

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI



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

MONAICO ELENA

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

233.01 NANO-MICROELECTRONICĂ ȘI OPTOELECTRONICĂ

Rezumatul tezei de doctor în științe inginerești

CHIȘINĂU, 2023

Teza a fost elaborată în cadrul Centrului Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei.

Conducător științific:

TIGHINEANU Ion doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, academician al AȘM.

Referenți oficiali:

RUSU Emil doctor habilitat în științe tehnice, conferențiar cercetător, Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii "D. Ghițu", Universitatea Tehnică a Moldovei.

COJOCARU Ala doctor în științe fizico-matematice, Institute for Materials Science, Christian-Albrechts-University of Kiel, Kiel, Germania

Componența Consiliului Științific Specializat D 233.01-23-98:

ȚIULEANU Dumitru doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, membru corespondent al Academiei de Științe a Moldovei, Universitatea Tehnică a Moldovei, *președinte*

RAILEAN Serghei doctor în științe tehnice, conferențiar universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei, *secretar științific*

BUZDUGAN Artur doctor habilitat în științe tehnice, cercetător științific superior, Universitatea Tehnică a Moldovei, *membru*

POTLOG Tamara doctor în științe fizico-matematice, conferențiar universitar, Universitatea de Stat din Moldova, *membru*

SPRINCEAN Veaceslav doctor în științe fizico-matematice, conferențiar universitar, Universitatea de Stat din Moldova, *membru*

Susținerea tezei va avea loc la 27 decembrie 2023, ora 15:00, în ședința Consiliului științific specializat ad-hoc D 233.01-23-98, strada Studenților 9/7, blocul de studii nr. 3 al UTM, aud. 3-414, MD-2068, Chișinău, Moldova.

Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Universității Tehnice a Moldovei și pe pagina web a ANACEC (www.anacec.md).

Autoreferatul a fost expediat la ,, ” noiembrie 2023.

Secretar științific al Consiliului științific specializat D 233.01-23-98:

doctor în științe tehnice, conferențiar universitar

RAILEAN Serghei

Conducător științific:

doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, academician

TIGHINEANU Ion

Autor:

MONAICO Elena

© Monaico Elena, 2023

CUPRINS

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII.....	4
CONȚINUTUL TEZEI	11
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI.....	23
BIBLIOGRAFIE.....	26
LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE PUBLICATE LA TEMA TEZEI	29
ADNOTARE.....	32
ABSTRACT	33
АННОТАЦИЯ.....	34

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea și importanța temei abordate

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

Descrierea situației în domeniul de cercetare și identificarea problemelor de cercetare

Compușii semiconductori oferă mai multe posibilități de aplicare în optoelectronică și fonică datorită benzii interzise mai largi. Analiza literaturii de specialitate ne relevă faptul că compușii semiconductori din grupa III-V au fost pe larg studiați în vederea introducerii porozității prin anodizare. O varietate largă de morfologii obținute datorită diversității compoziției chimice a compușilor semiconductori III-V în comparație cu Si poros, au fost raportate în articolele de sinteză de către Prof. Föll și colegii în anul 2003 [10] și 2010 [11]. Ulterior și compușii semiconductori II-VI au fost supuși procesului de nanostructurare electrochimică, rezultatele fiind comparate cu cele ale compușilor semiconductori din grupa III-V și sistematizate în lucrarea de sinteză recentă [5].

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

Actualmente tot mai multe cercetări sunt focusate pe elaborarea nanostructurilor și aplicarea lor în fonică. Circuitele electronice funcționează în regiunea frecvențelor de kHz – GHz, iar circuitele fonice permit de a trece la regiunea de THz [12]. Printre cele mai des utilizate substraturi pentru circuite fonice integrate (CFI) se regăsește InP, SiN și Si, ultimul fiind pe larg utilizat din cauza tehnologiei deja existente. CFI în bază de InP oferă posibilitate de integrare a dispozitivelor cheie așa ca elemente active de generare, amplificare (lasere, amplificatoare optice în bază de

semiconductori, modulatori, fotodetectori) [13], precum și elemente pasive (ghiduri de undă, interconexiuni, filtre, etc) [14], potrivite pentru aplicații în comunicații și detecție [15,16], fiind în detalii descrise în lucrarea lui Smit și colegii [17].

Arseniura de galiu, de asemenea reprezintă o platformă promițătoare pentru elaborarea CFI și a elementelor care sunt lipsite de neajunsurile în domeniul opticii caracteristice pentru Si [18], fiind demonstrate deja elaborarea componentelor importante așa ca: ghiduri de undă [19], surse și detectoare integrate cu un singur foton [20], convertoare [21], lasere Fabry Perot cu o eficiență a injecției de 98,8 % [22]. Recent a fost raportată formarea ghidurilor de undă prin tratarea termică localizată, ce duce la ajustarea indicelui de refracție în dispozitive în baza de GaAs [23].

Ghiduri de undă anterior au fost raportate și în baza structurilor poroase de InP folosind procese fotolitografice (FL) [24]. Datorită formării la tensiuni joase de anodizare a porilor orientați cristalografic (CO) și a porilor orientați după liniile de curent (CLO) obținuți la tensiuni mai înalte, are loc schimbarea indicelui de refracție în funcție de gradul de porozitate. De remarcat faptul că în pofida similitudinilor între compușii semiconductori InP și GaAs, în ultimul nu au fost obținuți pori CLO, care la o distanță mare au proprietatea de a se auto-ordona fără procese fotolitografice (FL) [10].

Direcția de formare a structurilor hibride metal-semiconductor de asemenea este cercetată intens datorită proprietăților lor remarcabile ce nu sunt caracteristice materialelor folosite separat [5]. În cazul substraturilor semiconductoare, umplerea cu metal poate fi efectuată prin depunerea electrochimică fiind o metodă rentabilă. Studiul comparativ al electrodepunerii în regim galvanostatic cu impulsuri de curent a metalului pe substraturi planare a demonstrat o calitate mai înaltă a straturilor depuse în impulsuri. Acest lucru poate fi explicat prin reducerea contaminării cu impurități și permite de a reduce rata gazelor ocluse pentru regimul de depunere în impulsuri [25,26]. Analiza mai detaliată a relevat că granulele de metal depus posedă un diametru mai mic la aplicarea unei pauze mai îndelungate între impulsuri ce forțează inițierea unui număr mai mare de puncte de nucleere pentru formarea dotelor metalice [25,26].

Criza legată de insuficiența apei tinde să se agraveze în următoarele decenii, stimulând echipele de cercetare de a dezvolta tehnologii de purificare a apei la prețuri reduse și cu o cantitate infimă de substanțe chimice pentru a diminua poluarea și mai mare a mediului înconjurător [27]. Cu toate acestea, se tinde de a dezvolta tehnologii verzi de producere a materialelor nanostructurate, ce nu dăunează mediului înconjurător. Luând în considerare că, de regulă, pentru introducerea porilor în semiconductori se folosesc electroliți în baza acizilor agresivi (HF, HCl, HBr, H₂SO₄, ș.a.) [5], se propune de a înlocui acești electroliți cu unii neutri, fiind necesar un studiu sistematic comparativ al procesului de formare a porilor, optimizării din punct de vedere al morfologiei, concentrației electrolitului și a vitezei de corodare.

Scopul și obiectivele lucrării

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

Pentru atingerea acestui scop au fost formulate următoarele obiective:

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

Ipoteza de cercetare

Semiconductorii InP și GaAs sunt printre cele mai importante materiale pentru progresul electronicii și fotonicii. Nanostructurarea acestor materiale, inclusiv producerea rețelelor de pori și introducerea formațiunilor metalice în interiorul lor deschid noi oportunități pentru crearea elementelor electronice, optoelectronice și fotonice. Cercetările anterioare au demonstrat posibilitățile producerii șabloanelor poroase cu morfologie și design dirijat prin prelucrarea electrochimică în electroliți acizi și alcalini a plachetelor din aceste materiale. Pentru dezvoltarea în continuare a acestui domeniu de cercetare se propune înlocuirea electroliților acizi și alcalini, utilizarea cărora prezintă pericol pentru mediul înconjurător, cu electroliți neutri, de exemplu soluții de NaCl. Un alt element constă în înlocuirea depunerii metalelor în interiorul porilor în regim de curent continuu, utilizată anterior preponderent, cu depunerea în regim de impuls, ceea ce oferă posibilități suplimentare de a dirija cu depunerea dirijată localizată în anumite porțiuni ale șablonului

poros, care ar asigura producerea dirijată a nanofirelor, nanotuburilor, membranelor metalice perforate etc. Anterior s-a demonstrat că în plachetele de InP pot fi introduse rețele de pori cu propagare în direcții cristalografice sau în direcția liniilor de curent, iar în GaAs pori îndreptați în direcția liniilor de curent nu au fost observați. Totodată, anume interacțiunea acestor pori conduce la fenomene de auto-ordonare a porilor, la propagarea porilor în direcția paralelă suprafeței plachetei semiconductoare și producerea rețelelor de pori cu design predestinat. Explorarea în continuare a acestor posibilități prezintă un interes deosebit pentru aplicații fotonice și reprezintă al treilea element al ipotezei de cercetare. Al patrulea element al ipotezei de cercetare va fi axat pe elaborarea condițiilor tehnologice de anodizare, care ar conduce la producerea rețelelor de nanofire semiconductoare complementare la rețelele de nanopori, care ar lărgi în continuare posibilitățile de aplicare în domeniul nanoelectronicii, optoelectronicii și fotonicii.

