentru acoperiri cu depunerea de 60 s. Parametrii magnetici (momentul magnetic și forța coercitivă) al acoperirilor de Ni pe rețelele de nanofire de GaAs, nu sunt foarte diferiți de cei ai acoperirilor  $Ni_{0,65}Fe_{0,35}$  la depunerea timp de 60 s (Figura 4.3c). Cu toate acestea, raportul de remanență  $M_r/M_s$  este mai mic pentru acoperirea cu Ni, în comparație cu  $Ni_{0,65}Fe_{0,35}$  și permalloy [87].

Datele sistematizate ale parametrilor magnetici pentru substraturi planare și nanofire de GaAs cu înveliș metalic sunt elucidate în tabele din lucrarea [49] pentru GaAs-Fe, [87] pentru GaAs-NiFe cu conținut diferit de Ni, precum și pentru sistematizarea comparativă a acoperirilor de Fe și NiFe în lucrarea [88]. A fost stabilit că parametrii magnetici sunt mai pronunțați pentru nanofirele acoperite

cu NiFe și Fe în comparație cu structurile planare metalizate. Coercitivitatea este mai mare (170 Oe) pentru ambele configurații de câmp magnetic pe nanofirele GaAs acoperite cu NiFe depuse timp de 60 s în regim potențiosstatic, în timp ce raportul de remanență este de aproximativ 0,7 pentru ambele configurații. Același raport de remanență de aproximativ 0,7 este măsurat pentru ambele configurații de câmp magnetic pe nanofire de GaAs fabricate pe substraturi de GaAs (111)B și acoperite cu Fe timp de 20 s în regim galvanostatic, în timp ce coercitivitatea este de aproximativ trei ori mai mare decât cea măsurată pe structuri plane cu același înveliș. Cea mai mare valoare a coercitivității (aproximativ 500 Oe) a fost atinsă pe nanofirele de GaAs fabricate pe substraturi de GaAs (001), atunci când a fost măsurată în configurația câmpului magnetic „perpendicular pe plan”, adică cu câmpul magnetic perpendicular pe axa nanofirelor. Cu toate acestea, raportul de remanență este de aproximativ 0,5 pentru acest caz, ceea ce este mai mic decât 0,7 măsurat pentru acoperirile de NiFe și Fe pe nanofire obținute pe substraturi de GaAs (111)B.



**Figura 4.3. Bucle de histererezis măsurate pe substraturi de GaAs (111)B: (a) acoperite cu permalloy ( $\text{Ni}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}$ ) substraturi planare și anodizate (nanofire); (b,c) rețele de nanofire de GaAs acoperite cu  $\text{Ni}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}$  (b) și Ni (c). Reprodus din [87]**

În lucrarea [57] a fost demonstrată o altă posibilitate de depunere a nanopunctelor de Ni în interiorul templatelor poroase de InP. În cazul dat, nanopuncte metalice sunt depuse pe pereții interiori ai porilor, diametrul porilor fiind dirijat în diapazonul 80 nm – 500 nm, iar grosimea pereților, adică distanța dintre pori de la 100 nm – 700 nm, prin alegerea substraturilor semiconductoare de InP cu concentrația purtătorilor de sarcină de  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  sau  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Abordarea dată oferă

posibilități mai mari din punct de vedere al alegerii distribuției spațiale a nanopunctelor metalice, în special datorită abordărilor elaborate în capitolul 2.1 ce permite fabricarea porilor paraleli cu suprafața [46] și dirijarea direcției lor de propagare [28].

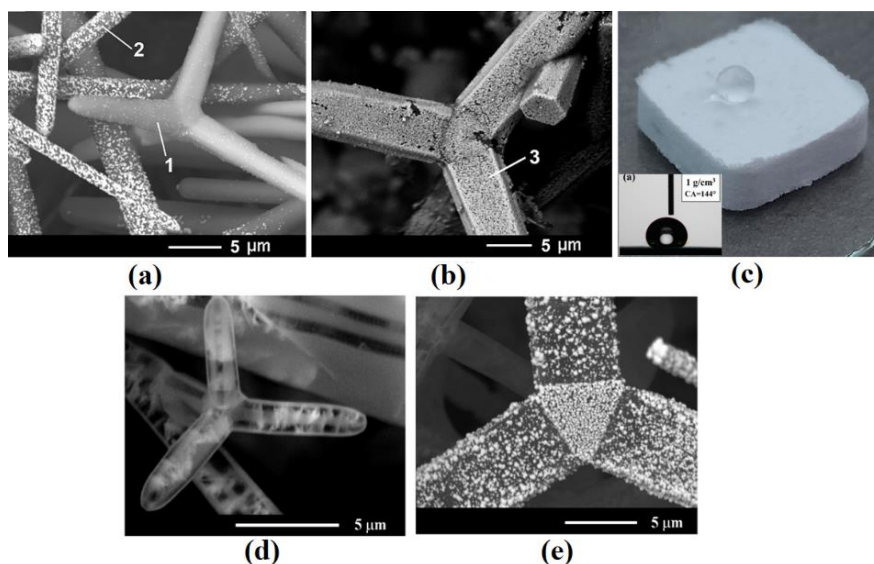
#### **4.4 Micro- și nano-structuri funcționalizate cu aur ca platforme pentru fabricarea de micro-nano-arhitecturi hibride 3D pe bază de semiconductori**

Recent, a fost demonstrată o îmbunătățire a performanțelor fotocatalitice ale unui nou material elaborat, numit  $\text{aero-Ga}_2\text{O}_3$ , datorită funcționalizării cu metale nobile [89]. În studiul lor [89], autorii au folosit o abordare bazată pe un templat compus dintr-o rețea de microtetrapozi de ZnO. Procesul tehnologic a constat din patru etape tehnologice. În primul pas, pulverizarea auriului a fost realizată pe microtetrapozii de ZnO. În a doua etapă, un strat de GaN a fost depus prin HVPE peste microtetrapozii de ZnO funcționalizați cu Au. În timpul creșterii HVPE a GaN, a avut loc dizolvarea simultană a ZnO, care a dus la formarea de microtuburi de GaN, decorate cu Au pe suprafața internă. În a treia etapă, a fost realizată o altă funcționalizare cu Au prin pulverizare, deja pe suprafața externă a microtuburilor de GaN. În final, microtuburile de GaN/Au au fost supuse tratamentului termic în aer pentru transformarea în  $\text{aero-Ga}_2\text{O}_3/\text{Au}$ . Cu toate acestea, trebuie menționat faptul că este imposibil de realizat o depunere uniformă de-a lungul adâncimii templatului prin pulverizare. În plus, acest proces tehnologic este destul de complex.

Datorită faptului că oxidul de galiu posedă rezistivitate electrică ridicată, funcționalizarea cu metale nobile prin depunerea electrochimică este o provocare. În continuare, a fost demonstrată o abordare fezabilă și cost-eficientă, care permite funcționalizarea uniformă cu nanopuncte de Au a rețelelor de nanofire de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  prin metode electrochimice [66]. Fluxul tehnologic al procesului constă din două etape: (i) depunerea electrochimică a nanopunctelor de Au ( $U=-16$  V,  $t_{\text{on}}=100$   $\mu\text{s}$ ,  $t_{\text{off}}=1$  s timp de 300 s) pe o rețea de nanofire semiconductoare produse prin anodizarea substraturilor de  $n\text{-GaAs}$  (111)B (conform descrierii din capitolul 2.2, Figura 2.3b); (ii) urmat de oxidarea nanofirelor semiconductoare funcționalizate cu Au prin tratamentul termic la temperatura de 800 °C timp de o oră în aer.

Depunerea de nanopuncte de Au pe rețelele de microtetrapozi de ZnO cu densitate controlată va rezulta în structuri hibride, care pot fi utilizate în continuare ca puncte de nucleere a catalizatorului pentru creșterea nanofirelor semiconductoare cu compoziția necesară. Având în vedere că direcția preferențială de creștere a nanofirelor este perpendiculară pe substratul utilizat, este de așteptat ca creșterea lor în direcțiile radiale ale brațelor tetrapozilor să aibă ca rezultat fabricarea de ansambluri de micro-nano-structuri mai complexe, cu design și morfologie controlată pentru diverse aplicații. Însă, se consideră că tetrapozii de ZnO crescuți prin metoda de transport din flacără posedă o rezistență electrică înaltă [90].

În lucrarea recentă [91], prin aplicarea depunerii electrochimice în impulsuri cu o lungime a impulsurilor de 50  $\mu$ s, a fost demonstrat experimental că totuși tetrapozii de ZnO posedă o conductibilitate suficientă pentru o funcționalizare uniformă cu nanopuncte de Au. A fost stabilit că densitatea nanopunctelor de Au depuse este diferită pentru diferiți microtetrapozi din aceeași probă. Formarea de nanopuncte rare pe microtetrapodul 1 din Figura 4.4a indică rezistivitatea sa electrică ridicată, așa cum s-a observat anterior [90,92,93], în timp ce depunerea de nanopuncte de Au pe microtetrapodul 2 sugerează o conductibilitate electrică moderată. Imaginea din Figura 4.4b demonstrează că conductivitatea microtetrapozilor de ZnO poate atinge chiar o valoare suficient de mare pentru depunerea unui monostrat de nanopuncte de Au, așa cum s-a observat pentru microtetrapodul 3. Aceste observații sugerează că sunt necesare investigații suplimentare pentru a elabora condiții tehnologice care să permită producerea de rețele alcătuite din microtetrapozi din ZnO cu conductivitate electrică controlată, care ar putea fi potrivite pentru producerea de ansambluri complexe de micro-nanostructuri cu design controlat prin creșterea VLS a nanofirelor semiconductoare cu compoziție chimică variată pe suprafața brațelor microtetrapozilor de ZnO.



**Figura 4.4. (a,b) Imagini SEM ale microtetrapozilor de ZnO acoperite cu nanopuncte de Au înregistrate pe diferite regiuni ale unui pelet presat din (c). (c) Imagine foto a unei picături de apă pe suprafața tetrapozilor de ZnO înainte de tratamentul termic, indicând un  $CA=144^\circ$ . Imagini SEM a tetrapodului gol de GaN din proba de aero-GaN până (d) și după depunerea electrochimică în impulsuri (e). Parametrii de electrodepunere:  $t_{on}=50 \mu s$ ;  $t_{off}=1 s$ ;  $U = -15 V$ ,  $t_{dep}=120 s$ . Reprodus: (a,b) din [91], (c) din [94], (d,e) din [62]**

De remarcat faptul că peleții presați de ZnO cu densitatea de  $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  au demonstrat proprietăți hidrofobe (Figura 4.4c), fiind nepotrivite pentru depunerea electrochimică ce presupune penetrarea electrolitului în interiorul arhitecturii 3D ultra-poroase. În lucrarea recentă [94], a fost demonstrată posibilitatea de control al proprietăților hidrofobe/hidrofile ale rețelelor de microtetrapozi de ZnO



prin intermediul tratamentului termic (TT). Rețelele de microtetrapozi de ZnO produse prin sinteza transportului flăcării s-au dovedit a fi hidrofobe, dar au devenit super-hidrofile după TT la 950 °C timp de 1 oră în aer. Din start, TT era menit doar pentru asigurarea sudării brațelor microtetrapozilor de ZnO după presarea în peleți, oferind o stabilitate mecanică mai înaltă.

Funcționalizarea cu nanopuncte de Au prin electrodepunere s-a dovedit a fi fezabilă și pe nanoarhitecturile 3D ultra-poroase alcătuite din micro-nano-tetrapozi din aero-GaN [62]. Imaginea SEM a unui microtetrapod de GaN gol în interior, extras din materialul aero-GaN, este reprezentată în Figura 4.4d. Electrodepunerea în impulsuri a Au pe un astfel de microtetrapod cu lungimea impulsului de 50 μs a dus la acoperirea acestuia cu nanopuncte de Au, așa cum se arată în Figura 4.4e. În cadrul acestei lucrări, electrodepunerea în impulsuri a fost folosită pentru estimarea conductibilității electrice (abordare propusă și demonstrată în capitolul 2.4) a microtetrapodului de aero-GaN fiind observată o densitate a nanopunctelor de Au mai mare anume în regiunea în care brațele microtetrapozilor se intersectează, ceea ce indică o conductibilitate electrică mai înaltă a acestei regiuni în comparație cu conductivitatea brațelor microtetrapozilor.