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

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese

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

- obținerea șabloanelor de InP a fost realizată prin corodarea electrochimică a cristalelor masive de InP în electrolit neutru în bază de NaCl. Studiul comparativ al vitezei de corodare în electrolit de 3,5 M NaCl și 1,4 M HCl a fost efectuat prin obținerea unui set de probe la durate diferite de anodizare cu investigarea grosimii stratului poros format în secțiune transversală a probei cu ajutorul microscopiei electronice;
- nanostructurarea electrochimică în regim potențiostatic și galvanostatic a substraturilor de *n*-GaAs în electrolit de NaCl a fost efectuată anume pe cristale cu orientarea cristalografică (111) pentru a putea fi comparată morfologia obținută pe ambele suprafețe. Studiul influenței diferitor electroliți asupra morfologiei a demonstrat obținerea nanofirelor de GaAs într-un singur pas tehnologic;
- procesul de fotolitografie cu mască în formă de pătrat a fost utilizată pentru a predefini spațiul restrâns sub masca FL cu scopul de autoorganizare forțată a porilor. Creșterea porilor paraleli cu suprafața substratului, cu masca FL depusă, a fost confirmată prin simulările procesului de corodare electrochimică cu ajutorul softului specializat QuickField 6.6 Student Edition limitată la

255 noduri a plasei, care a demonstrat redistribuirea liniilor echipotențiale aliniate perpendicular la liniile de curent;

- depunerea electrochimică în impulsuri a fost aleasă ca metodă de formare a nanostructurilor metalice. Prin optimizarea parametrilor impulsului a fost demonstrată formarea nanofirelor și nanotuburilor metalice de Pt în șabloane semiconductoare de InP, precum și depunerea selectivă a nanopunctelor metalice de Au;
- contactarea nanofirelor de GaAs a fost efectuată prin litografia cu flux laser fiind mai accesibilă în comparație cu depunerea contactelor metalice cu ajutorul razelor focusate de ioni (FIB);
- transformarea nanofirelor de GaAs în nanofire de Ga₂O₃ a fost realizată prin tratamentul termic în atmosferă de argon cu o cantitate scăzută de oxigen ce ne asigură transformarea selectivă a nanofirelor față de substratul de GaAs;
- nanomembranele perforate de Au autoportante au fost obținute prin combinarea metodelor electrochimice și anume, depunerea electrochimică în impulsuri ce ne asigură formarea membranei poroase în dependență de parametrii impulsului aplicat, urmată de corodarea electrochimică menită eliberării membranei de pe substrat;
- caracterizarea structurilor elaborate a fost efectuată cu ajutorul microscopiei electronice, spectroscopia razelor X cu dispersie de energie, difracția razelor X, spectroscopia optică și fotoelectrică.

Noutatea științifică a rezultatelor este argumentată prin:

- obținerea nanoșabloanelor semiconductoare de InP și GaAs prin corodarea electrochimică în electrolit neutru (NaCl);
- a fost propusă o metodă inedită de dirijare a direcției de propagare a porilor paraleli cu suprafața, ce constă în folosirea unei măști de formă pătrată de fotorezist depuse pe suprafața substratului, corodarea, având loc din cele patru laturi ale pătratului, favorizează creșterea și auto-ordonarea porilor în spațiu restrâns sub fotorezist;
- în premieră, a fost propusă o metodă de fabricare a rețelelor de nanofire de GaAs într-un singur pas tehnologic, prin anodizarea substraturilor semiconductoare de GaAs, precum și posibilitatea de a modula pereții nanofirelor.
- în premieră, folosind metode electrochimice de corodare și depunere în impulsuri, au fost fabricate membrane perforate și flexibile de Au ce pot fi transferate pe diferite substraturi.

Rezultate științifice principale înaintate spre susținere

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

2. În dependență de modificarea concentrației electrolitului de NaCl de la 1 M până la 5 M la tensiunea de anodizare de 5 V a cristalelor de *n*-InP cu concentrația purtătorilor de sarcină $n=1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, are loc reducerea diametrului porilor de la 170 nm până la 40 nm, cu păstrarea împachetării hexagonale a porilor ce duce la auto-ordonare.
3. Anodizarea substraturilor de *n*-GaAs cu orientarea (111) și concentrația purtătorilor de sarcină $n=2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ în electrolit de 1,75 M NaCl la tensiunea de 3 V pe suprafața (111)B, rezultă în formarea porilor cristalografici orientați perpendicular pe suprafața cristalului, pe când pe suprafața (111)A are loc formarea porilor cristalografici înclinați față de suprafață la aceiași parametri de corodare.
4. Studiul comparativ al anodizării în regimul potențiosstatic sau galvanostatic în cristalele de *n*-GaAs a demonstrat posibilitatea obținerii doar a porilor cristalografici ce au o formă triunghiulară în secțiunea transversală.
5. Formarea nanofirelor de GaAs cu diametrul modulat are loc prin anodizarea substraturilor de (111) GaAs ($n=2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) pe suprafața (111)B, datorită creării condițiilor optime de formare simultană a porilor cristalografici orientați perpendicular și a celor înclinați pe suprafața GaAs ce se intersectează reciproc (la tensiunea de 4,7 V). Modularea diametrului poate fi realizată selectiv prin trecerea de la tensiunea de 4,7 V la 4 V în timpul anodizării.
6. La corodare prin masca fotolitografică în formă de pătrat cu dimensiunea de $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ are loc formarea unei morfologii speciale datorită anodizării din toate cele patru laturi ale măștii și a procesului de auto-organizare anume a porilor orientați după liniile de curent în spațiul limitat sub masca fotolitografică.
7. Fotodetectorii elaborați prin contactarea nanofirului de GaAs, cu pereți netezi, au demonstrat un fotorăspuns de 50 și $100 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$ pentru nanofirele cu diametrul de 200 nm și respectiv 400 nm și detectivitatea de $1,2 \times 10^9 \text{ cm Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ la puterea de excitare de $800 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.
8. Nanofirele de GaAs elaborate sunt transformate, prin tratament termic la $900 \text{ }^\circ\text{C}$ în flux de Ar cu 3 % conținut de oxigen, în nanofire de Ga_2O_3 cu bandă interzisă largă ($E_{g\text{Ga}_2\text{O}_3}=4,9 \text{ eV}$), ele fiind atașate pe suport semiconductor cu bandă interzisă îngustă ($E_{g\text{GaAs}}=1,42 \text{ eV}$). Diametrul nanofirelor poate fi ajustat de la 50 nm până la 500 nm.
9. Depunerea electrochimică în impulsuri a Au și Pt în regiuni dorite ale șabloanelor poroase de InP ($n=1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) este efectuată prin optimizarea parametrilor impulsului de tensiune, cu îndepărtarea preventivă a stratului de nucleere de la suprafață. Depunerea metalului pe suprafața superioară este realizată prin aplicarea tensiunii de $U=-16 \text{ V}$, durata impulsului de $300 \mu\text{s}$ (t_{on}) și interval scurt între impulsuri de ordinul 10 ms (t_{off}). Formarea nanotuburilor de Pt de-a lungul întregii lungimi a porilor este realizată la parametrii impulsului optimizați din punct de vedere al

reîmprospătării eficiente a electroliților și evitării epuizării acestuia în pori ($t_{on}=100 \mu s$ și $t_{off}=1 s$).

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

Aprobarea rezultatelor științifice

Rezultatele de bază ale tezei au fost prezentate și discutate la 7 conferințe internaționale și naționale: The 7th International Colloquium "Physics of Materials" (PM-7), 10 — 11 November 2022, Bucharest, Romania; The International Scientific Conference "Materials and Structures of Modern Electronics" MSME-2022, 12 — 14 October 2022, Minsk, Belarus; The 9th International Conference Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP 2018), Chisinau, Republic of Moldova, September 25-28, 2018; The 9th International Conference on Microelectronics and Computer Science, Chisinau, Republic of Moldova, October 19-21, 2017; The 5-th International Conference "Telecommunications, Electronics and Informatics", Chișinău, Republic of Moldova, May 20-23, 2015; și în Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților UTM, ediția anului 2015 și 2010.

Rezultatele au fost expuse la expoziții ale saloanelor internaționale de invenții și au fost apreciate cu medalii: În: EUROINVENT edițiile 2020, 2021 și 2022, Iași, Romania, 2 Medalii de aur și 1 medalie de bronz; În: "INVENTICA edițiile 2021 și 2022" Iași, România. Medalie de aur și

argint; În: The VIth International Fair of Innovation and Creative Education for Youth (ICE-USV), Suceava, ROMANIA, 2022. **Medalie de argint și bronz**; În: *Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Inventicii PROINVENT 2021*, ediția a XIX-a, 20-22 octombrie 2021, Cluj-Napoca, România, **Medalie de aur**.

Publicații științifice

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

Volumul și structura tezei

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

CONȚINUTUL TEZEI

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

În **capitolul 1** este efectuată o analiză a literaturii ce include rezultate despre nanostructurarea electrochimică a cristalelor semiconductoare de *n*-InP și *n*-GaAs. Sunt descrise morfologiile și diversitatea de pori ce pot fi obținuți prin anodizare în acești doi compuși semiconductori. Din analiza efectuată este evidențiat un aspect important în motivarea alegerii studiului comparativ al materialelor *n*-InP și *n*-GaAs, care constă în absența porilor orientați după liniile de curent în GaAs, porii având o secțiune transversală triunghiulară. Sunt descrise interfața semiconductor-electrolit, curbele de polarizare și modelul de formare a porilor în materiale semiconductoare. Un studiu minuțios este dedicat influenței tipului electrolitului asupra morfologiei obținute.

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

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

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

În **capitolul 2** sunt descrise tehnicile principale precum corodarea electrochimică și depunerea electrochimică în impulsuri, folosite pentru obținerea straturilor poroase, nanotuburilor și nanofirelor metalice. O atenție sporită este acordată optimizării designului celulei electrochimice. Reprezentarea schematică a celulei electrochimice confecționate și folosită în teză, nu numai pentru nanostructurarea electrochimică a cristalele de InP și GaAs, dar și pentru depunerea electrochimică a metalelor este prezentată în Figura 1.

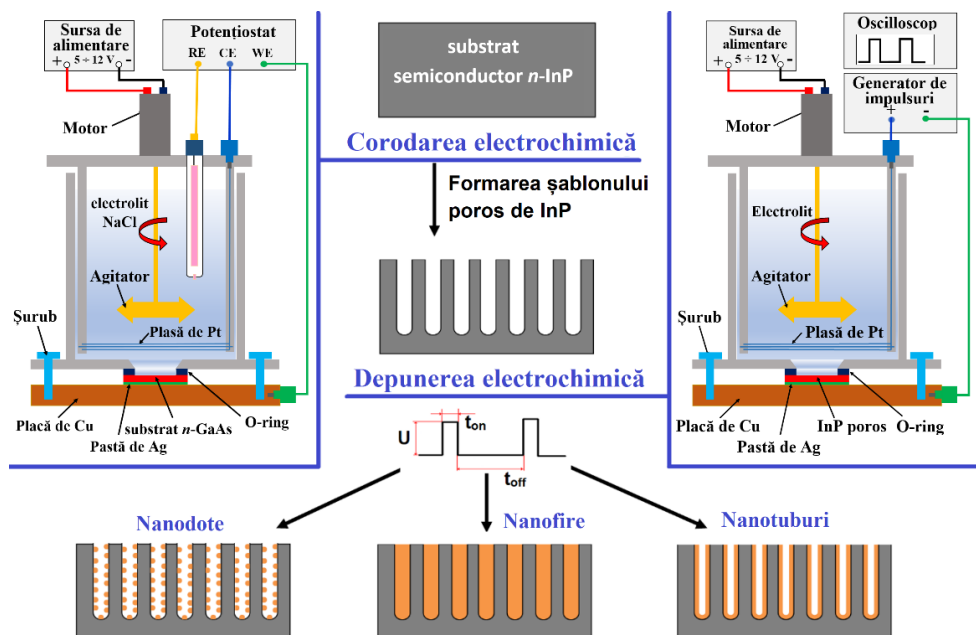


Fig. 1. Reprezentarea schematică a echipamentului și a procesului tehnologic pentru corodarea electrochimică a substraturilor semiconductoare precum și depunerea electrochimică în impulsuri a nanostructurilor metalice în șabloane semiconductoare poroase. Fluxul de lucru a procesului tehnologic este prezentat pentru cristalele de n -InP [28]

Tot în acest capitol sunt descrise detaliat materialele folosite în cardul acestei lucrări. Pentru realizarea tezei de asemenea au fost folosite tehnicile așa ca fotolitografia clasică, fotolitografia cu laser, iar transformarea nanofirelor de GaAs sau InP în oxizi a avut loc conform descrierii și instalației

prezentate la finele capitolului. În afară de abordări tehnologice, sunt descrise tehnicile SEM, EDX, XRD și fotoluminescența, folosite pentru caracterizarea materialelor elaborate.

În **capitolul 3** sunt elaborate tehnologiile de obținere a nanostructurilor semiconductoare de *n*-InP și *n*-GaAs în electrolit neutru (NaCl) și cu morfologie dirijată. De regulă, în procesul de nanostructurare prin corodarea electrochimică a cristalelor semiconductoare se folosesc electroliți în baza acizilor agresivi așa ca HCl, H₂SO₄, HNO₃, HF etc. sau electroliți alcalini [10], care sunt periculoși pentru utilizator precum și pentru mediul înconjurător. Din acest motiv, elaborarea tehnologiei de nanostructurare în electroliți neutri, prietenoși mediului înconjurător, este de o importanță majoră.

În Figura 2a este prezentată imaginea în secțiune transversală a stratului poros obținut prin anodizarea electrochimică a substratului masiv de *n*-InP în soluție apoasă de 3,5 M NaCl timp de 90 s [29]. Vederea în secțiune ne permite de a observa două regiuni poroase, cea superioară fiind stratul de nucleere cu grosimea de aproximativ 3 μm (vezi insertul în Figura 2a), formată din pori cristalografici, având formă triunghiulară și posedă capacitatea de a se intersecta [10,30]. Al doilea strat poros cu grosimea de 32 μm este format din pori paraleli având o direcție de propagare perpendiculară pe suprafața substratului de *n*-InP. Acești pori posedă formă circulară și sunt orientați de-a lungul liniilor de curent, adică perpendicular pe suprafață, indiferent de orientarea cristalografică a substratului folosit, nu se pot intersecta între ei, fiind limitați de 2 regiuni a stratului sărăcit de sarcină. Concentrația electrolitului a demonstrat o influență mare asupra gradului de porozitate a probelor de *n*-InP corodate în soluție apoasă de 3,5 M NaCl și 1,7 M NaCl, fiind obținuți pori CLO cu diametrul de 70 nm (Figura 2b) și respectiv 140 nm (Figura 2c) la tensiunea de anodizare de 5 V.

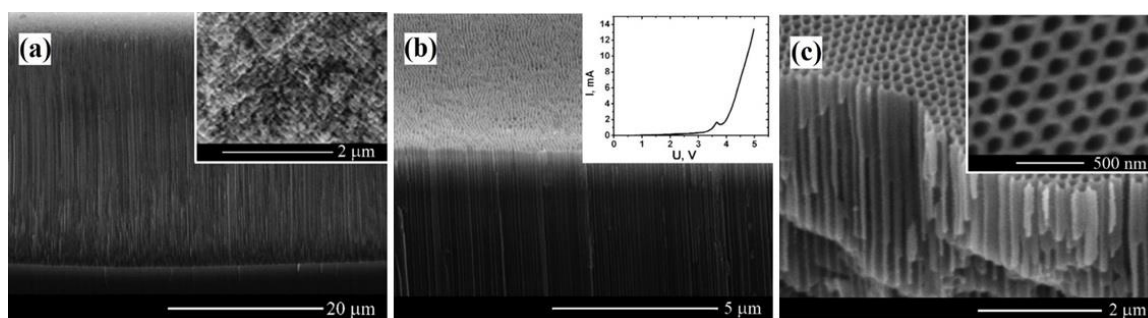


Fig. 2. Imagini SEM în secțiune transversală a probei de *n*-InP poroase măsurată înainte (a) și după (b, c) îndepărtarea stratului de nucleere. Corodarea a fost efectuată în soluție apoasă de 3,5 M NaCl (a, b) și 1,7 M NaCl (c). Inserturile reprezintă stratul de nucleere în secțiune transversală la o scară mărită (a), curba de polarizare (b) și vederea de sus a porilor CLO după înlăturarea stratului de nucleere (c) [29]

Studiul comparativ al anodizării InP în electroliți de HCl și NaCl a demonstrat un comportament similar pentru ambele tipuri de electroliți. Diametrul porilor de InP poate fi modificat în diapazonul de la 150 nm până la 40 nm prin schimbarea concentrației electrolitului de NaCl de la

1 M până la 5 M la tensiunea de anodizare de 6 V, fiind determinată ca tensiunea optimă pentru împachetarea hexagonală a porilor ce duce la auto-ordonare. În același timp, diametrul și forma porilor sunt puternic dependente de valoarea tensiunii de anodizare.