**Tabelul 4.1. Rezultatele sistematizate ale compuşilor semiconductori poroși III-V și II-VI cu ingineria morfologiei elaborați în lucrarea dată prin metode electrochimice [42]**

Compus semicond uctor	E <sub>g</sub> , (eV)	Concentrația purtătorilor de sarcină, (cm <sup>-3</sup> )	Diametrul porilor, tensiunea aplicată necesară, alte detalii.	Electrolitul tipic	Ref.
GaAs	1,42	2×10 <sup>18</sup> (111)B, (111) și (001)	100 - 400 nm nanofire triunghiulare cu orientare perpendiculară, înclinată sau paralelă cu suprafața, 4 V.	HNO <sub>3</sub>	[48,49]
InP	1,34	1,3×10 <sup>18</sup>	Pori paraleli cu suprafața.	NaCl	[46]
		1,3×10 <sup>18</sup>	Morfologii după design cu implicarea proceselor fotolitografice.	NaCl	[28,42]
		1,7-3×10 <sup>18</sup>	100-150 nm; Structuri poroase 3D, 100 – 350 mA cm <sup>-2</sup> , sau tensiuni aplicate consecutiv 2 V- 4 V -6 V.	NaCl, HCl	[28,42]
		1,3×10 <sup>18</sup>	Nanofire - 50 nm; nanopereți cu grosimea de 10 nm; nanocurelușe cu grosimea de câțiva nm la tensiunea aplicată de 15 V pentru 3 s.	HCl	[52]
		2×10 <sup>17</sup>	Straturi poroase auto-ordonate cu diametrul porilor de 200 nm la 20 V.	NaCl	[57]
GaP	2,26	2-8×10 <sup>17</sup>	Pori circulari cu diametrul de 300-500 nm, 25 V.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[79]
		2-8×10 <sup>17</sup> (100)	Pori cu formă pătrată, 100 nm la 15 V.	HBr	[28]
		3×10 <sup>17</sup> (111)	Pori cu formă triunghiulară, 100 nm la 15 V.	HBr	[28]
GaN	3,4	MOCVD 2,5×10 <sup>18</sup>	Structuri poroase multistrat 50-100 nm, 15 – 25 V.	HNO <sub>3</sub>	[17]

		HVPE	Structuri piramidale concentrice, < 50 nm, 25 V.	HNO <sub>3</sub>	[15]
		HVPE > 5×10 <sup>17</sup>	Straturi poroase uniforme, 50 nm la 70 V pe Ga-față; 10 nm la 15 V pe N-față.	HNO <sub>3</sub> , HCl, NaCl	[18]
		HVPE > 5×10 <sup>17</sup>	Structuri poroase multistrat, 25 V.	HNO <sub>3</sub>	[76]
ZnSe	2,7	3.0×10 <sup>17</sup> 2.1×10 <sup>18</sup>	Pori cu diametrul 100 nm la 9 V; sau 40 nm la 6 V.	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :H <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O	[28]
ZnTe	2,3	3×10 <sup>18</sup>	p-tip, nanofire, 50 nm, tensiune în impulsuri cu valoarea de 5 V.	HNO <sub>3</sub> :HCl:H <sub>2</sub> O	[50]
ZnO	3,37	3×10 <sup>18</sup>	piramide pe suprafața O cu dimensiuni de 1–5 μm la 5 V; 10–50 μm la 10 V; piramide inversate sau tuneluri pe suprafața Zn.	HCl	[27,28]
		3×10 <sup>18</sup>	Morfologie columnară pe suprafața O	HNO <sub>3</sub>	[28]
ZnCdS	2,9	2×10 <sup>18</sup>	30 nm–120 nm; template cu banda largă Zn <sub>0,4</sub> Cd <sub>0,6</sub> S – 16 V; Zn <sub>0,5</sub> Cd <sub>0,5</sub> S – 40 V; Zn <sub>0,67</sub> Cd <sub>0,33</sub> S – 70 V.	HCl, HNO <sub>3</sub>	[22,24,25]
	3,0				
	3,3				

#### 4.5 Concluzii la capitolul 4

S-a demonstrat că fabricarea rețelelor metalo-semiconductoare bidimensionale cu nanotuburi de Pt în templat poros de GaP este fezabilă pentru dezvoltarea dispozitivelor de capacitate variabilă cu o variație îmbunătățită a densității capacității până la  $6 \times 10^{-3} \text{ pF} \cdot \text{V}^{-1}$  per micrometru pătrat de suprafață într-un diapazon redus de variație a tensiunii.

Nanostructurile elaborate în bază de perete ultra-subțire de InP sau nanofir de GaAs au fost utilizate pentru elaborarea fotodetectorilor de radiație IR care au demonstrat un fotorăspuns  $R=1,3 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$  și detectivitate  $D=1,28 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$  sau, respectiv,  $R=100 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$  și  $D=1,2 \times 10^9 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$  la puterea de excitare optică de  $800 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Rețelele de nanofire miez-înveliș în baza GaAs-Fe sau GaAs-NiFe împreună cu posibilitatea de aliniere a nanofirelor perpendicular sau paralel cu suprafața substratului au demonstrat o anizotropie magnetică a coercitivității și a raportului de remanență.

A fost propusă și demonstrată o abordare în doi pași tehnologici de funcționalizare a rețelelor de nanofire de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu nanopuncte de Au prin depunerea electrochimică, rezistența electrică ridicată a rețelelor de nanofire fiind unul dintre factorii critici în acest proces. Primul pas tehnologic constă în depunerea nanopunctelor de Au pe nanofire de GaAs, iar al doilea pas implică tratamentul termic, în timpul căruia are loc oxidarea nanofirelor de GaAs. Astfel, au fost evitați pași tehnologici suplimentari de sensibilizare și activare a suprafeței oxidului de galiu, care ar putea duce la contaminare și formarea de reziduuri nedorite și necesitatea proceselor de curățare suplimentare.

## CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

1. Au fost fabricate template semiconductoare în baza materialelor cu bandă interzisă largă, de perspectivă pentru aplicații în domeniul vizibil al spectrului, prin corodarea electrochimică a cristalelor de GaN (HVPE) sau ZnCdS ce posedă o adâncime a stratului poros de 70  $\mu\text{m}$ , spre deosebire de 2 – 4  $\mu\text{m}$  pentru straturile de GaN crescute prin metoda MOCVD. A fost demonstrată obținerea prin corodarea electrochimică a structurilor poroase multistrat în bază de GaN crescut prin metoda HVPE, datorită auto-modulării necontrolate a dopării în timpul creșterii substraturilor. Pe de altă parte, fabricarea structurilor poroase multistrat cu un design spațial controlat a fost realizată prin anodizarea GaN crescut prin metoda MOCVD cu două conductibilități electrice diferite ale straturilor. Fezabilitatea structurilor produse pentru proiectarea reflectoarelor Bragg a fost demonstrată prin măsurători de micro-reflexie optică. Prin anodizarea cristalelor de ZnO sa demonstrat selectivitatea obținerii micro-nano-structurilor de ZnO cu forme diferite. Pe fața de O au fost obtinute microstructuri de forma piramidala, iar pe fața de Zn s-au produs piramide inversate. S-a demonstrat că dimensiunile microstructurilor pot fi dirijate prin variația potențialului aplicat în timpul anodizării, demonstrând astfel o influență puternică asupra spectrelor de fotoluminescență ale microstructurilor obținute. S-a constatat că spectrele de fotoluminescență înregistrate pe regiunea cu morfologie sub formă de piramide mici (obținute la 5 V) este dominată de emisia cu energia fotonilor de 3,3 eV, apropiată de valoarea benzii interzise, emisia verde la 2,56 eV fiind atenuată comparativ cu emisia de la piramide mari (10 V), care prezintă luminescență verde relativ intensă. A fost demonstrată posibilitatea de a dirija cu morfologia obținută prin folosirea diferitor electroliți în procesul de anodizare, pentru prima dată fiind produse morfologii columnare prin metode electrochimice în electrolit de  $\text{HNO}_3$ . Rezultatele au fost discutate în paragrafele 1.1; 1.2; 1.3; 1.4; 3.3 și au fost publicate în lucrările [12,15–18,22–28,34,76].
2. Îmbinarea reușită a corodării electrochimice și electrodepunerii în impulsuri a condus la soluționarea unei probleme tehnologice importante, și anume, posibilitatea fabricării nonlitografice a structurilor periodice metal-dielectrice bidimensionale pentru aplicații micro-opto-electronice și fotonice, o condiție importantă pentru această realizare fiind elaborarea așa-numitului mecanism de „electrodepunere în salturi” a nanopunctelor de Au, descris în paragraful 2.3 [54]. A fost demonstrată perspectiva elaborării de noi elemente de focalizare și divizoare de fascicul în baza nanostructurilor de GaP/Pt sau ZnSe/Pt, pentru aplicații în regiunea vizibilă al spectrului. S-a constatat că proprietățile fotonice ale structurilor poroase metalizate cu nanotuburi sunt determinate atât de distribuția spațială a nanoporilor sau nanotuburilor, cât și de dimensiunile lor geometrice, precum și de compoziția materialului semiconductor utilizat. Prin scăderea diametrului porilor sau a diametrului interior al nanotuburilor de două ori, destinația

plăcii fotonice poate fi schimbată de la o lentilă de focalizare către un divizor de fascicul. Un alt compartiment important al ingineriei compușilor semiconductori pentru nano-micro-electronică a fost demonstrat prin elaborarea varicapului în baza nanostructurilor GaP/Pt cu o variație record a densității capacității de  $6 \times 10^{-3} \text{ pF} \cdot \text{V}^{-1}$  per  $1 \mu\text{m}^2$  de suprafață. Rezultatele au fost discutate în paragrafele 2.3; 3.4 și 4.1 și au fost publicate în lucrările [26,46,54,59,60,79,80,82,83].

3. În premieră a fost demonstrată retroreflexia „anormală” a luminii de pe straturile ultra-poroase în baza compușilor semiconductori de InP și GaAs. Ca rezultat, au fost stabilite următoarele regularități: (i) Numai undele transversale obișnuite („modurile luminoase”) și radiațiile retroîmprăștiate asociate cu acestea pot fi excitate cu undă incidentă *s*-polarizată. Absorbția modifică puternic indicatrixa de împrăștiere, suprimând radiația împrăștiată la unghiuri mici de incidență/împrăștiere. (ii) Modurile ultrascurte („modurile întunecate) și undele transversale obișnuite („modurile luminoase”), precum și radiația retroîmprăștiată asociată cu acestea, pot fi excitate cu o undă incidentă *p*-polarizată. Contribuția de la „modurile întunecate”, care practic nu depinde de absorbție este predominantă la unghiuri mari de incidență/împrăștiere. Rezultatele au fost discutate în paragraful 3.1; 3.2 și au fost publicate în lucrările [67,69,71-74].
4. Folosind modelul elaborat de „electrodepunere în salturi” a fost propusă o abordare cost-eficientă și originală de estimare a conductibilității electrice în nanostructuri semiconductoare de InP cu grosime diferită, precum cele fabricate prin corodarea electrochimică a plachetelor de *n*-InP cu concentrația purtătorilor de sarcină  $1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , discutate în paragraful 2.4. Această afirmație este confirmată de rezultatele electrodepunerii nanopunctelor de Au concomitent pe nanostructuri în formă de nanopereti cu grosimea de 10 nm, nanofire cu diametrul de 50 nm și nanocurele de InP ce posedă o grosime de 2 nm, precum și pe substrat de *n*-InP masiv. Comparăția electrodepunerii nanopunctelor de Au cu diametrul de 20 nm pe nanofire de InP și pe InP masiv sugerează că conductivitatea electrică a nanofirelor este similară cu cea a cristalelor masive. În același timp, comparația dintre acoperirea electrochimică cu nanopuncte de Au pe nanofire și nanopereti indică o conductivitate mult mai mică a nanoperetilor în comparație cu cea a nanofirelor, iar absența depunerii nanopunctelor de Au pe nanocurele de InP demonstrează că nu există purtători de sarcină liberi în nanocurele cu grosimea de câțiva nanometri. Abordarea dată s-a dovedit a fi eficientă și pentru evidențierea dopării neuniforme în timpul creșterii HVPE în substraturi de GaN. Complimentar, doparea neuniformă a fost demonstrată și prin corodarea electrochimică a substraturilor de GaN (HVPE). Modelul elaborat de „electrodepunere în salturi” a fost utilizat pentru funcționalizarea cu nanopuncte de Au a micro- și nano-structurilor de ZnO sau aero-GaN perspective ca platforme pentru fabricarea de micro-nano-arhitecturi hibride 3D. Rezultatele au fost discutate în paragrafele 2.3; 2.4 și 4.4 și au fost publicate în lucrările [53,54,61,62,66,91,94].

5. A fost demonstrat că îmbinarea posibilităților de obținere a două tipuri de pori (CLO și CO) cu fabricarea de nanotemplate poroase după design mărește semnificativ varietatea de morfologii și topologii poroase produse. Ca urmare, posibilitățile de control al proprietăților fizice ale structurilor poroase semiconductoare, cum ar fi proprietățile optice, vibraționale, fotonice și de luminiscentă, sunt extinse, deschizând astfel noi perspective pentru aplicații practice. Rezultatele obținute sistematizate au demonstrat că pori de forma dreptunghiulară, triunghiulară și circulară, precum și nanofire cu dimensiuni controlate pot fi produse prin ajustarea orientării cristalografice a substratului semiconductor și a condițiilor tehnologice de anodizare (paragraful 2.2). Optimizarea parametrilor tehnologici ai anodizării a permis fabricarea rețelelor de nanofire semiconductoare prin corodarea electrochimică a cristalelor semiconductoare de InP, GaAs și ZnTe. Utilizarea cristalelor de GaAs cu orientare cristalografică diferită a permis obținerea rețelelor de nanofire orientate înclinat (100), perpendicular (111)B și preponderent paralel (001) suprafeței substratului prin corodare la tensiunea de anodizare de 4 V în acid azotic cu concentrația 1M timp de 30 min. Fezabilitatea aplicării nanostructurilor elaborate în calitate de fotodetectori în regiunea IR a fost demonstrată în baza unui nanoperete ultra-subțire (10 nm) de InP, care a demonstrat un fotorăspuns  $R=1,3 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$  și detectivitate  $D=1,28\times 10^{10} \text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$ , precum și a fotodetectorului din GaAs (singur nanofir) cu valori  $R=100 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$  și  $D=1,2\times 10^9 \text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$  la puterea de excitare optică  $P_{\text{exc}}=800 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Rezultatele au fost discutate în paragrafele 2.2; 4.2 și au fost publicate în lucrările [12,28,42,49,50,52,83,84].
6. A fost demonstrat un compartiment important al ingineriei compușilor semiconductori care constă în dezvoltarea abordării tehnologice electrochimice pentru gestionarea direcției de propagare a porilor atât în adâncime, fiind formate structuri 3D ca rezultat al trecerii de la pori CLO la pori CO, sau datorită dopării neuniforme în substraturi de GaN HVPE, cât și paraleli cu suprafața cristalelor de InP sau ZnSe prin aplicarea măștilor fotolitografice. Folosind proprietățile porilor CLO de a nu se intersecta în timpul creșterii, îmbinate cu formarea rețelelor de pori care se propagă în planuri paralele cu suprafața plachetei, au fost obținute morfologii după design determinat de forma măștii fotolitografice utilizate, care deschid noi perspective pentru aplicații microfluidice (paragraful 2.1). Un instrument suplimentar pentru astfel de aplicații îl reprezintă posibilitatea de a controla proprietățile hidrofile sau hidrofobe ale structurilor produse, discutate în paragraful 2.5. S-a demonstrat prin analiza unghiului de contact că ingineria suprafețelor semiconductoare prin metode electrochimice (corodare și/sau depunere electrochimică) permite schimbarea în mod dirijat a proprietăților hidrofile/hidrofobe. A fost demonstrat că morfologia porilor de GaAs, înclinați sau perpendicular pe suprafață, joacă un rol important în trecerea de la proprietățile hidrofobe la cele hidrofile, fiind obținute unghiuri de contact de  $137,5^\circ$  și respectiv  $37,5^\circ$ . O flexibilitate și mai mare de control al unghiului de contact a fost demonstrată prin

funcționalizarea stratului poros cu un monostrat din nanopuncte de Au. Rezultatele au fost discutate în paragrafele 2.1; 2.5 și au fost publicate în lucrările [28,37,42,46,65].

7. A fost demonstrat că mecanismul elaborat de „electrodepunere în salturi” oferă o platformă eficientă pentru funcționalizarea și modificarea suprafețelor nanostructurate, care permite un control precis asupra parametrilor procesului. S-a demonstrat că prin utilizarea impulsurilor se pot evita unele efecte adverse asociate cu depunerile continue, cum ar fi formarea de straturi neuniforme, fenomene de difuzie limitată și suprasaturare. A fost demonstrată posibilitatea de a depune nanopunctelor de aur cu densitate controlată pe diverse substraturi semiconductoare nano-micro-structurate precum: (i) rețelele de microtetrapozi goi din GaN care constituie aero-GaN, (ii) microdomenii de pori cu un design controlat produs prin anodizarea substraturilor de InP și (iii) microdomenii complexe compuse din benzi cu conducție electrică alternantă în baza substraturilor de GaN crescut HVPE. Nanopunctele de aur auto-asamblate pot servi ca locuri de nucleație a catalizatorului pentru creșterea nanofirelor cu diferite compoziții chimice pentru formarea de micro-nano-arhitecturi hibride 3D complexe, promițătoare pentru aplicații fotocatalitice. Rezultatele au fost discutate în paragrafele 2.3; 4.4 și au fost publicate în lucrările [54,62,66,90,91,94].
8. A fost demonstrată posibilitatea de confecționare a rețelelor de nanofire miez-înveliș în baza GaAs-Fe sau GaAs-NiFe cu posibilitatea de aliniere a lor perpendicular sau paralel cu suprafața substratului, care au relevat o anizotropie magnetică a coercitivității și a raportului de remanență. Parametrii magnetici pentru ambele acoperiri de Fe și NiFe s-au dovedit a fi mai avantajoși pentru structurile coaxiale miez-înveliș în comparație cu structurile planare. Totodată, acești parametri sunt mai ridicați pentru configurația cu câmpul magnetic orientat în direcția radială a structurilor coaxiale miez-înveliș în comparație cu orientarea de-a lungul axei nanofirelor. A fost stabilit că prin dirijarea cu timpul de depunere, ce rezultă în grosime mai mare a învelișului de Fe pe rețelele de nanofire de GaAs, se asigură o creștere a coercitivității și raportului de remanență de la 62 la 284 Oe și, respectiv, de la 0,35 la 0,70. Dirijarea cu forma geometrică a porilor sau a nanofirelor semiconductoare, care sunt folosite ca template pentru depunerea metalelor cu proprietăți magnetice cu ajutorul mecanismul „electrodepunerii în salturi”, permite obținerea structurilor hibride miez-înveliș cu geometrii triunghiulare, pătrate sau rotunde, prin formarea unui strat subțire de metal în interiorul porilor sau în jurul nanofirelor. Rezultatele au fost discutate în paragrafele 2.2; 4.3 și au fost publicate în lucrările [28,42,49,57,63,87,88].

Rezultatele de bază ale lucrării de sinteză sunt obținute după susținerea tezei de doctor în 2009, dar sunt comparate cu rezultatele pe tematică din ultimii 30 de ani. În rezultatul analizei efectuate și concluziilor obținute sunt propuse următoarele **recomandări**:

1. Rămâne de înțeles de ce nu sunt generați pori CO în compușii semiconductori II-VI și soluțiile solide, având aceeași structură cristalină de sfalerit ca și compușii semiconductori III-V. De fapt, această problemă a fost analizată doar din considerentul valorii procentajului gradului de ionicitate în legăturile chimice. Ar trebui, de asemenea, elucidat motivul de ce nu cresc pori CLO în cristale de GaAs.
2. În pofida faptului că corodarea electrochimică asistată de mască de FR este un instrument cost-eficient și versatil pentru pregătirea structurilor poroase cu morfologii specifice, explorarea sa este încă în faza primară. Rezultatele obținute în paragraful 2.1 au demonstrat că designul morfologiei poroase depinde de mai mulți factori și anume: din câte și care laturi ale măștii FL se realizează anodizarea; dimensiunea și amplasarea orificiilor deschise în FR, etc. Se propune de a elabora un model matematic pentru simulare cu vizualizarea rezultatelor anodizării prin mască FL cu un design special, care atingând o morfologie dorită ca rezultat al simulării, pot fi repetate experimental. În calitate de condiții de limită pentru simulare pot fi recomandate următoarele legități și parametri: (i) porii pot fi formați în spațiul de sub masca FL cu design special; (ii) în regim de formare a porilor CLO ce presupune că porii nu se pot intersecta între ei; (iii) odată ce este atinsă grosimea de 60 nm, porii își modifică direcția de propagare în spațiul semiconductor liber (necorodat) dar în același plan (aceste valori concrete depind de conductibilitatea materialului). În cazul întâlnirii a doi pori vecini vârf-în-vârf ei se vor stopa din creștere lăsând între ei spațiul de 60 nm. (iv) viteza de creștere pentru toți porii este constantă, indiferent de numărul de laturi a măștii FL.
3. Deoarece corodarea electrochimică se realizează prin ruperea legăturilor chimice dintre atomi datorită extragerii electronilor, se recomandă de a efectua procesul de anodizare prin îmbinare cu tehnologia sarcinii de suprafață, ce presupune introducerea suplimentară a sarcinilor negative pe suprafață care stopează procesul de dizolvare a materialului, fiind anterior demonstrat pe substraturi de GaN crescute MOCVD. Astfel, suplینirea suprafeței cu sarcini libere în exces în mod dirijat va permite de a extinde posibilitatea de inginerie a compușilor semiconductori poroși.

## BIBLIOGRAFIE

1. LEHMANN, V., FÖLL, H. Formation Mechanism and Properties of Electrochemically Etched Trenches in N-type Silicon. În: *J. Electrochem. Soc.* 1990, Vol. 137, p. 653, doi:10.1149/1.2086525.
2. MASUDA, H., FUKUDA, K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. În: *Science* 1995, Vol. 268, p. 1466–1468, doi:10.1126/science.268.5216.1466.
3. MACAK, J.M., ALBU, S.P., SCHMUKI, P. Towards Ideal Hexagonal Self-Ordering of TiO<sub>2</sub> Nanotubes. În: *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* 2007, Vol. 1, p. 181–183, doi:10.1002/pssr.200701148.
4. CHRISTOPHERSEN, M., LANGA, S., CARSTENSEN, J., TIGINYANU, I.M., FÖLL, H. A Comparison of Pores in Silicon and Pores in III–V Compound Materials. În: *physica status solidi (a)* 2003, Vol. 197, p. 197–203, doi:10.1002/pssa.200306499.

5. FÖLL, H., LEISNER, M., COJOCARU, A., CARSTENSEN, J. Self-Organization Phenomena at Semiconductor Electrodes. *În: Electrochimica Acta* 2009, Vol. 55, p. 327–339, doi:10.1016/j.electacta.2009.03.076.
6. 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.
7. 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.
8. LANGA, S., TIGINYANU, I.M., CARSTENSEN, J., CHRISTOPHERSEN, M., FÖLL, H. Self-Organized Growth of Single Crystals of Nanopores. *În: Appl. Phys. Lett.* 2003, Vol. 82, p. 278–280, doi:10.1063/1.1537868.
9. 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.* 2002, Vol. 5, p. C14, doi:10.1149/1.1423803.
10. WLOKA, J., MUELLER, K., SCHMUKI, P. Pore Morphology and Self-Organization Effects during Etching of n-Type GaP(100) in Bromide Solutions. *În: Electrochem. Solid-State Lett.* 2005, Vol. 8, p. B72, doi:10.1149/1.2103507.
11. MÜLLER, K., WLOKA, J., SCHMUKI, P. Novel Pore Shape and Self-Organization Effects in n-GaP(111). *În: J Solid State Electrochem* 2009, Vol. 13, p. 807–812, doi:10.1007/s10008-008-0771-4.
12. MONAICO, E.V. *Micro- and Nano-Engineering of III-V and II-VI Semiconductor Compounds and Metal Nanostructures Based on Electrochemical Technologies for Multifunctional Applications*; Bons Offices: Chisinau, Moldova, 2022; ISBN 978-9975-166-63-8.
13. BOCKOWSKI, M., IWINSKA, M., AMILUSIK, M., FIJALKOWSKI, M., LUCZNIK, B., SOCHACKI, T. Challenges and Future Perspectives in HVPE-GaN Growth on Ammonothermal GaN Seeds. *În: Semicond. Sci. Technol.* 2016, Vol. 31, p. 093002, doi:10.1088/0268-1242/31/9/093002.
14. SUIHKONEN, S., PIMPUTKAR, S., SINTONEN, S., TUOMISTO, F. Defects in Single Crystalline Ammonothermal Gallium Nitride. *În: Advanced Electronic Materials* 2017, Vol. 3, p. 1600496, doi:10.1002/aelm.201600496.
15. TIGINYANU, I., STEVENS-KALCEFF, M.A., SARUA, A., BRANISTE, T., MONAICO, E., POPA, V., ANDRADE, H.D., THOMAS, J.O., RAEVSCHI, S., SCHULTE, K., ADELUNG, R. Self-Organized Three-Dimensional Nanostructured Architectures in Bulk GaN Generated by Spatial Modulation of Doping. *În: ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2016, Vol. 5, p. P218, doi:10.1149/2.0091605jss.
16. WOLFF, N., JORDT, P., BRANISTE, T., POPA, V., MONAICO, E., URSAKI, V., PETRARU, A., ADELUNG, R., MURPHY, B.M., KIENLE, L., TIGINYANU, I. Modulation of Electrical Conductivity and Lattice Distortions in Bulk HVPE-Grown GaN. *În: ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2019, Vol. 8, p. Q141, doi:10.1149/2.0041908jss.
17. BRANISTE, T., MONAICO, E., MARTIN, D., CARLIN, J.-F., POPA, V., URSAKI, V.V., GRANDJEAN, N., TIGINYANU, I.M. Multilayer Porous Structures on GaN for the Fabrication of Bragg Reflectors. In Proceedings of the Nanotechnology VIII; SPIE, May 30 2017; Vol. 10248, pp. 83–89.
18. MONAICO, E., MOISE, C., MIHAI, G., URSAKI, V.V., LEISTNER, K., TIGINYANU, I.M., ENACHESCU, M., NIELSCH, K. Towards Uniform Electrochemical Porosification of Bulk HVPE-Grown GaN. *În: J. Electrochem. Soc.* 2019, Vol. 166, p. H3159, doi:10.1149/2.0251905jes.
19. HANDLER, P. Properties of Compounds: Physics and Chemistry of II-VI Compounds. M. Aven and J. S. Prener, Eds. North-Holland, Amsterdam; Interscience (Wiley), New York, 1967. 862 Pp., Illus. \$30. *În: Science* 1968, Vol. 159, p. 185–185, doi:10.1126/science.159.3811.185.



20. AVEN, M., MEAD, C.A. ELECTRICAL TRANSPORT AND CONTACT PROPERTIES OF LOW RESISTIVITY n-TYPE ZINC SULFIDE CRYSTALS. *În: Appl. Phys. Lett.* 1965, Vol. 7, p. 8–10, doi:10.1063/1.1754243.
21. COLIBABA, G., GONCEARENCO, E., NEDEOGLO, D., NEDEOGLO, N.D. Growth of ZnO Crystals by CVT Methods. *În: Mold. J. Phys. Sci.* 2012, Vol. 11, p. 366–370.
22. 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.
23. MONAICO, E., COLIBABA, G., NEDEOGLO, D., NIELSCH, K. Porosification of III–V and II–VI Semiconductor Compounds. *În: Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* 2014, Vol. 9, p. 307–311, doi:10.1166/jno.2014.1581.
24. COLIBABA, G., GONCEARENCO, E., NEDEOGLO, D., NEDEOGLO, N., MONAICO, E., TIGINYANU, I. Obtaining of II-VI Compound Substrates with Controlled Electrical Parameters and Prospects of Their Application for Nanoporous Structures. *În: physica status solidi c* 2014, Vol. 11, p. 1404–1407, doi:10.1002/pssc.201300590.
25. COLIBABA, G.V., MONAICO, E.V., GONCEARENCO, E.P., INCULET, I., TIGINYANU, I.M. Features of Nanotemplates Manufacturing on the II-VI Compound Substrates. In *Proceedings of the 3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*; Sontea, V., Tiginyanu, I., Eds.; Springer: Singapore, 2016; pp. 188–191.
26. MONAICO, E., TIGINYANU, I., URSAKI, V. Porous Semiconductor Compounds. *În: Semicond. Sci. Technol.* 2020, Vol. 35, p. 103001, doi:10.1088/1361-6641/ab9477.
27. ZALAMAI, V.V., COLIBABA, G.V., MONAICO, E.I., MONAICO, E.V. Enhanced Emission Properties of Anodized Polar ZnO Crystals. *În: Surf. Engin. Appl. Electrochem.* 2021, Vol. 57, p. 117–123, doi:10.3103/S1068375521010166.
28. 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, p. 2300039, doi:10.1002/pssr.202300039.
29. ÖZGÜR, Ü., ALIVOV, Ya.I., LIU, C., TEKE, A., RESHCHIKOV, M.A., DOĞAN, S., AVRUTIN, V., CHO, S.-J., MORKOÇ, H. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. *În: Journal of Applied Physics* 2005, Vol. 98, p. 041301, doi:10.1063/1.1992666.
30. MEYER, B.K., ALVES, H., HOFMANN, D.M., KRIEGSEIS, W., FORSTER, D., BERTRAM, F., CHRISTEN, J., HOFFMANN, A., STRASSBURG, M., DWORZAK, M., HABOECK, U., RODINA, A.V. Bound Exciton and Donor–Acceptor Pair Recombinations in ZnO. *În: physica status solidi (b)* 2004, Vol. 241, p. 231–260, doi:10.1002/pssb.200301962.
31. HAN, S.-C., KIM, J.-K., KIM, J.Y., KIM, K.-K., TAMPO, H., NIKI, S., LEE, J.-M. Formation of Hexagonal Pyramids and Pits on V-/VI-Polar and III-/II-Polar GaN/ZnO Surfaces by Wet Etching. *În: J. Electrochem. Soc.* 2009, Vol. 157, p. D60, doi:10.1149/1.3253564.
32. MEHTA, M., MEIER, C. Controlled Etching Behavior of O-Polar and Zn-Polar ZnO Single Crystals. *În: J. Electrochem. Soc.* 2010, Vol. 158, p. H119, doi:10.1149/1.3519999.
33. KLICH, W., INADA, M., GAO, H., SAITO, H., OHTAKI, M. Microwave Synthesis of ZnO Microcrystals with Novel Asymmetric Morphology. *În: Advanced Powder Technology* 2021, Vol. 32, p. 4356–4363, doi:10.1016/j.apt.2021.09.038.
34. MONAICO, E.V., COLIBABA, G.V. Impact of the Electrolyte and Electrochemical Parameters upon the Morphology of Anodized Zinc Oxide.; Минск : БГУ, 2022.
35. NOMAN, M.T., AMOR, N., PETRU, M. Synthesis and Applications of ZnO Nanostructures (ZONs): A Review. *În: Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 2022, Vol. 47, p. 99–141, doi:10.1080/10408436.2021.1886041.