Pori ce se propagă în direcția perpendiculară pe suprafața cristalului au fost obținuți folosind cristale de *n*-GaAs cu orientarea (111) anodizate în electrolit de 1,75 M NaCl la tensiunea de 3 V pe suprafața (111)B (vezi Figura 3b,c), iar anodizarea în aceleași condiții tehnologice doar că pe suprafața (111)A duce la formarea porilor înclinați față de suprafața cristalului. Acești pori se intersectează reciproc (Figura 3a). Studiul comparativ al anodizării în regimul potențiosstatic sau galvanostatic a demonstrat că pereții porilor sunt mai netezi în cazul regimului potențiosstatic. De asemenea, în regimul potențiosstatic de anodizare pe suprafața (111)B GaAs nu are loc formarea porilor înclinați ce intersectează porii verticali, spre deosebire de anodizarea în regimul galvanostatic pe aceeași suprafață [31].

În rezultatul studiului sistematic de obținere a porilor prin anodizare în regimuri de anodizare staționar și dinamic în cristalele de (111)B GaAs au fost observați pori complecși alcătuiți din trei pori rotunzi, formați în timpul tranziției de la pori triunghiulari cu diametru mai mare la pori triunghiulari cu diametrul mai mic, la schimbarea valorii tensiunii de la 3 V la 2 V. Din analiza detaliată a acestor pori cu formă rotundă s-a constatat că ei nu sunt pori orientați după liniile de curent, forma lor fiind datorată corodării izotrope a pereților porilor cu formă triunghiulară.

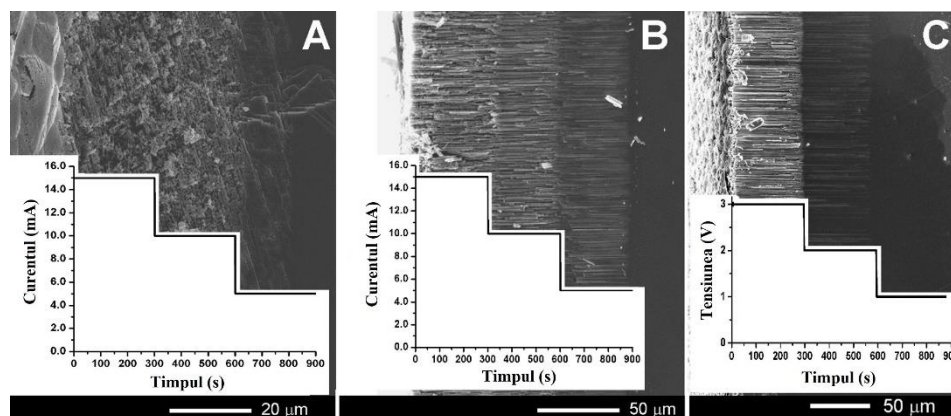


Fig. 3. Imagini SEM în secțiune transversală a straturilor poroase de GaAs pentru trei regimuri de anodizare în electrolit de 1,75 M NaCl: (a) regim galvanostatic pe suprafața (111)A GaAs; (b) regim galvanostatic pe suprafața (111)B GaAs; (c) regim potențiosstatic pe suprafața GaAs (111)B. Suprafața se află în partea stângă a imaginilor SEM. Graficele inserate reprezintă curenții aplicați (a, b) și potențialul aplicat (c) în timpul anodizării. Imaginile morfologiei stratului poros sunt rotite cu 90 ° și suprapuse cu graficele inserate pentru a evidenția formarea straturilor poroase cu grad de porozitate diferit [31]

Tot în acest capitol este elaborată și raportată formarea nanofirelor de GaAs obținute prin corodare electrochimică într-un singur pas tehnologic a substraturilor de *n*-GaAs. În Figura 4 sunt

prezentate nanofire de GaAs obținute prin anodizare la tensiunea de 3 V în electrolit de 1 M HNO₃ timp de 20 min. Nanofirele sunt orientate perpendicular pe suprafață, datorită utilizării cristalelor cu orientarea cristalografică (111)B. Nanofirele sunt caracterizate prin secțiune transversală triunghiulară având dimensiunea în secțiune transversală de circa 400 nm și lungimea de 100 μm, având un raport de aspect de 250 [31].

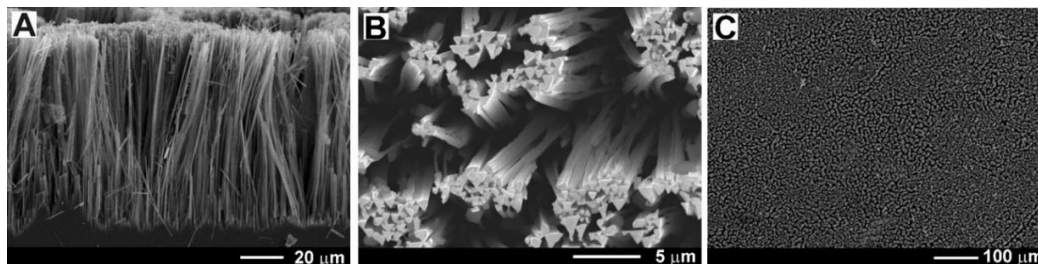


Fig. 4. (a) Imagine SEM în secțiunea transversală a unei probe de (111)B GaAs anodizate la potențialul de 3 V timp de 20 minute în electrolit de 1 M HNO₃. (b, c) Imagini SEM a vederii de la suprafață [31]

În continuare, a fost demonstrată formarea nanofirelor de GaAs cu diametrul modulat prin anodizarea substraturilor GaAs orientate (111)B într-o singură etapă (vezi Figura 5a). Abordarea propusă se bazează pe anodizare la potențialul aplicat optimizat, favorizând creșterea simultană a porilor cristalografici orientați perpendicular și a celor înclinați pe suprafața GaAs. Astfel, formarea nanofirelor de GaAs cu diametrul modulat are loc datorită formării porilor cristalografici care se pot intersecta precum și alegerea potrivită a orientării cristalografice (111)B a substratului de GaAs ce favorizează creșterea porilor perpendiculari pe suprafață la tensiunea optimă. Anodizarea cu modificarea tensiunii în trepte permite de a crește în același proces tehnologic nanofire de GaAs perforate la valori ridicate a tensiunii aplicate, urmate de segment de nanofire cu pereți netezi, formate anume la tensiuni cu valori mai joase, Figura 5b.

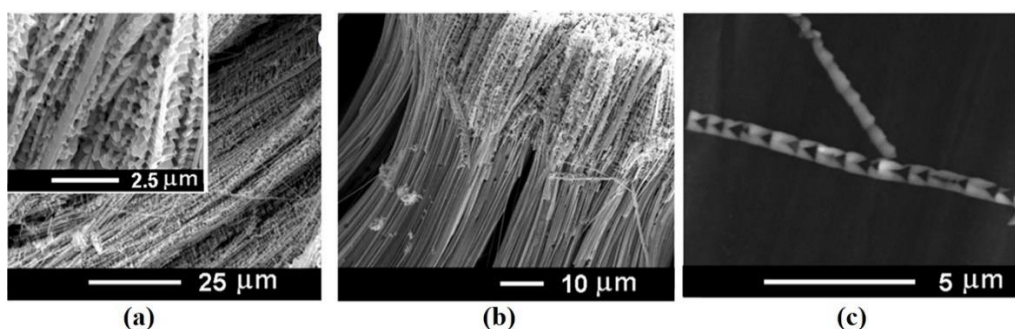


Fig. 5. (a) Imaginea SEM a rețelelor de nanofire cu diametru modulat obținute după anodizare în electrolit de 1 M HNO₃ la tensiunea de 4,7 V. (b) Imaginea SEM a nanofirelor de GaAs segmentate: la începutul anodizării se aplică un potențial de 4,7 V, apoi corodarea electrochimică este realizată la tensiunea de 4 V rezultând în formarea nanofirelor de GaAs netede. (c) Imaginea SEM a nanofirului de GaAs individual perforat [32,33]

Pentru a extinde aria de aplicare a nanofirelor semiconductoare de GaAs, în acest capitol a fost demonstrată transformarea lor în oxid de galiu prin tratament termic. O optimizare a procesului

de tratament termic ce constă în oxidarea la 900 °C în flux de argon cu un conținut redus de oxigen (3%) permite de a transforma selectiv nanofirele de GaAs în Ga₂O₃ cu bandă interzisă largă ($E_{gGa_2O_3} = 4,9$ eV), ele fiind atașate pe suport semiconductor neoxidat cu bandă interzisă îngustă ($E_{gGaAs} = 1,42$ eV). De menționat că dimensiunea transversală a nanofirelor poate fi ajustat de la 50 nm până la 500 nm prin alegerea nivelului de dopare a substratului de *n*-GaAs. Un alt parametru important este durata tratamentului termic, fiind stabilită o transformare a pereților exteriori a nanofirelor de GaAs în Ga₂O₃, iar miezul nanofirului rămâne intact, ce permite de a obține structuri de tipul miez-înveliș. Același procedeu tehnologic a fost folosit pentru obținerea nanofirelor de oxid de indiu prin tratarea termică a nanofirelor de InP [28].

Aplicabilitatea nanofirelor de GaAs cu pereți netezi elaborate, în calitate de fotodetector în diapazonul spectral IR a fost demonstrată prin contactarea unui singur nanofir de GaAs prin intermediul litografiei cu fascicul laser (vezi Figura 6a). Fotodetectorii elaborați au demonstrat un fotorăspuns de 50 și 100 mA·W⁻¹ pentru nanofirele cu dimensiunea în secțiune transversală de 200 nm și, respectiv, 400 nm și detectivitatea de $1,2 \times 10^9$ cm·Hz^{1/2}·W⁻¹ la puterea de excitare de 800 mW·cm⁻² [31].

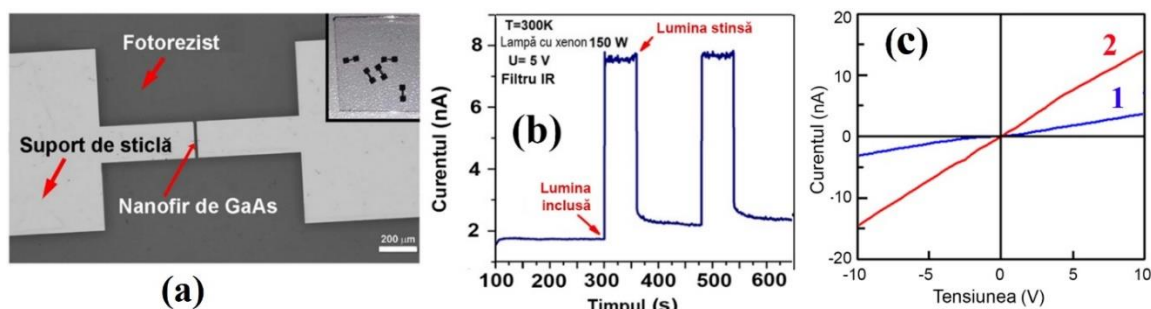


Fig. 6. (a) Imaginea la microscopul optic a regiunilor deschise în fotorezist pe substrat de sticlă pentru depunerea contactelor metalice pe un nanofir de GaAs selectat. Insertul din (a) reprezintă o fotografie reală cu cinci nanofire de GaAs contactate pe același substrat de sticlă. (b) Fotorăspunsul în funcție de timp măsurat la includerea și stingerea iluminării cu radiație infraroșie cu densitatea de excitare de 800 mW·cm⁻² a fotodetectorului fabricat în baza unui nanofir de GaAs cu dimensiunea în secțiune transversală de 400 nm. (c) Caracteristicile curent-tensiune la întuneric (curba 1) și iluminare (2) ale nanofirului de GaAs contactat [31]

Un aspect important al acestui capitol constă în fabricarea straturilor poroase de *n*-InP după design cu implicarea proceselor de fotolitografie. A fost demonstrat că la optimizarea procesului de obținere a porilor paraleli cu suprafața în cristalele de *n*-InP, prin aplicarea măștii fotolitografice în formă de pătrat cu dimensiunile laturilor de 25 μm (vezi Figura 7a), duce la formarea unor morfologii spectaculoase datorită anodizării din toate cele patru laturi ale măștii și a procesului de autoorganizare anume a porilor orientați după liniile de curent în spațiul limitat sub masca fotolitografică (vezi Figura

7b). A fost stabilit că forma și dimensiunile geometrice ale măștii fotolitografice influențează puternic morfologia obținută în urma anodizării [32]. Aranjarea porilor după design are loc nu doar la suprafață, dar și în adâncime, fapt demonstrat prin secționarea probei prin regiunea cu masca pătrată de FR, fiind demonstrată aceeași aliniere a porilor și în adâncime după cum se vede în Figura 7c [34].

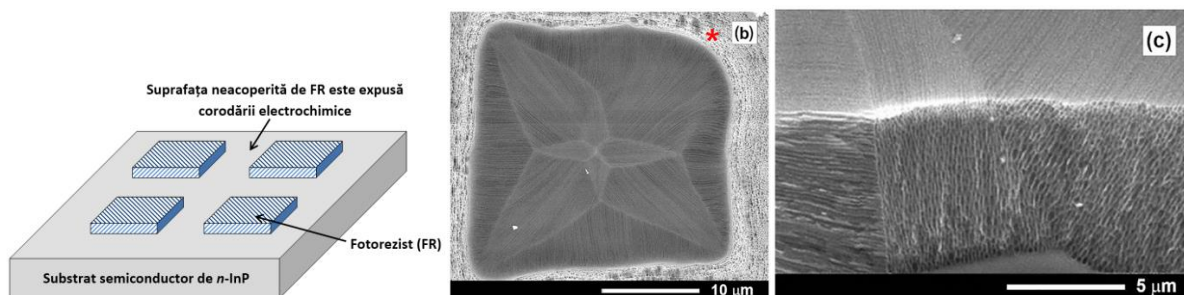


Fig. 7. (a) Reprezentarea schematică a design-ului măștii utilizate pentru corodare. Imagini SEM ale suprafeței probei de InP după corodarea electrochimică folosind abordarea cu mască în formă de pătrat din (a): (b) – vedere de sus după înlăturarea stratului de fotorezist, (c) – vedere în secțiune transversală înclinată din (b) [34]

În **capitolul 4** este efectuată optimizarea parametrilor depunerii electrochimice în impulsuri, utilizată pentru obținerea structurilor hibride metal-semiconductor în baza nanoșabloanelor poroase elaborate în capitolul 3.

La începutul capitolului a fost optimizată tehnologia de depunere electrochimică în impulsuri a Au și Pt în regiuni dorite ale șabloanelor poroase de InP, obținute în urma anodizării plachetelor semiconductoare masive. A fost investigat impactul stratului de nucleere de la suprafața stratului poros asupra uniformității depunerii, fiind demonstrată necesitatea înlăturării acestui strat și elaborat procesul tehnologic ce constă în corodarea chimică umedă în HCl:H₃PO₄ cu raportul 1:1 timp de 10 s [28].

O importanță majoră pentru o depunere dirijată a nanoparticulelor de metale în stratul poros semiconductor prezintă optimizarea următorilor parametri ai impulsului aplicat: durata impulsului (t_{on}); pauza dintre impulsuri (t_{off}); și valoarea tensiunii aplicate (vezi Figura 8). Deoarece volumul electrolitului ce conține ioni de metal la durate mari a impulsului și pauze mici între impulsuri duc la epuizarea rapidă a electrolitului, este necesar de mărit durata pauzei dintre impulsuri, care va asigura o reînnoire a ionilor de metal de-a lungul adâncimii porilor. Experimental a fost stabilit că durata impulsului trebuie selectată în așa fel încât valoarea lui să permită depunerea doar a circa 80% a ionilor de Pt, ceea ce asigură evitarea epuizării ionilor de Pt din electrolitul din interiorul fiecărui por, ducând la o reînnoire continuă a ionilor de metal. Prin epuizarea electrolitului în pori se are în vedere că la aplicarea consecutivă a impulsului cu durate mari are loc depunerea metalului la o adâncime mică de la suprafața stratului poros, deoarece în timpul pauzei dintre impulsuri ionii de Pt

nu reușesc să pătrundă în adâncime, conform reprezentării schematice și rezultatelor experimentale din Figura 8b [28].