36. LE PIVERT, M., MARTIN, N., LEPRINCE-WANG, Y. Hydrothermally Grown ZnO Nanostructures for Water Purification via Photocatalysis. *În: Crystals* 2022, Vol. 12, p. 308, doi:10.3390/cryst12030308.
37. SANKUSH KRISHNA, M., SINGH, S., BATOOL, M., MOHAMED FAHMY, H., SEKU, K., ESMAIL SHALAN, A., LANCEROS-MENDEZ, S., NADEEM ZAFAR, M. A Review on 2D-ZnO Nanostructure Based Biosensors: From Materials to Devices. *În: Materials Advances* 2023, Vol. 4, p. 320–354, doi:10.1039/D2MA00878E.
38. ASPOUKEH, P.K., BARZINJY, A.A., HAMAD, S.M. Synthesis, Properties and Uses of ZnO Nanorods: A Mini Review. *În: Int Nano Lett* 2022, Vol. 12, p. 153–168, doi:10.1007/s40089-021-00349-7.
39. RAI, H., PRASHANT, KONDAL, N. A Review on Defect Related Emissions in Undoped ZnO Nanostructures. *În: Materials Today: Proceedings* 2022, Vol. 48, p. 1320–1324, doi:10.1016/j.matpr.2021.08.343.
40. PEKAR, G.S., SINGAEVSKY, A.F., LOKSHIN, M.M., VASIN, I.A., DUBIKOVSKYI, O.V. Improved Efficiency of ZnO and Ge Purification. *În: Journal of Crystallization Process and Technology* 2020, Vol. 9, p. 39–47, doi:10.4236/jcpt.2019.93003.
41. LANGA, S., TIGINYANU, I.M., MONAICO, E., FÖLL, H. Porous II-VI vs. Porous III-V Semiconductors. *În: physica status solidi c* 2011, Vol. 8, p. 1792–1796, doi:10.1002/pssc.201000102.
42. TIGINYANU, I.M., MONAICO, E.V. Self-Organized Porous Semiconductor Compounds. In *Encyclopedia of Condensed Matter Physics (Second Edition)*; Chakraborty, T., Ed.; Academic Press: Oxford, 2024; pp. 350–374 ISBN 978-0-323-91408-6.
43. LANGA, S., TIGINYANU, I.M., MONAICO, E., FÖLL, H. Porous II-VI vs. Porous III-V Semiconductors. *În: physica status solidi c* 2011, Vol. 8, p. 1792–1796, doi:10.1002/pssc.201000102.
44. MONAICO, E., COLIBABA, G., NEDEOGLO, D., NIELSCH, K. Porosification of III–V and II–VI Semiconductor Compounds. *În: Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* 2014, Vol. 9, p. 307–311, doi:10.1166/jno.2014.1581.
45. URSAKI, V.V., ZALAMAI, V.V., BURLACU, A., KLINGSHIRN, C., MONAICO, E., TIGINYANU, I.M. Random Lasing in Nanostructured ZnO Produced from Bulk ZnSe. *În: Semiconductor science and technology* 2009, Vol. 24, p. 085017.
46. 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.
47. 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.
48. 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.
49. 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.
50. MONAICO, E., SYRBU, N.N., COSEAC, V., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Photoluminescence of ZnTe Nanowires Prepared by Electrochemical Etching of Bulk ZnTe. In *Proceedings of the ICMCS-2009: 6th international conference on microelectronics and computer science*; Technical University of Moldova: Moldova, Republic of, October 1 2009; pp. 150–153.

51. ZENIA, F., LÉVY-CLÉMENT, C., TRIBOULET, R., KÖNENKAMP, R., ERNST, K., SAAD, M., LUX-STEINER, M.C. Electrochemical Texturization of ZnTe Surfaces. *În: Appl. Phys. Lett.* 1999, Vol. 75, p. 531–533, doi:10.1063/1.124438.
52. 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.
53. 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.
54. 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.
55. 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.
56. MONAICO, E.V., MONAICO, E.I., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Free-Standing Large-Area Nanoperforated Gold Membranes Fabricated by Hopping Electrodeposition. *În: ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2020, Vol. 9, p. 064010, doi:10.1149/2162-8777/aba6a2.
57. 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.
58. HÖLZL, J., SCHULTE, F.K. Work Function of Metals. In *Solid Surface Physics*; Hölzl, J., Schulte, F.K., Wagner, H., Eds.; Springer Tracts in Modern Physics; Springer: Berlin, Heidelberg, 1979; pp. 1–150 ISBN 978-3-540-35253-2.
59. MONAICO, E., BRINCOVEANU, O., MESTERCA, R., URSAKI, V., PRODANA, M., ENACHESCU, M., TIGINYANU, I. Pulsed Electroplating of Metal Nanoparticles Form DODUCO Electrolytes. In Proceedings of the 9th International Conference on Microelectronics and Computer Science; Chisinau, Republic of Moldova, October 19-21, 2017; pp. 16–20.
60. ANICAI, L., GOLGOVICI, F., MONAICO, E., URSAKI, V., PRODANA, M., ENACHESCU, M., TIGINYANU, I. Influence of Metal Deposition on Electrochemical Impedance Spectra of Porous GaP and GaN Semiconductors. In Proceedings of the 9th International Conference on Microelectronics and Computer Science,; Chisinau, Republic of Moldova, October 19-21, 2017; pp. 60–64.
61. MONAICO, E., URSACHI, V., TIGHINEANU, I. Frontierele Electrochimiei Și Aplicații În Nanotehnologii. *În: Fizica și Tehnologiile Moderne* 2020, Vol. 18, p. 8–18.
62. MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Gold Coated Microstructures as a Platform for the Preparation of Semiconductor-Based Hybrid 3D Micro-Nano-Architectures. *În: Eur. Phys. J. Plus* 2023, Vol. 138, p. 827, doi:10.1140/epjp/s13360-023-04462-8.
63. 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.
64. KIM, R.-H., KIM, D.-H., XIAO, J., KIM, B.H., PARK, S.-I., PANILAITIS, B., GHAFFARI, R., YAO, J., LI, M., LIU, Z., MALYARCHUK, V., KIM, D.G., LE, A.-P., NUZZO, R.G., KAPLAN, D.L., OMENETTO, F.G., HUANG, Y., KANG, Z., ROGERS, J.A. Waterproof AllInGaP Optoelectronics on Stretchable Substrates with Applications in Biomedicine and Robotics. *În: Nature Mater* 2010, Vol. 9, p. 929–937, doi:10.1038/nmat2879.
65. MONAICO, E.V., BUSUIOC, S., TIGINYANU, I.M. Controlling the Degree of Hydrophilicity/Hydrophobicity of Semiconductor Surfaces via Porosification and Metal

- Deposition. In Proceedings of the 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering; Tiginyanu, I., Sontea, V., Railean, S., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2022; pp. 62–69.
66. 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. *In: Coatings 2022*, Vol. 12, p. 1521, doi:10.3390/coatings12101521.
  67. PRISLOPSKI, S.Y., NAUMENKO, E.K., TIGINYANU, I.M., GHIMPU, L., MONAICO, E., SIRBU, L., GAPONENKO, S.V. Anomalous Retroreflection from Strongly Absorbing Nanoporous Semiconductors. *In: Opt. Lett., OL 2011*, Vol. 36, p. 3227–3229, doi:10.1364/OL.36.003227.
  68. GAPONENKO, S.V., GERMANENKO, I.N., PETROV, E.P., STUPAK, A.P., BONDARENKO, V.P., DOROFEEV, A.M. Time-resolved Spectroscopy of Visibly Emitting Porous Silicon. *In: Appl. Phys. Lett.* 1994, Vol. 64, p. 85–87, doi:10.1063/1.112004.
  69. PRISLOPSKI, S.Ya., TIGINYANU, I.M., GHIMPU, L., MONAICO, E., SIRBU, L., GAPONENKO, S.V. Retroreflection of Light from Nanoporous InP: Correlation with High Absorption. *In: Appl. Phys. A 2014*, Vol. 117, p. 467–470, doi:10.1007/s00339-014-8683-x.
  70. MADELUNG, O. *Semiconductors: Data Handbook*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2004; ISBN 978-3-642-62332-5.
  71. SERGENTU, V.V., PRISLOPSKI, S.Y., MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., GAPONENKO, S.V., TIGINYANU, I.M. Anomalous Retroreflection from Nanoporous Materials as Backscattering by ‘Dark’ and ‘Bright’ Modes. *In: Journal of Optics 2016*, Vol. 18, p. 125008.
  72. SERGENTU, V.V., URSAKI, V., MONAICO, Ed., TIGINYANU, I.M., PRISLOPSKI, S.Ya., GAPONENKO, S.V. Dark Modes Backscattering as Possible Rationale for Anomalous Retroreflection from Strongly Absorbing Porous Nanostructures. In *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures*; WORLD SCIENTIFIC, 2017; pp. 30–33 ISBN 978-981-322-452-0.
  73. GAPONENKO, S.V., MONAICO, E., SERGENTU, V.V., PRISLOPSKI, S.Y., TIGINYANU, I.M. Possible Coherent Backscattering of Lightwaves from a Strongly Absorbing Nanoporous Medium. *In: J. Opt.* 2018, Vol. 20, p. 075606, doi:10.1088/2040-8986/aac841.
  74. PRISLOPSKI, S.Ya., GAPONENKO, S.V., MONAICO, E., SERGENTU, V.V., TIGINYANU, I.M. Polarized Retroreflection from Nanoporous III–V Semiconductors. *In: Semiconductors 2018*, Vol. 52, p. 2068–2069, doi:10.1134/S1063782618160248.
  75. SERGENTU, V.V., MONAICO, E.V., URSAKI, V.V. Scattering Indicatrix for Absorbing Porous Medium with Dark Modes. In Proceedings of the International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering; Springer, Cham, 2019; pp. 775–778.
  76. BRANISTE, T., CIERS, J., MONAICO, Ed., MARTIN, D., CARLIN, J.-F., URSAKI, V.V., SERGENTU, V.V., TIGINYANU, I.M., GRANDJEAN, N. Multilayer Porous Structures of HVPE and MOCVD Grown GaN for Photonic Applications. *In: Superlattices and Microstructures 2017*, Vol. 102, p. 221–234, doi:10.1016/j.spmi.2016.12.041.
  77. VESELAGO, V.G. The Electrodynamics of Substances with Simultaneously Negative Values of  $\epsilon$  and  $\mu$ . *In: Sov. Phys. Usp.* 1968, Vol. 10, p. 509, doi:10.1070/PU1968v010n04ABEH003699.
  78. 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. *In: physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters 2008*, Vol. 2, p. 242–244, doi:10.1002/pssr.200802130.
  79. TIGINYANU, I., MONAICO, E., SERGENTU, V., TIRON, A., URSAKI, V. Metallized Porous GaP Templates for Electronic and Photonic Applications. *In: ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2015, Vol. 4, p. P57, doi:10.1149/2.0011503jss.
  80. 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.

81. LI, L.-M., ZHANG, Z.-Q. Multiple-Scattering Approach to Finite-Sized Photonic Band-Gap Materials. În: *Phys. Rev. B* 1998, Vol. 58, p. 9587–9590, doi:10.1103/PhysRevB.58.9587.
82. 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.
83. MONAICO, E.V. Engineering of Semiconductor Compounds via Electrochemical Technologies for Nano-Microelectronic Applications. În: *J. Eng. Sci.* 2022, Vol. 29, p. 8–16, doi:10.52326/jes.utm.2022.29(1).01.
84. MONAICO, E., POSTOLACHE, V., BORODIN, E., URSAKI, V.V., LUPAN, O., ADELUNG, R., NIELSCH, K., TIGINYANU, I.M. Control of Persistent Photoconductivity in Nanostructured InP through Morphology Design. În: *Semicond. Sci. Technol.* 2015, Vol. 30, p. 035014, doi:10.1088/0268-1242/30/3/035014.
85. VOLCIUC, O., MONAICO, E., ENACHI, M., URSAKI, V.V., PAVLIDIS, D., POPA, V., TIGINYANU, I.M. Morphology, Luminescence, and Electrical Resistance Response to H<sub>2</sub> and CO Gas Exposure of Porous InP Membranes Prepared by Electrochemistry in a Neutral Electrolyte. În: *Applied Surface Science* 2010, Vol. 257, p. 827–831, doi:10.1016/j.apsusc.2010.07.074.
86. MONAICO, E. Structuri Hibride Metal-Semiconductor În Baza Nanoșabloanelor de InP Și GaAs Pentru Aplicații Electronice Și Fotonice. Teza de doctor în științe inginerești, Universitatea Tehnică a Moldovei: Chișinău, Republica Moldova, 2023.
87. 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.
88. MONAICO, E.V., MORARI, V., KUTUZAU, M., URSAKI, V.V., NIELSCH, K., TIGINYANU, I.M. Ferromagnetic Core-Shell Coaxial Nanostructures on Gallium Arsenide Substrates. În: *Rom. J. Phys.* 2022, Vol. 67, p. published on-line: <https://rjp.nipne.ro/accpaps/23773438A554DFDDC177E6DC5EC0288760A92556.pdf>.
89. 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-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Enhancement of Photocatalytic Activity by Noble Metals. În: *Materials* 2021, Vol. 14, p. 1985, doi:10.3390/ma14081985.
90. MISHRA, Y.K., KAPS, S., SCHUCHARDT, A., PAULOWICZ, I., JIN, X., GEDAMU, D., FREITAG, S., CLAUS, M., WILLE, S., KOVALEV, A., GORB, S.N., ADELUNG, R. Fabrication of Macroscopically Flexible and Highly Porous 3D Semiconductor Networks from Interpenetrating Nanostructures by a Simple Flame Transport Approach. În: *Particle & Particle Systems Characterization* 2013, Vol. 30, p. 775–783, doi:10.1002/ppsc.201300197.
91. MONAICO, E.V., REIMERS, A., CIOBANU, V., ZALAMAI, V.V., URSAKI, V.V., ADELUNG, R., TIGINYANU, I.M. ZnO Microtetrapods Covered by Au Nanodots as a Platform for the Preparation of Complex Micro-Nano-Structures. In Proceedings of the 6th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering; Sontea, V., Tiginyanu, I., Railean, S., Eds.; Springer Nature Switzerland: Cham, 2024; pp. 197–205.
92. AZIZ, B., MAJID, A., GHANI, L., AZIZ, I. Photoluminescence Effect on Phosphorous Irradiated Zinc Oxide (ZnO) Nanotetrapods Synthesized by Simple Thermal Oxidation Method. În: *Journal of Physics and Its Applications* 2020, Vol. 3, p. 107–112, doi:10.14710/jpa.v3i1.8271.
93. MYNDRUL, V., COY, E., BABAYEVSKA, N., ZAHORODNA, V., BALITSKYI, V., BAGINSKIY, I., GOGOTSI, O., BECHELANY, M., GIARDI, M.T., IATSUNSKYI, I. MXene Nanoflakes Decorating ZnO Tetrapods for Enhanced Performance of Skin-Attachable

- Stretchable Enzymatic Electrochemical Glucose Sensor. În: *Biosensors and Bioelectronics* 2022, Vol. 207, p. 114141, doi:10.1016/j.bios.2022.114141.
94. CIOBANU, V., URSAKI, V.V., REIMERS, A., MIHAI, G., ZALAMAI, V.V., MONAICO, E.V., ADELUNG, R., ENACHESCU, M., TIGINYANU, I.M. Controlling Hydrophobic/Hydrophilic Properties of ZnO Microtetrapods Structures by Means of Thermal Treatment. In Proceedings of the 6th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering; Sontea, V., Tiginyanu, I., Railean, S., Eds.; Springer Nature Switzerland: Cham, 2024; pp. 284–292.

## LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE LA TEMA LUCRĂRII DE SINTEZĂ

### 1. Cărți de specialitate

#### 1.1. cărți de specialitate monoautor

1. **MONAICO, E.V.** *Micro- and nano-engineering of III-V and II-VI semiconductor compounds and metal nanostructures based on electrochemical technologies for multifunctional applications*. Technical University of Moldova. Chisinau: S. n., Bons Offices, 2022, 286 p. ISBN 978-9975-166-63-8. Disponibil: <http://repository.utm.md/handle/5014/21913>

#### 1.2. capitole în cărți de specialitate colective

2. TIGINYANU, I.M., **MONAICO, E.V.** Self-organized porous semiconductor compounds. In: *Encyclopedia of Condensed Matter Physics (Second Edition)*; Chakraborty, T., Ed.; Academic Press: Oxford, 2024; Vol. 5, p. 350–374. ISBN 978-0-323-91408-6. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90800-9.00105-0>
3. 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; Chapter 15, pp. 473–506. ISBN 978-3-319-30198-3. Disponibil: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-30198-3\\_15](https://doi.org/10.1007/978-3-319-30198-3_15)

### 2. Articole în reviste științifice

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

4. **MONAICO, E.V.**, MONAICO, E.I., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Porous semiconductor compounds with engineered morphology as a platform for various applications. In: *Physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 2023, 2300039, <https://doi.org/10.1002/pssr.202300039>
5. **MONAICO, E.V.**, URSAKI, V. V., TIGINYANU, I. M. Gold coated microstructures as a platform for the preparation of semiconductor-based hybrid 3D micro-nano-architectures. In: *The European Physical Journal Plus*. 138, 827. 2023. <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-023-04462-8>. Disponibil: <https://rdcu.be/dmINN>
6. URSAKI, V.V., LEHMANN, S., ZALAMAI, V.V., MORARI, V., NIELSCH, K., TIGINYANU, I.M., **MONAICO, E.V.** Planar and coaxial core-shell nanostructures prepared by atomic layer deposition on semiconductor substrates. In: *Romanian Journal of Physics* 2023, Vol. 68, 601. [https://rjp.nipne.ro/2023\\_68\\_1-2/RomJPhys.68.601.pdf](https://rjp.nipne.ro/2023_68_1-2/RomJPhys.68.601.pdf)
7. **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. In: *Nanomaterials* 2022, 12, 1506, doi:[10.3390/nano12091506](https://doi.org/10.3390/nano12091506)
8. 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. In: *Nanomaterials* 2022, 12, 3787, doi:[10.3390/nano12213787](https://doi.org/10.3390/nano12213787)
9. **MONAICO, E.V.**, MORARI, V., KUTUZAU, M., URSAKI, V.V., NIELSCH, K., TIGINYANU, I.M. Magnetic properties of GaAs/NiFe coaxial core-shell structures. In: *Materials* 2022, 15, 6262, doi:[10.3390/ma15186262](https://doi.org/10.3390/ma15186262)

10. 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. In: *Coatings*, **2022**, *12*, 1521, doi:[10.3390/coatings12101521](https://doi.org/10.3390/coatings12101521)
11. 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. In: *Crystals* **2022**, *12*, 1145, doi:[10.3390/cryst12081145](https://doi.org/10.3390/cryst12081145)
12. **MONAICO, E.V.**, MORARI, V., KUTUZAU, M., URSAKI, V.V., NIELSCH, K., TIGINYANU, I.M. Ferromagnetic core-shell coaxial nanostructures on gallium arsenide substrates. In: *Rom J Phys* **2022**, *67*, 611. Disponibil: <https://rjp.nipne.ro/accpaps/23773438A554DFDDC177E6DC5EC0288760A92556.pdf>
13. ZALAMAI, V.V., COLIBABA, G.V., MONAICO, E.I., **MONAICO, E.V.** Enhanced emission properties of anodized polar ZnO crystals. In: *Surf. Engin. Appl. Electrochem.* **2021**, *57*, 117–123, doi:10.3103/S1068375521010166.
14. **MONAICO, E.**, TIGINYANU, I., URSAKI, V. Porous semiconductor compounds. In: *Semicond. Sci. Technol.* **2020**, *35*, 103001, 62 pages. doi:[10.1088/1361-6641/ab9477](https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab9477). **Articol de sinteză.**
15. **MONAICO, E.**, MOISE, C., MIHAI, G., URSAKI, V.V., LEISTNER, K., TIGINYANU, I.M., ENACHESCU, M., NIELSCH, K. Towards uniform electrochemical porosification of bulk HVPE-grown GaN. In: *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, H3159, doi:[10.1149/2.0251905jes](https://doi.org/10.1149/2.0251905jes).
16. WOLFF, N., JORDT, P., BRANISTE, T., POPA, V., **MONAICO, E.**, URSAKI, V., PETRARU, A., ADELUNG, R., MURPHY, B.M., KIENLE, L., TIGINYANU, I. Modulation of electrical conductivity and lattice distortions in bulk HVPE-grown GaN. In: *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2019**, *8*, Q141, doi:[10.1149/2.0041908jss](https://doi.org/10.1149/2.0041908jss).
17. GAPONENKO, S.V., **MONAICO, E.**, SERGENTU, V.V., PRISLOPSKI, S.Y., TIGINYANU, I.M. Possible coherent backscattering of lightwaves from a strongly absorbing nanoporous medium. In: *J. Opt.* **2018**, *20*, 075606, doi:[10.1088/2040-8986/aac841](https://doi.org/10.1088/2040-8986/aac841).
18. PRISLOPSKI, S.Ya., GAPONENKO, S.V., **MONAICO, E.**, SERGENTU, V.V., TIGINYANU, I.M. Polarized retroreflection from nanoporous III–V semiconductors. In: *Semiconductors* **2018**, *52*, 2068–2069, doi:[10.1134/S1063782618160248](https://doi.org/10.1134/S1063782618160248).
19. **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. In: *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, D179, doi:[10.1149/2.1071704jes](https://doi.org/10.1149/2.1071704jes).
20. BRANISTE, T., CIERS, J., **MONAICO, Ed.**, MARTIN, D., CARLIN, J.-F., URSAKI, V.V., SERGENTU, V.V., TIGINYANU, I.M., GRANDJEAN, N. Multilayer porous structures of HVPE and MOCVD grown GaN for photonic applications. In: *Superlattices and Microstructures* **2017**, *102*, 221–234, doi:[10.1016/j.spmi.2016.12.041](https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.12.041).
21. SERGENTU, V.V., PRISLOPSKI, S.Y., **MONAICO, E.V.**, URSAKI, V.V., GAPONENKO, S.V., TIGINYANU, I.M. Anomalous retroreflection from nanoporous materials as backscattering by ‘dark’ and ‘bright’ modes. In: *J. Opt.* **2016**, Vol. 18, p. 125008, doi:[10.1088/2040-8978/18/12/125008](https://doi.org/10.1088/2040-8978/18/12/125008)
22. TIGINYANU, I., STEVENS-KALCEFF, M.A., SARUA, A., BRANISTE, T., **MONAICO, E.**, POPA, V., ANDRADE, H.D., THOMAS, J.O., RAEVSCHI, S., SCHULTE, K., ADELUNG, R. Self-organized three-dimensional nanostructured architectures in bulk GaN generated by spatial modulation of doping. In: *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2016**, *5*, P218, doi:[10.1149/2.0091605jss](https://doi.org/10.1149/2.0091605jss)
23. TIGINYANU, I., **MONAICO, E.**, NIELSCH, K. Self-assembled monolayer of Au nanodots deposited on porous semiconductor structures. In: *ECS Electrochem. Lett.* **2015**, *4*, D8, doi:[10.1149/2.0041504eel](https://doi.org/10.1149/2.0041504eel)
24. TIGINYANU, I., **MONAICO, E.**, SERGENTU, V., TIRON, A., URSAKI, V. Metallized porous GaP templates for electronic and photonic applications. In: *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2015**, *4*, P57, doi:[10.1149/2.0011503jss](https://doi.org/10.1149/2.0011503jss)

25. **MONAICO, E.**, POSTOLACHE, V., BORODIN, E., URSAKI, V.V., LUPAN, O., ADELUNG, R., NIELSCH, K., TIGINYANU, I.M. Control of persistent photoconductivity in nanostructured InP through morphology design. In: *Semicond. Sci. Technol.* **2015**, *30*, 035014, doi:[10.1088/0268-1242/30/3/035014](https://doi.org/10.1088/0268-1242/30/3/035014)
26. **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. In: *Electrochemistry Communications* **2014**, *47*, 29–32, doi:[10.1016/j.elecom.2014.07.015](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.07.015)
27. PRISLOPSKI, S.Ya., TIGINYANU, I.M., GHIMPU, L., **MONAICO, E.**, SIRBU, L., GAPONENKO, S.V. Retroreflection of light from nanoporous InP: correlation with high absorption. In: *Appl. Phys. A* **2014**, *117*, p. 467–470, doi:[10.1007/s00339-014-8683-x](https://doi.org/10.1007/s00339-014-8683-x)
28. **MONAICO, E.**, COLIBABA, G., NEDEOGLO, D., NIELSCH, K. Porosification of III–V and II–VI semiconductor compounds. In: *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* **2014**, *9*, p. 307–311, doi:[10.1166/jno.2014.1581](https://doi.org/10.1166/jno.2014.1581)
29. COLIBABA, G., GONCEARENCO, E., NEDEOGLO, D., NEDEOGLO, N., **MONAICO, E.**, TIGINYANU, I. Obtaining of II-VI compound substrates with controlled electrical parameters and prospects of their application for nanoporous structures. In: *Physica status solidi c* **2014**, *11*, 1404–1407, doi:[10.1002/pssc.201300590](https://doi.org/10.1002/pssc.201300590)
30. 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. In: *Semicond. Sci. Technol.* **2014**, *29*, 125003, doi:[10.1088/0268-1242/29/12/125003](https://doi.org/10.1088/0268-1242/29/12/125003)
31. TIGINYANU, I., **MONAICO, E.**, URSAKI, V. Two-dimensional metallo-semiconductor networks for electronic and photonic applications. In: *ECS Trans.* **2012**, *41*, 67, doi:[10.1149/1.4718392](https://doi.org/10.1149/1.4718392)
32. LANGA, S., TIGINYANU, I.M., **MONAICO, E.**, FÖLL, H. POROUS II-VI vs. Porous III-V semiconductors. In: *Physica status solidi c.* **2011**, *8*, 1792–1796, doi:[10.1002/pssc.201000102](https://doi.org/10.1002/pssc.201000102)
33. 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. In: *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* **2011**, *6*, 463–472, doi:[10.1166/jno.2011.1197](https://doi.org/10.1166/jno.2011.1197)
34. PRISLOPSKI, S.Y., NAUMENKO, E.K., TIGINYANU, I.M., GHIMPU, L., **MONAICO, E.**, SIRBU, L., GAPONENKO, S.V. Anomalous retroreflection from strongly absorbing nanoporous semiconductors. In: *Opt. Lett., OL* **2011**, *36*, 3227–3229, doi:[10.1364/OL.36.003227](https://doi.org/10.1364/OL.36.003227)
35. VOLCIUC, O., **MONAICO, E.**, ENACHI, M., URSAKI, V.V., PAVLIDIS, D., POPA, V., TIGINYANU, I.M. Morphology, luminescence, and electrical resistance response to H<sub>2</sub> and CO gas exposure of porous InP membranes prepared by electrochemistry in a neutral electrolyte. In: *Applied Surface Science* **2010**, *257*, 827–831, doi:[10.1016/j.apsusc.2010.07.074](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.074)
36. GOLOGAN, V.F., BOBANOVA, Zh.I., **MONAICO, E.V.**, MAZUR, V.A., IVASHKU, S.Kh., KIRIYAK, E. Peculiarities of the influence of an inductance-capacitance device on the initial stage of the crystallization of electrolytic coatings of copper. In: *Surf. Engin. Appl. Electrochem.* **2010**, *46*, 9–15, doi:[10.3103/S1068375510010023](https://doi.org/10.3103/S1068375510010023)

## 2.2. în reviste din alte baze de date acceptate de către ANACEC

37. **MONAICO, E.**; Tighineanu I. Nanofire și nanotuburi: Tehnologii și perspective de utilizare. In: *Fizica și Tehnologiile Moderne*, **2012**, vol. 10, nr. 1-2, pp. 4 – 12. Disponibil: [https://ibn.idsi.md/vizualizare\\_articol/29460](https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/29460)

## 2.3. în reviste din Registrul Național al revistelor de profil (cu indicarea categoriei)

38. **MONAICO, E.** Engineering of semiconductor compounds via electrochemical technologies for nano-microelectronic applications. In: *Journal of Engineering Science*, **2022**, Vol. XXIX, no. 1, pp. 8 – 16. doi:[10.52326/jes.utm.2022.29\(1\).01](https://doi.org/10.52326/jes.utm.2022.29(1).01) Categoria B+



39. ГОЛОГАН, В, БОБАНОВА, Ж, **МОНАЙКО**, Э., МАЗУР, В, ИВАШКУ, С., СHИРИАС, Е. Особенности влияния индуктивно-емкостного устройства на начальную стадию кристаллизации электролитических покрытия меди. In: *Электронная обработка материалов*, **2010**, No. 1 (261), pp. 12-18. Disponibil: <http://www.repository.utm.md/handle/5014/10399> Categoria C

### 3. Articole în lucrările conferințelor și altor manifestări științifice

#### 3.1. în lucrările manifestărilor științifice incluse în bazele de date Web of Science și SCOPUS

40. **MONAICO**, E.V., REIMERS, A., CIOBANU, V., ZALAMAI, V.V., URSAKI, V.V., ADELUNG, R., TIGINYANU, I.M. ZnO microtetrapods covered by Au nanodots as a platform for the preparation of complex micro-nano-structures. In: *IFMBE Proceedings* 91, pp. 197–205, 2024. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-42775-6\\_22](https://doi.org/10.1007/978-3-031-42775-6_22)
41. CIOBANU, V., URSAKI, V.V., REIMERS, A., MIHAI, G., ZALAMAI, V.V., **MONAICO**, E.V., ADELUNG, R., ENACHESCU, M., TIGINYANU, I.M. Controlling hydrophobic/hydrophilic properties of ZnO microtetrapods structures by means of thermal treatment. In: *IFMBE Proceedings* 91, pp. 284–292, 2024. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-42775-6\\_32](https://doi.org/10.1007/978-3-031-42775-6_32)
42. **MONAICO**, E.V., BUSUIOC, S., TIGINYANU, I.M. Controlling the degree of hydrophilicity/hydrophobicity of semiconductor surfaces via porosification and metal deposition. In: *IFMBE Proceedings*, 2022; pp. 62–69. doi: [10.1007/978-3-030-92328-0\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-030-92328-0_9)
43. SERGENTU, V.V., **MONAICO**, E.V., URSAKI, V.V. Scattering indicatrix for absorbing porous medium with dark modes. In: *IFMBE Proceedings*, vol 77, pp. 775-778, 2020. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-31866-6\\_137](https://doi.org/10.1007/978-3-030-31866-6_137)
44. BRANISTE, T., **MONAICO**, E., MARTIN, D., CARLIN, J.-F., POPA, V., URSAKI, V.V., GRANDJEAN, N., TIGINYANU, I.M. Multilayer porous structures on GaN for the fabrication of Bragg reflectors. In: *Proceedings of the Nanotechnology VIII*; SPIE, May 30 **2017**; Vol. 10248, 102480R, pp. 83–89. doi:[10.1117/12.2266280](https://doi.org/10.1117/12.2266280)
45. COLIBABA, G.V., **MONAICO**, E.V., GONCEARENCO, E.P., INCULET, I., TIGINYANU, I.M. Features of nanotemplates manufacturing on the II-VI compound substrates. In: *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, **2016**; pp. 188–191. doi: [10.1007/978-981-287-736-9\\_47](https://doi.org/10.1007/978-981-287-736-9_47)

#### 3.2. în lucrările manifestărilor științifice incluse în alte baze de date acceptate de către ANACEC

46. **MONAICO**, E.V., COLIBABA, G.V. Impact of the electrolyte and electrochemical parameters upon the morphology of anodized zinc oxide. In: *International Scientific Conference “Materials and Structures of Modern Electronics” MSME-2022*, 12 — 14 October 2022, Minsk, Belarus. p. 316-321. Comunicare orală. <https://elib.bsu.by/handle/123456789/292849>
47. **MONAICO**, E.V., BRINCOVEANU, O., MESTERCA, R., URSAKI, V., PRODANA, M., ENACHESCU, M., TIGINYANU, I. Pulsed electroplating of metal nanoparticles form DODUCO electrolytes. In: *9<sup>th</sup> International Conference on Microelectronics and Computer Science*, Chisinau, Republic of Moldova, pp. 16 - 20, October 19-21, 2017 [https://ibn.idsi.md/en/vizualizare\\_articol/55237](https://ibn.idsi.md/en/vizualizare_articol/55237)
48. ANICAI, L., GOLGOVICI, F., **MONAICO**, E., URSAKI, V., PRODANA, M., ENACHESCU, M., TIGINYANU, I. Influence of metal deposition on electrochemical impedance spectra of porous GaP and GaN semiconductors. In: *9<sup>th</sup> International Conference on Microelectronics and Computer Science*, Chisinau, Republic of Moldova, pp. 60 - 64, October 19-21, 2017 [https://ibn.idsi.md/en/vizualizare\\_articol/55278](https://ibn.idsi.md/en/vizualizare_articol/55278)
49. SERGENTU, V.V., URSAKI, V., **MONAICO**, Ed., TIGINYANU, I.M., PRISLOPSKI, S.Ya., GAPONENKO, S.V. Dark modes backscattering as possible rationale for anomalous retroreflection from strongly absorbing porous nanostructures. In: *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures*; WORLD SCIENTIFIC, 2017; pp. 30–33 ISBN 978-981-322-452-0. [https://doi.org/10.1142/9789813224537\\_0006](https://doi.org/10.1142/9789813224537_0006)

50. **MONAICO, E.V.**, MONAICO, E.I., COLIBABA, G. Obținerea straturilor poroase în baza cristalelor de  $Zn_xCd_{1-x}S$  cu banda interzisă largă. In: *Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților UTM*, Vol. 1, pp. 123-126, 18 noiembrie 2016
51. **MONAICO E.** Formation of low-dimensional object obtaining via ultra-fast anodic etching of InP. In: *Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților UTM*, 27 noiembrie 2015 vol. 1, pp. 179-182. <http://repository.utm.md/handle/5014/697>
52. POSTOLACHE, V., **MONAICO, E.**, BORODIN, E., LUPAN, O., URSAKI, V., ADELUNG, R., NIELSCH, K., TIGINYANU, I. Photoconductivity relaxation in nanostructured InP. In: *8<sup>th</sup> International Conference on Microelectronics and Computer Science*, Chișinău, Republic of Moldova, October 22-25, 2014. pp. 94 – 97. [https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare\\_articol/75603](https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/75603)
53. **MONAICO, E.**, TIGINYANU, I., NIELSCH, K., URSAKI, V., KOLIBABA, G., NEDEOGLO, D., COJOCARU, A., FOLL, H. Comparative study of porosification in InAs, InP, ZnSe and ZnCdS. (*Invited paper*) In: *2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, Chișinău, Republic of Moldova, pp. 51-55, April 18-20, 2013. ISBN 978-9975-62-343-8. [https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare\\_articol/79319](https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/79319)
54. PRISLOPSKI, S., NAUMENKO, E., TIGINYANU, I., GHIMPU, L., **MONAICO, E.**, SIRBU, L., GAPONENCO, S. Retroreflection from nanoporous InP. In: *Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, Ed. 2, 18-20 aprilie 2013, Chișinău. Technical University of Moldova, 2013, Editia 2, pp. 278-280. ISBN 978-9975-62-343-8. [https://ibn.idsi.md/vizualizare\\_articol/79499](https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/79499)
55. GONCEARENCO E.P., COLIBABA G.V., **MONAICO E.V.** Obtaining of the substrates of II-VI compounds and solid solutions for nanoporous structures. In: *Proc. of International Conference CYSENI 2013*, 29-31 May 2013, Kaunas, Lithuania, pp. 448-456. ISSN 1822-7554. [https://cyseni.com/wp-content/archives/proceedings/Proceedings\\_of\\_CYSENI\\_2013.pdf](https://cyseni.com/wp-content/archives/proceedings/Proceedings_of_CYSENI_2013.pdf)
56. **MONAICO, E.**, TIGINYANU, I.M., URSAKI, V., KOLIBABA, G., NEDEOGLO, D., COJOCARU, A., FOLL, H. Porosification of narrow and wide band gap semiconductor compounds: comparative study of InAs, InP, and ZnSe. In: *4<sup>th</sup> International Conference "Telecommunications, Electronics and Informatics" ICTEI 2012*. Chișinău, Republic of Moldova, 17—20 May 2012. pp. 240 – 245. <http://repository.utm.md/handle/5014/7315>
57. TIGINYANU, I., **MONAICO, E.**, POPA, V. Electrochemistry-based maskless nanofabrication. In: *Proceedings of the CAS 2012*; October 2012; Vol. 1, pp. 21–26. 15-17 October, Sinaia, Romania. Doi: [10.1109/SMICND.2012.6400703](https://doi.org/10.1109/SMICND.2012.6400703)
58. **MONAICO, E.**, URSAKI, V., ZALAMAI, V., MASNIK, A., SYRBU, N., BURLACU, A. Electrochemical nanostructuring of  $CuInS_2$  bulk crystals. In: *7<sup>th</sup> International Conference on Microelectronics and Computer Science*, Chișinău, Republic of Moldova, September 22-24, 2011, pp. 139-143. Disponibil: <http://repository.utm.md/handle/5014/6309>
59. **MONAICO, E.**, TIGINYANU, I., KOLIBABA, G., NEDEOGLO, D., COJOCARU, A., FOLL, H. Development of conductive nanotemplates on ZnSe. In: *Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, Ed. 1, 7-8 iulie 2011, Chișinău. Technical University of Moldova, 2011, Editia 1, pp. 39-42. ISBN 978-9975-66-239-0. [https://ibn.idsi.md/vizualizare\\_articol/80288](https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/80288)
60. TIGINYANU, I.M., **MONAICO, E.**, BADINTER, E., IOISHER, A., ENACHI, M. Dielectric and metallo-dielectric 2D quasi-periodic nanomaterials for photonic and electronic applications. (*Invited paper*) In: *10<sup>th</sup> Expert Evaluation & Control of Compound Semiconductor Materials & Technologies* (EXMATEC), May 19-21, 2010, Darmstadt/Seeheim, Germany. Pp. 173 – 176.

### 3.3. în lucrările manifestărilor științifice incluse în *Registrul materialelor publicate în baza manifestărilor științifice organizate din Republica Moldova*

61. LANGA, S., **MONAICO, E.**, FOLL, H., TIGINYANU, I. Porous morphologies in Si, III-V and II-VI compounds: a comparative study. In: *Microelectronics and Computer Science: The 6th International Conference*, Ed. 6, 1-3 octombrie 2009, Chisinau. Bălți, Republica Moldova. Ediția 6, pp. 175-179. ISBN 978-9975-45-122-2. [https://ibn.idsi.md/vizualizare\\_articol/184635](https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/184635)
62. TIGINYANU, I., **MONAICO, E.**, URSAKI, V., KOLIBABA, G., NEDEOGLO, D., LEPORDA, N. Electrochemically nanostructured ZnSe for photonic and optoelectronic

applications. In: *Microelectronics and Computer Science: The 6th International Conference*, Ed. 6, 1-3 octombrie 2009, Chisinau. Bălți, Republica Moldova. Ediția 6, pp. 146-149. ISBN 978-9975-45-122-2. [https://ibn.idsi.md/vizualizare\\_articol/184614](https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/184614)

63. **MONAICO, E.**, COSEAC, V., URSAKI, V., SYRBU, N., TIGINYANU, I. Photoluminescence of ZnTe nanowires prepared by electrochemical etching of bulk ZnTe. In: *Microelectronics and Computer Science: The 6th International Conference*, Ed. 6, 1-3 octombrie 2009, Chisinau. Bălți, Republica Moldova. Ediția 6, pp. 150-153. ISBN 978-9975-45-122-2. [https://ibn.idsi.md/vizualizare\\_articol/184615](https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/184615)
64. SPRINCEAN, V., COJOCARU, A., **MONAICO, E.**, TIGINYANU, I., FOLL, H. Comparison of morphologies of porous InP layers obtained in different electrolytes. In: *Microelectronics and Computer Science: The 6th International Conference*, Ed. 6, 1-3 octombrie 2009, Chisinau. Bălți, Republica Moldova. Ediția 6, pp. 179-181. ISBN 978-9975-45-122-2. [https://ibn.idsi.md/vizualizare\\_articol/184637](https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/184637)

#### 4. Brevete de invenție și alte obiecte de proprietate intelectuală (OPI)

4.1. eliberate de Agenția de Stat pentru Proprietatea Intelectuală

65. **MONAICO Eduard**, URSACHI Veaceslav, MORARI Vadim, TIGHINEANU Ion. *Procedeu de obținere a nanostructurilor magnetice*. Brevet de invenție 4869. Universitatea Tehnică a Moldovei. Nr. depozit a2020 0012. Data depozit 22.02.2022. In: BOPI. 2023, nr. 1, pp. 38 – 39. [https://agepi.gov.md/sites/default/files/bopi/BOPI\\_09\\_2023.pdf](https://agepi.gov.md/sites/default/files/bopi/BOPI_09_2023.pdf)
66. **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.pdf](https://agepi.gov.md/sites/default/files/bopi/BOPI_11_2022.pdf)
67. GOLOGAN Viorel, IVAȘCU Sergiu, SIDELINICOVA Svetlana, **MONAICO Eduard**. *Procedeu de depunere a acoperirilor din electrolit pe bază de nichel*. Brevet de invenție 4721. Institutul de fizică aplicată. Nr. depozit a2019 0002. Data depozit 02.01.2019. In: BOPI. 2020, nr. 10, pp. 50 – 51. [https://agepi.gov.md/sites/default/files/bopi/BOPI\\_10\\_2020.pdf](https://agepi.gov.md/sites/default/files/bopi/BOPI_10_2020.pdf)