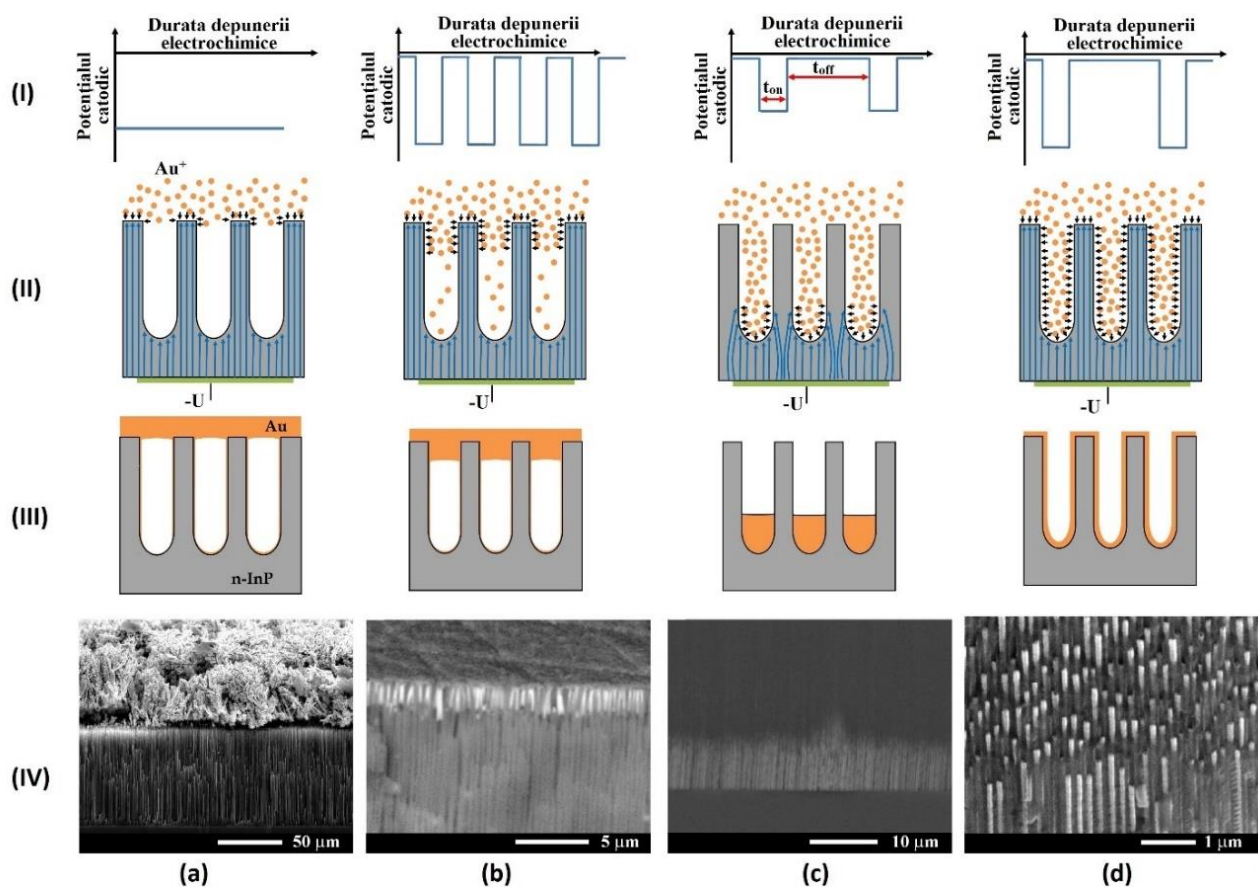


Fig. 8. Depunerea electrochimică în impulsuri cu poziționare controlată a speciilor de metal în șabloane semiconductoare poroase de InP la diferiți parametri de depunere: (a) – tensiunea aplicată continuă, care duce la depunerea pe suprafața șablonului ($t_{off}=0$); (b) – depunerea pe și sub suprafață, la o durată mică a pauzei aplicate între impulsuri (t_{off}); (c) – depunerea selectivă a metalului în partea inferioară a porilor prin aplicarea unei amplitudini mici a tensiunii impulsului; și (d) – depunerea uniformă de-a lungul întregii grosimi șablonului poros la valori optimizate ale duratei impulsului, pauzei între impulsuri și amplitudinii tensiunii, rezultând în formarea nanotuburilor de Pt. În rândul (I) este reprezentarea schematică a consecutivității impulsurilor aplicate; în rândul (II) – reprezentarea schematică a pătrunderii speciilor de metal în interiorul porilor în funcție de parametrii impulsului. Liniile albastre ilustrează liniile de curent; în rândul (III) – reprezentarea schematică a metalului depus în șablonul de InP poros, iar rândul (IV) demonstrează depunerea selectivă prin imaginile SEM măsurate în secțiune transversală [28]

Un alt parametru important pentru depunerea selectivă în anumite porțiuni ale stratului poros este amplitudinea impulsului de tensiune. Selectând amplitudinea impulsurilor de tensiune, putem realiza o depunere selectivă și anume în partea de jos a porilor. În Figura 8c (rândul II) este prezentată repartizarea liniilor de curent pentru cazul depunerii electrochimice în impulsuri de tensiune cu o

amplitudine joasă (7 - 9 V), ele fiind amplasate în partea de jos a stratului poros. Depunerea electrochimică a metalului va avea loc pe pereții stratului poros anume în această regiune. Mecanismul dat de depunere selectivă va asigura formarea nanofirelor metalice în timp, prin umplerea porilor de jos spre capătul de sus. Totodată, o depunere uniformă a platinei de-a lungul întregii lungimi a porilor, ce facilitează obținerea de nanotuburi metalice, poate fi realizată la parametrii impulsului optimizați din punct de vedere al reîmprospătării eficiente a electroliților și evitării epuizării acestuia în pori (Figura 8d) [28].

În continuare, identificarea posibilității depunerii dirijate la anumite adâncimi a metalului în șabloane semiconductoare a fost aplicată pentru confecționarea contactului electric superior în dispozitivul varicap (capacitate variabilă) confecționat în baza straturilor poroase de GaP cu nanotuburi de Pt. Procesul tehnologic constă din 2 etape de depunere electrochimică, la prima etapă fiind depuse nanotuburi uniforme de Pt în interiorul șablonului poros de GaP cu adâncimea de 70 μm , aplicând pauza între impulsuri de tensiune $t_{\text{off}}=1$ s, urmat de etapa a doua de depunere a contactului superior, setând în așa mod parametrii impulsului încât să fie garantată epuizarea electrolitului în interiorul porilor ($t_{\text{off}}=10$ ms) și depunerea metalului doar pe suprafață, conform [28].

Structurile hibride metal-semiconductor cu auto-ordonare au fost propuse de a fi folosite ca lentile plate pentru aplicații fotonice, fiind propuse și dezvoltate două abordări cost-efective. Prima abordare constă în acoperirea cu metal prin depunerea electrochimică în impulsuri a pereților șabloanelor semiconductoare de InP cu diametrul porilor de 140 nm, care posedă auto-ordonare datorită porilor CLO și o distribuție hexagonală după cum este prezentat în Figura 9a. La examinare în secțiune transversală cu ajutorul microscopiei electronice au fost observate rânduri de nanotuburi de platină înconjurate de material semiconductor de InP (vezi Figura 9b), fiind posibil de a despica un anumit număr de rânduri de astfel de material hibrid stratificat și folosite în calitate de lentilă integrată.

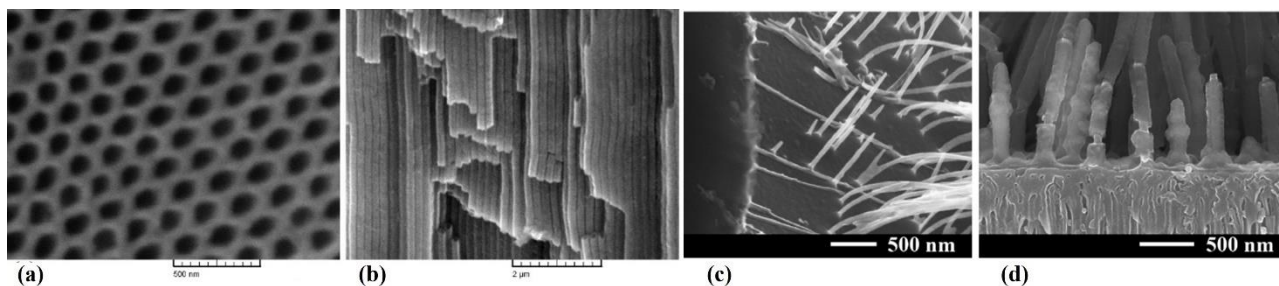


Fig. 9. (a) Imagine SEM cu vedere de sus a stratului poros de InP după înlăturarea stratului de nucleere, obținut prin corodarea în 1,75 M NaCl la tensiunea de 5 V timp de 3 min. (b) Imagine SEM cu vederea în secțiune transversală a structurii hibride InP/Pt după depunerea electrochimică a Pt în șablonul din imaginea (a) [29]. Imagini SEM în secțiune transversală: (c) nanofire de InP obținute prin corodarea electrochimică rapidă a substraturilor de InP la tensiunea de 15 V timp de 3 s; (d) Structura miez-înveliș de InP/Pt pe InP poros [28]

Proprietățile de focusare pot fi dirijate prin ajustarea morfologiei structurilor hibride, și anume forma porilor, diametrul și grosimea scheletului poros, precum și de metalul depus [29]. A doua abordare presupune funcționalizarea nanofirelor semiconductoare (vezi Figura 9c) cu un strat continuu de metal nobile, rezultând în formarea rețelelor de tip miez-înveliș (Figura 9d) [28].