#### 5. Teze la conferințe naționale și internaționale

68. **MONAICO, E.V.** Porous semiconductor compounds: obtaining and functionalization with metallic nanostructures for multifunctional applications. (*Invited paper*). In: *Abstract Book of Invited Papers at the 7th International Colloquium "Physics of Materials" (PM-7)*, 10 — 11 November 2022, Bucharest, Romania. [http://www.physics.pub.ro/Site\\_Conferinta\\_PM-7/INVITED\\_PAPERS.pdf](http://www.physics.pub.ro/Site_Conferinta_PM-7/INVITED_PAPERS.pdf) p.1. Comunicare orală. <http://cris.utm.md/handle/5014/1547>
69. **MONAICO, E.V.** Semiconductor matrices and templated electrodeposition of metal dots and nanotubes. (*plenary session, invited*). In: *The fifth International Colloquium 'Physics of Materials' - PM-5*. November 10-11, 2016. Bucharest, Romania. Comunicare orală
70. SERGENTU, V.V., URSAKI, V., **MONAICO, Ed.**, TIGINYANU, I.M., PRISLOPSKI, S.Y., GAPONENKO, S.V. "Dark" modes backscattering as possible rationale for anomalous retroreflection from porous strongly absorbing Nanostructures. (*Invited paper*) In: *International Conference on Coherent and Nonlinear Optics/ International Conference on Lasers, Applications and Technologies 2016 (ICONO/LAT 2016)*. 26-30 September 2016 Minsk, Belarus. (Журнал прикладной спектроскопии. – 2016. – Vol. 83, Nr 6-16). – P. 281-282. – ISSN 0514-7506. [http://iconolat16.phys.msu.ru/ICONO\\_LAT-2016/Program\\_overview\\_files/ICONO-2016-minutes-program.pdf](http://iconolat16.phys.msu.ru/ICONO_LAT-2016/Program_overview_files/ICONO-2016-minutes-program.pdf)
71. **MONAICO, E.V.** Porous semiconductor compounds: characterization and applications. In: *Book of Abstracts of BPU11 CONGRESS. The 11<sup>th</sup> International Conference of the Balkan Physical Union*. 28 August 2022 - 1 September 2022, Belgrade, Serbia. pp. 209-210. S12-PSSAP-100/Comunicare orală. <https://indico.bpu11.info/event/1/contributions/111/> <http://cris.utm.md/handle/5014/1421>
72. **MONAICO, E.V.**, TIGINYANU, I.M. Nano-engineering of III-V semiconductor compounds and metal nanostructures based on electrochemical technologies. In: *Book of abstracts 4th*

- conference “Nanotechnology and Innovation in the Baltic Sea Region” (NIBS2021), page 5, Kiel, Germany, 4<sup>th</sup>-6<sup>th</sup> august 2021. (Oral presentation) Disponibil: [https://nibs.nina-sh.de/wp-content/uploads/2021/08/NIBS2021\\_Technical\\_Digest\\_final.pdf](https://nibs.nina-sh.de/wp-content/uploads/2021/08/NIBS2021_Technical_Digest_final.pdf)
73. MORARI, V., **MONAICO, E.V.**, LEISTNER, K., TIGHINEANU, I., NIELSCH, K. Porous GaAs layers and nanostructures decorated with magnetic materials. In: *Energy Efficient Magnetolectric Materials by Ionic Approaches: Fundamentals, Challenges and Perspectives. 26 - 29 January 2020, Physikzentrum Bad Honnef, Bonn, Germany* p.48
  74. COLIBABA G., **MONAICO E.**, RUSNAC D. Obtaining highly conductive oxide single crystals for manufacturing nanotemplates. In: *NANO-2019: Limits of Nanoscience and Nanotechnologies + Humboldt Kolleg Conference, 24-27 September 2019, Chisinau, Moldova* pp. 78 [https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare\\_articol/92980/](https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/92980/)
  75. PRISLOPSKI, S.Ya., GAPONENKO, S.V., **MONAICO, E.**, SERGENTU, V.V., TIGINYANU I.M. Polarized retroreflection from nanoporous III-V semiconductor. (poster). In: *26<sup>th</sup> International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology”* Minsk, Belarus, June 18–24, 2018
  76. **MONAICO, E.**, MOISE, C., MIHAI, G., URSAKI, V., TIGINYANU, I., ENACHESCU, M., NIELSCH, K. Control of HVPE grown GaN nanostructuring by anodization. In: *9<sup>th</sup> International Conference Materials Science and Condensed Matter Physics*, Chisinau, Republic of Moldova, p. 207, September 25-28, 2018. [https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare\\_articol/71753](https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/71753)
  77. **MONAICO, E.V.** Development of optically transparent and electrically conductive nanotemplates for nanofabrication. In: *Humboldt Kolleg, Multidisciplinarity in Modern Science for the Benefit of Society*, Chisinau, Moldova, pp. 19, September 21-22<sup>th</sup>, 2017. [https://ibn.idsi.md/vizualizare\\_articol/60460](https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/60460)
  78. BRANISTE, T., **MONAICO, E.**, MARTIN, D., CARLIN, J.-F., POPA, V., URSAKI, V.V., GRANDJEAN, N., TIGINYANU, I.M. Fabrication and characterisation of multilayer porous GaN structures. In: *Humboldt Kolleg, Multidisciplinarity in Modern Science for the Benefit of Society*, Chisinau, Moldova, pp. 48, PS-7, September 21-22<sup>th</sup>, 2017. [https://ibn.idsi.md/vizualizare\\_articol/60525](https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/60525)
  79. TIGINYANU, I., BRANISTE, T., **MONAICO, E.**, POPA, V., STEVENS-KALCEFF, M.A., SARUA, A., THOMAS, J., ANDRADE, H.D., MARTIN, D., CARLIN, J.-F., GRANDJEAN, N. Impact of defects upon the morphology of GaN nanoporous layers and membranes (oral presentation). In: *2016 European Materials Research Society Spring Meeting*, May 2-6, 2016, Lille, France. Symposium BB: Defect-induced effects in nanomaterials, Report BB-10.2
  80. G.V. COLIBABA, **E.V. MONAICO**, E.P. GONCEARENCO, I. INCULET, I.M. TIGINYANU. Features of nanotemplates manufacturing on the II-VI compound substrates. In: *3<sup>rd</sup> International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*. Chisinau, Moldova, September 23-26<sup>th</sup>, 2015. p. 76. [https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag\\_file/76-76a.pdf](https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/76-76a.pdf)
  81. **MONAICO, E.V.** 2D semiconductor-metal quasi-periodic structures for photonics. In: *Humboldt Kolleg “Science and society- the use of light”*, Chisinau, Moldova, September 23-26<sup>th</sup>, 2015, p. 42. <http://repository.utm.md/handle/5014/20306>
  82. COLIBABA, G., **MONAICO, E.**, TIGINYANU, I., GONCEARENCO, E., INCULET, I. Obtaining of II-VI compound single crystal substrates with controlled electrical properties and prospects of their application for manufacturing nanotemplates. In: *Fifth European Conference on Crystal Growth (ECCG5)*, Bologna, 9-11 September 2015.
  83. COLIBABA, G., GONCEARENCO, E., NEDEOGLO, D., TIGINYANU, I., **MONAICO, E.V.** Obtaining of II-VI compound substrates with controlled electrical parameters and prospects of their application for nanotemplates. In: *XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014)*, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, July 13 – 18, 2014
  84. PRISLOPSKI, S.Y., TIGINYANU, I.M., GHIMPU, L., **MONAICO, E.**, SIRBU, L., GAPONENKO, S.V. Retroreflection of light from nanoporous InP: Correlation with high

- absorption. In: *Proc. of META'14, the 5th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics. META 2014 CONFERENCE*, 20 – 23 MAY 2014, SINGAPORE.
85. PRISLOPSKI, S.Y., NAUMENKO, E., TIGINYANU, I.M., GHIMPU, L., **MONAICO, E.**, SIRBU, L., GAPONENKO, S.V. Retroreflection of light from nanoporous InP. In: *Proc. of META'14, the 5th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics. META 2014 CONFERENCE*, 20 – 23 MAY 2014, SINGAPORE
  86. COLIBABA, G.V., **MONAICO, E.V.**, GONCEARENCO, E.P., COVALCIUC, G. Growth of wide band-gap II-VI semiconductor compounds with controlled electrical properties. In: *7<sup>th</sup> International conference of Material Science and Condensed Matter Physics (MSCMP-2014)*, Chisinau, Moldova, 16-19 September 2014, Abstract, p.106  
[https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare\\_articol/72989](https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/72989)
  87. COLIBABA, G.V., **MONAICO, E.V.**, GONCEARENCO, E.P., NEDEOGLO, D.D., TIGINYANU, I.M. Wide band-gap II-VI semiconductor compounds: fabrication of nanotemplates and prospects of their application for optoelectronics and photonics. In: *2<sup>nd</sup> International Symposium on Optics and its Applications*, 1-5 September 2014, Yerevan-Ashtarak, Armenia, Abstracts, p. 123
  88. **MONAICO, E.**, TIGINYANU, I.M., NIELSCH, K., URSAKI, V.V., COLIBABA, G., NEDEOGLO, D.D., COJOCARU, A., FÖLL, H. Porosification of III-V and II-VI semiconductor compounds. In: *Humboldt Kolleg 2013. Knowledge Society: mutual influence and interference of science and society - NANO-2013*, 13-16 September 2013, Chisinau, Moldova
  89. COLIBABA, G.V., GONCEARENCO, E.P., **MONAICO, E.V.**, NEDEOGLO, D.D., NEDEOGLO, N.D. Obtaining of II-VI compound substrates with controlled electrical parameters and prospects of their application for nanoporous structures. In: *E-MRS Fall Meeting 2013, Fall Meeting Warsaw University of Technology*, Warsaw (Poland), 16<sup>th</sup> - 20<sup>st</sup> September, 2013
  90. PRISLOPSKI, S., NAUMENKO, E., TIGINYANU, I., GHIMPU, L., **MONAICO, E.**, SIRBU, L., GAPONENKO, S. Anomalous retroreflection from strongly absorbing nanoporous semiconductors. In: *Fundamental and Applied NanoElectroMagnetics. FANEM-2012*, May 22-25, 2012, Belarusian State University, Minsk, Belarus. - Minsk: BSU, 2012. - P. 24. Disponibil: <https://elib.bsu.by/bitstream/123456789/230042/1/24.pdf>
  91. **MONAICO, E.V.** Electrochemical deposition of nanodots, nanotubes, and nanowires in porous III-V and II-VI compounds. In: *German-Moldova Workshop on Electrochemical Nano-Structuring of Materials*. Kiel, Germany, July 23, 2012.
  92. TIGINYANU, I.M., **MONAICO, E.V.** URSAKI, V.V. Two-dimensional metallo-semiconductor networks for electronic and photonic applications. In: *220<sup>th</sup> ECS Meeting & Electrochemical Energy Summit in Boston*, Massachusetts (October 9-14, 2011)
  93. PRISLOPSKI, S., TIGINYANU, I.M., GHIMPU, L., **MONAICO, E.**, SIRBU, L., ZHUKOVSKY, S.V., GAPONENKO, S.V. Retroreflection from disordered porous semiconductors. In: *13<sup>th</sup> International Conference on Transparent Optical Networks ICTON 2011*, Stockholm, 26-30 June 2011.
  94. COLIBABA, G., **MONAICO, E.**, NEDEOGLO, D., TIGINYANU, I.M., GONCEARENCO, E. Obtaining  $A^2B^6$  compound substrates with controlled conductivity and prospects of their application for fabrication of nanoporous structures. In: *2<sup>nd</sup> International Conference of Luminescent Processes in Condensed State of Matter (LUMCOS)*, Kharkov, Ukraine, p. 98-99, 14-18 November 2011.
  95. LANGA, S., TIGINYANU, I.M., **MONAICO, E.**, FÖLL, H. Porous II-VI vs. porous III-V semiconductors. In: *7<sup>th</sup> Int. Conf. „Porous Semiconductors: Science and Technology“*, Valencia, Spain, March 14-19, 2010 (Abstract Booklet, Paper P1-13)
  96. **MONAICO E.** Optically transparent and electrically conductive nanotemplates on ZnSe. In: *German-Moldova Workshop on Electrochemical Nano-Structuring of Materials*. Kiel, Germany, November 12, 2010.

### Participare la saloanele internaționale de invenții

97. **MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., MORARI V., TIGINYANU, I.M.** Process for fabrication of magnetic nanostructures. In: *Proceedings of the 15<sup>th</sup> Edition of European Exhibition of Creativity and Innovation, "EUROINVENT 2023"* 11-13 MAY 2023, Iasi, Romania. **Diplomă și Medalie de aur.** Disponibil: <http://cris.utm.md/handle/5014/1692>
98. **MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., MORARI V., TIGINYANU, I.M.** Process for fabrication of magnetic nanostructures. In: *Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Inventicii PRO INVENT*, ediția a XXI-a, 25-27 octombrie 2023, CLUJ-NAPOCA, Romania. **Diploma de excelență și Medalie de aur.** Disponibil: <http://ncmst.utm.md/images/stories/medalii/ProInvent%202023%20Diploma%20aur.pdf>
99. **MONAICO, E.V., MONAICO, E.I., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M.** Nanomembranes constituées d'une monocouche de nanoparticules d'or. Geneva, "Geneva 2023" 26-30 April 2023, Geneva, Elvetia. **Diplomă și Medalie de bronz.** Disponibil: <http://cris.utm.md/handle/5014/1683>
100. **MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., MORARI, V., TIGINYANU, I.M.** Process for fabrication of magnetic nanostructures. In: *The International Fair of Innovation and Creative Education for Youth (ICE-USV) the VII<sup>th</sup> edition*, 07-09 July 2023, Suceava, Romania. **Diplomă și Medalie de aur.** Disponibil: <http://cris.utm.md/handle/5014/1748>
101. **MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M.** Process for obtaining several non-connected pore networks in a semiconductor wafer for fluidic applications. In: *The 26<sup>th</sup> International Exhibition of Inventions "INVENTICA 2022"* 23-24 June 2022, Iași, România. **Diploma de excelență și Medalie de argint.** Disponibil: <http://cris.utm.md/handle/5014/1494>
102. **MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M.** Process for independent pore networks obtaining in semiconductor wafers. In: *Proceedings of the 14<sup>th</sup> Edition of European Exhibition of Creativity and Innovation, "EUROINVENT 2022"* 26-28 MAY 2022, Iasi, Romania. pp. 150-151, 2022. **Diplomă și Medalie de aur.** Disponibil: <http://cris.utm.md/handle/5014/1339>
103. **MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M.** Procedeu de obținere a mai multor rețele de pori independente în substrat semiconductor pentru aplicații fluidice. In: *Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Inventicii PRO INVENT*, ediția a XXI-a, 26-28 octombrie 2022, Iasi, Romania. **Diplomă și Medalie de aur.** Disponibil: <http://cris.utm.md/handle/5014/1461>

## DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnatul, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în lucrarea de sinteză pentru titlul de doctor habilitat în fizică, elaborată în baza lucrărilor științifice publicate, sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

dr. conf. cerc. Eduard MONAICO

Semnătura:



Data: 22.04.2024

## CURRICULUM VITAE

Nume, prenume:

MONAICO Eduard Vladimir

<https://orcid.org/0000-0003-3293-8645>  
<https://scholar.google.com/citations?hl=ru&user=Z1bfsSkAAAAJ>

Scopus Author ID: 8979938300



Cetățenia:

Republica Moldova

### Studii:

2021 – 2022 – Postdoctorat, Universitatea Tehnică a Moldovei

2017 – Conferențiar cercetător, Universitatea Tehnică a Moldovei

2009 – Doctor în științe fizico-matematice, Universitatea de Stat din Moldova. Specialitatea 01.04.10 – Fizica și ingineria semiconductorilor

2002 – 2005 – Studii Doctorat, Universitatea Tehnică a Moldovei

1997 – 2002 – Licențiat în Electronică și Comunicații. Universitatea Tehnică a Moldovei

### Stagii:

03.2018 – 05.2018 – Leibniz Institute for Solid State and Materials Research (IFW Dresden), Germania. Bursa Fondăției Alexander von Humboldt

01.2012 – 01.2014 – Universitatea din Hamburg, Hamburg, Germania. Bursa Fondăției Alexander von Humboldt

05.2004 – Oxford Instruments, London, UK

### Domenii de interes științific:

Fizica și ingineria semiconductorilor, Nano-Microelectrinica și Optoelectronica

### Participări în proiecte științifice naționale și internaționale:

Director în 9 proiecte științifice: 1- CRDF / MRDA individual (2009); 2 - pentru tineri cercetători (2009-2010, 2011-2012); 1 - Program de stat #16.00353.50.08.A (2016-2017); 1 - STCU #6222 (2017-2019), 1 - proiect instituțional #15.817.02.29A (2016-2019), 1- bilateral Belarus-Moldova #19.80013.50.07.03A/BL (2019-2020), postdoctorat #21.00208.5007.15/PD (2021-2022), Program de Stat #20.80009.5007.20 (2020-2023) și executor în mai multe proiecte naționale și internaționale (INTAS, CRDF, SCOPES, STCU, FP7, H2020).