De asemenea, în lucrare sunt descrise abordările pentru poziționarea dirijată a nanostructurilor metalice de Au după direcții predefinite de designul stratului poros. Morfologiile spectaculoase cu pori paraleli cu suprafața, elaborate în InP, au fost utilizate pentru depunerea liniilor metalice ce constau din dote de Au cu diametrul de 20 nm (vezi Figura 10a,b). Alinierea dotelor de Au are loc datorită optimizării procesului tehnologic de depunere în impulsuri și anume a valorii amplitudinii impulsului de tensiune. Deoarece porii sunt amplasați sub un strat subțire de la suprafață, având conductibilitate mai joasă decât în InP poros și masiv, valoarea tensiunii a fost aleasă încât depunerea să aibă loc anume pe stratul de suprafață, unde sunt situați pereții scheletului poros de InP [35].

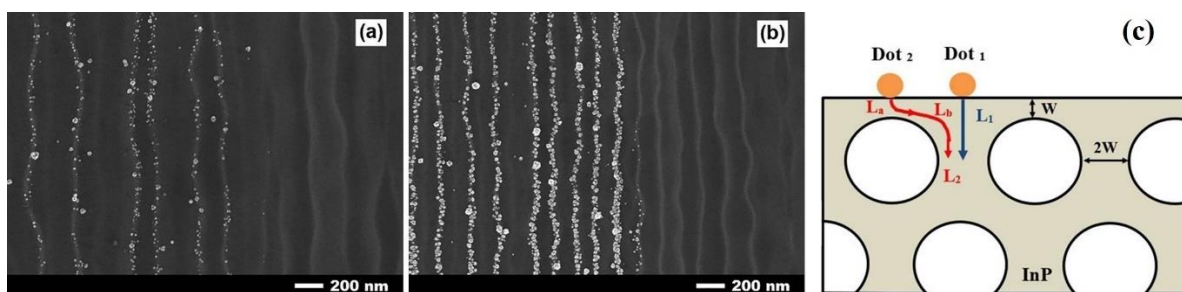


Fig. 10. Imagini SEM vedere de sus a straturilor poroase de n -InP cu pori paraleli cu suprafața, după procesul de depunere electrochimică a dotelor de Au în partea stângă (a) 100 impulsuri, (b) 300 de impulsuri și vederea stratului de InP poros protejat de depunerea electrochimică (partea dreaptă) [34,35]. (d) Reprezentarea schematică a procesului de depunere electrochimică în impulsuri, care explică depunerea dotelor de Au de-a lungul unor direcții predefinite [34]

Ulterior a fost propus și explicat mecanismul de depunere a dotelor după linii reprezentat în Figura 10c, prin examinarea a 2 cazuri de electrodepunere prin impulsuri a nanodotelor de Au, marcate prin „Dot₁” și „Dot₂”, pe un schelet semiconductor poros. În primul caz, formarea și poziționarea Dot₁ are loc exact pe scheletul poros, având o conductibilitate electrică înaltă, curentul va circula în timpul aplicării impulsului conform traseului L₁. Cu fiecare impuls aplicat, dotul de Au va crește în mărime până va atinge un diametru de prag, ulterior procesul va forma un alt dot în vecinătate, conform mecanismului de „depunere electrochimică în salturi” elaborat de Tiginyanu și colegii [36]. Luând în considerare că în vecinătatea Dot₁ grosimea stratului semiconductor este neuniformă, conținând suprafețe cu grosimi de aproximativ 20 nm (segmentul cu rezistență mai înaltă de la suprafață cu grosimea de $1W$ notat L_a în traseul curentului L₂), depunerea electrochimică se va petrece nu numai prin salturi, dar și în mod selectiv din punct de vedere al alegerii locului de nucleere,

făcând depunerea în poziția Dot_2 puțin probabilă. Astfel, procesul depunerii electrochimice în impulsuri va fi forțat să formeze dote noi de-a lungul pereților porilor, având o conductibilitate mai înaltă, similar cazului Dot_1 , asigurând depunerea în formă de linii. Un parametru important de asemenea este alegerea valorii amplitudinii impulsurilor, care a fost setată la -10 V , pe când valoarea de -18 V va asigura o depunere uniformă pe suprafață, fiind explicată prin faptul că, la astfel de valoare a tensiunii, parcurgerea curentului prin segmentul L_a devine mai puțin importantă [34,35].

La finele capitolului 4 este demonstrată o tehnologie electrochimică cost-efectivă realizată în două etape la temperatura camerei, ceea ce asigură un consum scăzut de energie, cu utilaj simplu în exploatare și ieftin pentru producerea nanomembranelor de Au suspendate, conform reprezentării schematice din Figura 11 [37]. Depunerea unei pelicule subțiri nanogranulate de Au (mai puțin de 100 nm) pe substrat semiconductor de GaAs în timpul primei etape de depunere este controlată de mecanismul „electrodepunerii în salturi”, care duce la formarea unui monostrat de nanoparticule de Au cu un diametru mediu de aproximativ $20\text{-}30\text{ nm}$ (a se vedea insertul din Figura 11). Prin variația duratei impulsurilor de tensiune catodică în timpul depunerii, apare posibilitatea de a introduce nanopori în pelicula de Au, al cărui diametru este reglabil prin durata impulsului în intervalul de la zeci la sute de nanometri. Natura poroasă a nanopeliculei de Au oferă permeabilitatea sa la electrolit pentru a doua etapă a tehnologiei, care constă în corodarea anodică a substratului inferior și formarea unui strat poros de GaAs (vezi Figura 12a).

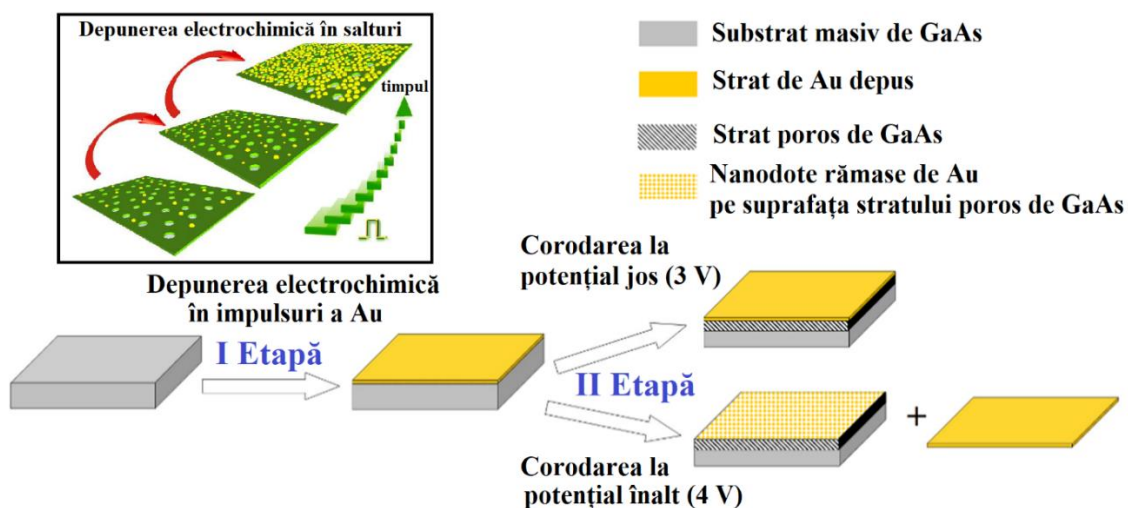


Fig. 11. Reprezentarea schematică a procesului tehnologic pentru fabricarea nanomembranei de Au pe un substrat semiconductor poros cu posibilitatea de transfer pe un alt substrat [37].
Insertul prezintă mecanismul de electrodepunere în salturi a unui monostrat de nanodoturi de Au [5]

Nanomembranele de Au detașate pot fi obținute separând o nanomembrană de Au de stratul poros de GaAs, care apare atunci când tensiunea de anodizare crește peste valoarea de prag de aproximativ 4 V în cazul corodării electrochimice a substraturilor de GaAs cu o concentrație de

electroni liberi de $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ în electrolit de 1 M HNO_3 [37]. Posibilitatea de a transfera nanomembranele pregătite pe diferite substraturi le face promițătoare pentru heterointegrarea potențială cu sisteme optice avansate, plasmonice și electronice pentru noi aplicații.