### Participări la manifestări științifice (naționale și internaționale):

Organizator al Conferințelor Internaționale:

– Comitetul de organizare: The 6<sup>th</sup> International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME-2023), 20-23 September 2023, Chisinau, Republic of Moldova;

– Comitetul de organizare: The 5<sup>th</sup> International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME-2021), 3-5 November 2021, Chisinau, Republic of Moldova;

– Co-chairman of Humboldt Kolleg 2015 “Science and society: the use of light” 24 – 25 September 2015, Republic of Moldova.

### Lucrări științifice publicate:

1 monografie, 1 articol de sinteză, 2 capitole în monografiile, 85 articole științifice publicate, participare la conferințe științifice internaționale și naționale cu 118 de comunicări orale și postere, 19 brevete de invenție la AGEPI, Moldova.

### Premii, mențiuni, distincții, titluri onorifice etc.;

– Laureat ai Premiului pentru Tineret în domeniile Științei, Tehnicii, Literaturii și Artelor, ediția 2006, pentru ciclul de lucrări „Studiul materialelor nanostructurate și dispozitivelor electronice elaborate în baza compușilor semiconductorilor” din domeniul fizicii.



– Diplome și medalii de aur, argint și bronz la Expoziții Internaționale: Euroinvent 2023, 2022, 2021, 2020; Inventica 2021; Proinvent 2022, 2021; EUREKA Brussels (Medalie de Aur în 2007, 2006, 2005); Medalie de Aur la IMPEX 2005 SUA; și la Expozițiile Internaționale din Geneva în 2023, 2008, 2007 și 2005.

**Apartenență la societăți/asociații științifice naționale și internaționale:**

- Societatea Fizicienilor din Moldova, 2022 – prezent, Președinte, <https://sfm.utm.md/>
- Societatea de Inginerie Biomedicala din Moldova, membru
- Balkan Physical Union (BPU), membru
- European Physical Society (EPS), membru

**Activități în cadrul colegiilor de redacție ale revistelor științifice:**

„Fizica și Tehnologii Moderne” membru al colegiilor de redacție /consultativ din 18.10.2021

**Activitatea didactică:**

Conferențiar universitar la Departamentul Microelectroelectronică și Inginerie biomedicală: 2 discipline. Dispozitive MicroNanoElectronice (Ciclul I), Dispozitive NanoElectronice (Ciclul II).

**Cunoașterea limbilor:**

Limba maternă: Limba română;

Limba engleză: Nivel avansat;

Limba rusă: Nivel avansat;

Limba germană: Nivel intermediar.

**Date de contact de serviciu:**

Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor

Universitatea Tehnică a Moldovei

Bd. Ștefan cel Mare 168, Chișinău 2004, Moldova

Tel. +373 (22) 50-99-20

e-mail: [eduard.monaico@cnstm.utm.md](mailto:eduard.monaico@cnstm.utm.md)

[www.ncmst.utm.md](http://www.ncmst.utm.md)

## ADNOTARE

**Monaico Eduard Vladimir, Micro- și nano-ingineria compușilor semiconductori și a structurilor metalice în baza tehnologiilor electrochimice. Specialitatea 134.01 – Fizica și tehnologia materialelor. Lucrarea de sinteză pentru titlul de doctor habilitat în științe fizice (în baza lucrărilor științifice publicate), Chișinău 2024.**

**Structura lucrării de sinteză:** reperele conceptuale ale cercetării, conținutul publicațiilor expuse în 4 capitole, concluzii generale și recomandări. Lucrarea cuprinde 94 referințe bibliografice, 84 pagini, 26 figuri și 3 tabele. În baza rezultatelor obținute au fost publicate 103 lucrări științifice, inclusiv 41 articole științifice din bazele de date Web of Science și SCOPUS.

**Cuvinte-cheie:** structuri poroase, dirijarea direcției de creștere a porilor, electrodepunere în salturi, dispozitiv varicap, retroreflexie anormală, fotodetector IR, lentile fotonice integrate, anizotropie magnetică, structuri hibride miez-înveliș, proprietăți hidrofile/hidrofobe.

**Scopul lucrării de sinteză:** elaborarea conceptelor teoretice și elaborarea abordărilor tehnologice pentru micro- și nano-ingineria compușilor semiconductori poroși și a nanostructurilor metalice prin metode electrochimice pentru aplicații multifuncționale.

**Obiective cercetării:** obținerea templatelor semiconductoare cu bandă interzisă largă; analiza comparativă a nanostructurării compușilor semiconductori III-V (InP, GaAs, GaN) și compușilor II-VI (CdSe, ZnSe,  $Zn_xCd_{1-x}S$ ); elaborarea mecanismului de depunere; dezvoltarea și optimizarea tehnologiilor electrochimice de trecere de la straturi poroase la rețele de nanofire; cercetarea proprietăților nanostructurilor elaborate cu scopul de a demonstra aplicabilitatea în micro- și nano-dispozitive în electronică, optoelectronică, fonică, feromagnetism.

**Noutatea și originalitatea științifică:** dezvoltarea abordărilor tehnologice electrochimice ce permit de a dirija cu direcția porilor atât în adâncime, cât și pori paraleli cu suprafața cristalelor; a fost elaborat și demonstrat mecanismul „electrodepunerii în salturi” ce duce la depunerea unui monostrat de nanopuncte de Au pe compuși semiconductori poroși; în premieră a fost demonstrată retroreflexia „anormală” a luminii de pe straturile ultra-poroase în baza compușilor semiconductori de InP și GaAs, observată și cu ochiul liber; în premieră a fost propusă o abordare cost-eficientă și originală de estimare a conductibilității electrice în nanostructuri semiconductoare de InP cu grosime diferită, prin depunerea electrochimică a metalului în impulsuri; a fost demonstrat că ingineria suprafețelor semiconductoare prin metode electrochimice (corodare și/sau depunere electrochimică) permite de a schimba în mod dirijat proprietățile hidrofile/hidrofobe.

**Rezultatele științifice principale noi sunt:** (i) conceptul elaborat și demonstrat experimental pentru ingineria morfologiei straturilor poroase în compuși semiconductori prin aplicarea pe suprafața semiconductorului a măștilor fotolitografice cu o configurație specială, urmată de corodarea electrochimică; (ii) mecanismul de „electrodepunere în salturi” elaborat a stat la baza conceptului de demonstrare experimentală a conductibilității electrice diferite în nanostructuri semiconductoare cu grosime diferită și utilizat pentru demonstrarea experimentală cu evidențierea dopării neuniforme în timpul creșterii HVPE a substraturilor de GaN; (iii) dirijarea formei geometrice a porilor sau a nanofirelor semiconductoare permite de a obține structuri hibride miez-înveliș cu geometrii triunghiulare, pătrate sau rotunde prin depunerea unui strat subțire de metal cu ajutorul depunerii electrochimice în impulsuri în interiorul porilor sau în jurul nanofirelor.

**Semnificația teoretică** constă în elaborarea și demonstrarea: mecanismului de „electrodepunere în salturi”; conceptului ingineriei direcției de creștere a porilor prin folosirea proceselor fotolitografice.

**Valoarea aplicativă** este accentuată prin: demonstrarea perspectivelor pentru elaborare de noi elemente de focalizare și separatoare de fascicule în baza nanostructurilor GaP/Pt sau ZnSe/Pt pentru aplicații în regiunea vizibilă a spectrului, reflectoare Bragg; elaborarea dispozitivelor: varicap, senzor de gaz, fotodetectori de radiație IR.

**Implementarea rezultatelor științifice.** Rezultatele obținute au fost prezentate la saloane internaționale de invenție fiind apreciate cu diplome și medalii de aur, argint și bronz. Rezultatele au fost implementate în procesul didactic la Facultatea CIM, departamentul MIB la predarea cursurilor „Dispozitive nanoelectronice” ciclul 2, „Dispozitive micronanoelectronice” ciclul 1.

## ANNOTATION

**Monaico Eduard Vladimir, Micro- and nano-engineering of semiconductor compounds and metal nanostructures based on electrochemical technologies. Specialty 134.01 Physics and Materials Technology. Synthesis work for the degree of doctor habilitat in Physics (based on published works), Chisinau, 2024.**

**The structure of the synthesis work:** the conceptual benchmarks of the research, the content of the publications presented in 4 chapters, general conclusions and recommendations. The work includes 94 bibliographic references, 84 pages, 26 figures and 3 tables. Based on the obtained results, 103 scientific papers were published, including 41 scientific articles from the Web of Science and SCOPUS databases.

**Keywords:** porous structures, pore growth direction, jumping electrodeposition, varicap device, anomalous retroreflection, IR photodetector, integrated photonic lenses, magnetic anisotropy, core-shell hybrid structures, hydrophilic/hydrophobic properties.

**The goal of the study:** the development of theoretical concepts and the development of technological approaches for the micro- and nano-engineering of porous semiconductor compounds and metallic nanostructures by electrochemical methods for multifunctional applications.

**Research objectives:** obtaining of the wide bandgap semiconductor templates; comparative analysis of the nanostructuring of III-V semiconductor compounds (InP, GaAs, GaN) and II-VI compounds (CdSe, ZnSe,  $Zn_xCd_{1-x}S$ ); the development of the electrodeposition mechanism; development and optimization of electrochemical technologies for transition from porous layers to nanowire networks; investigation of the developed nanostructures properties with the aim of demonstrating their applicability in micro- and nano-devices for electronics, optoelectronics, photonics, ferromagnetism.

**Scientific novelty and originality:** the development of electrochemical technological approaches that allow controlling the direction of pores growth, both in depth and parallel to the surface of the crystals; the "jumping electrodeposition" mechanism leading to the deposition of a monolayer of Au nanodots on porous semiconductor compounds was developed and demonstrated; for the first time was demonstrated the "abnormal" retroreflection of light from ultra-porous layers based on InP and GaAs semiconductor compounds, also observed with the naked eye; for the first time, a cost-effective and original approach was proposed to estimate the electrical conductivity in InP semiconductor nanostructures with different thicknesses, via pulsed electrochemical deposition of metal; it has been demonstrated that the engineering of semiconductor surfaces by electrochemical methods (electrochemical etching and/or pulsed electrochemical deposition) allows to change the hydrophilic/hydrophobic properties in a controlled fashion.

**The main new scientific results are:** (i) the developed and experimentally demonstrated concept for the morphology engineering of porous layers in semiconductor compounds by applying on the surface of the semiconductor photolithographic masks with a special configuration, followed by electrochemical etching; (ii) the elaborated "hopping electrodeposition" mechanism served as the basis of the concept of experimental demonstration of different electrical conductivity in semiconductor nanostructures with different thickness and used for experimental demonstration highlighting non-uniform doping during HVPE growth of GaN substrates; (iii) controlling the geometric shape of the semiconductor pores or nanowires allows one to obtain core-shell hybrid structures with triangular, square or round geometries by depositing a thin metal layer by means of pulsed electrochemical deposition inside the pores or around the nanowires.

**The theoretical significance** lies in the development and demonstration of: the "hopping electrodeposition" mechanism; the concept of engineering the direction of pore growth using photolithographic processes.

**The applicative value** is emphasized by: demonstration of the perspectives for the development of new focusing elements and beam splitters based on GaP/Pt or ZnSe/Pt nanostructures for applications in the visible region of the spectrum, Bragg reflectors; device development: varicap, gas sensor, IR radiation photodetectors.

**Implementation of scientific results.** The obtained results were presented at international invention salons, being appreciated with gold, silver and bronze diplomas and medals. The results were implemented in the didactic process at the Faculty CIM, the MIB department at courses "Nanoelectronic Devices" master level, "Micronanoelectronic Devices" licentiate level.

**MONAICO, EDUARD**

**MICRO- ȘI NANO-INGINERIA COMPUȘILOR  
SEMICONDUCTORI ȘI A STRUCTURILOR METALICE ÎN BAZA  
TEHNOLOGIILOR ELECTROCHIMICE**

**134.01 – FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR**

**Lucrare de sinteză pentru titlul de doctor habilitat în științe fizice  
(elaborată în baza lucrărilor științifice publicate)**

---

Aprobat spre tipar: 16.05.2024

Formatul hârtiei 60x84 1/16

Hârtie ofset. Tipar RISO

Tiraj 50 ex.

Coli de tipar.: 5,25

Comanda nr.

---

MD-2004, Chișinău, bd. Ștefan cel Mare și Sfânt, 168, UTM  
MD-2045, Chișinău, str. Studenților 9/9, Editura “Tehnica – UTM”