Dovada experimentală precum că nanomembranele de aur sunt perforate (a se vedea Figura 12a), iar diametrul perforațiilor poate fi efectuat în mod controlat, a fost demonstrată printr-o metodă inedită și anume ridicarea curbelor curent-tensiune prezentate în Figura 12b. La tensiunea aplicată de 4 V, se poate observa o creștere semnificativă a curentului pentru substratul masiv de GaAs. Un comportament similar se observă la corodarea electrochimică a substratului masiv de GaAs acoperit cu o peliculă de metal formată din nanoparticule de Au, obținută prin depunerea electrochimică în impulsuri, însă cu o scădere semnificativă a densității curentului, în special pentru pelicula depusă cu durate scurte (50 μs) a impulsurilor (vezi curba roșie din Figura 12b). Acest comportament a fost explicat prin formarea în timpul depunerii electrochimice a spațiilor mici între nanoparticule de Au, care formează stratul de Au, permițând astfel electrolitului să pătrundă prin pelicula de Au în timpul anodizării și să intre în contact cu suprafața plachetei de *n*-GaAs. Anodizarea prin pelicula de Au cu grosimea de 50 nm, depuse prin pulverizare folosind instalația Cressington Sputter Coater 108 Auto, a demonstrat o valoare a curentului foarte scăzută în comparație cu proba de GaAs cu și fără peliculă de Au depusă electrochimic (vezi curba verde din Figura 12b), indicând faptul că nu se produce nici o reacție la interfața semiconductor-electrolit, ceea ce înseamnă că pelicula de Au depusă prin pulverizare este mai compactă și continuă.

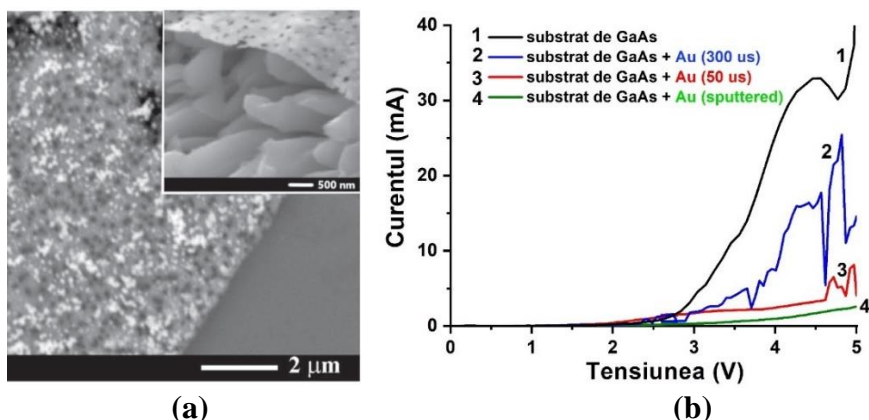


Fig. 12. (a) Imaginea SEM a nanomembranei de Au obținute prin depunere cu o durată a impulsului de 300 μs . Insertul prezintă nanomembrana de Au perforată plasată pe substrat poros de GaAs. (b) Curbele de polarizare măsurate la începutul procesului de anodizare în electrolit de 1M HNO_3 cu o rată de scanare de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ pentru *n*-GaAs (100) (curba neagră) și GaAs cu film de Au obținut prin depunerea electrochimică în impulsuri cu durata impulsului de 300 μs (curba albastră) și 50 μs (curba roșie). Curba verde - măsurări pe substrat de GaAs acoperit cu un strat de Au pulverizat cu grosimea de 50 nm [37]

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

1. Problema științifică de obținere a nanoșabloanelor poroase semiconductoare prin înlocuirea electroliților acizi și alcalini, utilizarea cărora prezintă pericol pentru mediul înconjurător, cu electrolit neutru și inofensiv mediului înconjurător a fost soluționată prin corodarea electrochimică a cristalelor de n -InP și n -GaAs în electrolit neutru în baza NaCl, demonstrând un comportament similar cu nanostructurarea în electrolit de HCl, grație folosirii aceleiași anion de Cl⁻ în procesul de anodizare. Studiul comparativ a demonstrat că rezultatele corodării electrochimice în NaCl nu sunt inferioare anodizării în electrolit în baza HCl, care este considerat un electrolit de bază pentru nanostructurarea fosfurii de indiu. În dependență de modificarea concentrației electrolitului de NaCl de la 1 M până la 5 M la tensiunea de anodizare de 5 V a substraturilor de n -InP cu concentrația purtătorilor de sarcină $n=1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, are loc micșorarea diametrului porilor de la 170 nm până la 40 nm, cu păstrarea împachetării hexagonale a porilor ce duce la auto-ordonare. Rezultatele experimentale au fost prezentate în capitolul 3. Au fost excluși factori tehnologici precum influența gazului de reacție, distanța contraelectrodului față de suprafață, temperatura electrolitului prin elaborarea designului optimizat al celulei electrochimice. Rezultatele sunt prezentate în capitolul 2. Soluționarea problemei științifice contribuie la dezvoltarea tehnologiilor verzi de obținere a nanoșabloanelor semiconductoare ce pot fi aplicate în lentile fotonice plate prin formarea structurilor hibride metal-semiconductor. Dirijarea diametrului porilor și grosimii pereților dintre pori în nanoșablonul semiconductor de InP permite de a controla diametrul nanotuburilor metalice și respectiv distanța între ele, fiind parametri importanți pentru proprietățile de focalizare ale lentilelor fotonice. Rezultatele sunt prezentate în capitolul 4.
2. Tot în cadrul soluționării acestei probleme a fost demonstrată fabricarea straturilor poroase de n -InP după design, luând drept bază tehnologia elaborată anterior [36], însă cu introducerea unor optimizări esențiale ce constau în schimbarea formei măștii de fotorezist de la fâșii către pătrate. La corodare prin masca fotolitografică în formă de pătrat cu dimensiunile de $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ are loc formarea unei morfologii speciale datorită anodizării din toate cele patru laturi ale măștii și a procesului de auto-organizare a porilor orientați după liniile de curent în spațiul limitat sub masca fotolitografică. Formarea unei astfel de morfologii după design se datorează specificului porilor orientați după liniile de curent ce constă în menținerea a două regiuni sărăcite de sarcină între doi pori vecini fără a se intersecta, spre deosebire de porii cristalografici care se pot intersecta. Rezultatele sunt prezentate în capitolul 3.
3. Problema științifică legată de identificarea posibilităților de obținere a porilor orientați după liniile de curent în GaAs, care sunt paraleli între ei, a fost soluționată parțial, rezultatul final al

morfologiei fiind obținut prin mimarea porilor CLO în GaAs prin selectarea orientării cristalografice potrivite a substraturilor de *n*-GaAs și optimizarea parametrilor electrochimici. Anodizarea substraturilor de *n*-GaAs cu orientarea (111) și concentrația purtătorilor de sarcină $n=2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ în electrolit de 1,75 M NaCl, la tensiunea de 3 V pe suprafața (111)B, rezultă în formarea porilor cristalografici orientați perpendicular pe suprafața cristalului, pe când pe suprafața (111)A are loc formarea porilor cristalografici înclinați față de suprafață la aceiași parametri de corodare. Studiul comparativ al anodizării în regim potențiostatic sau galvanostatic în cristale de *n*-GaAs a demonstrat posibilitatea obținerii doar a porilor cristalografici ce au o formă triunghiulară în secțiunea transversală. Corodarea electrochimică în regim potențiostatic cu schimbarea tensiunii în trepte de la valoare mai mică la valoare mare (de la 2 V la 3 V), rezultă în reorodarea porilor formați la tensiunea de 2 V cu posibilitatea schimbării formei porilor din triunghiulară în circulară. Rezultatele experimentale sunt prezentate în capitolul 3. Aceste rezultate confirmă studiile anterioare de acum două decenii, precum că doar pori CO pot fi obținuți în substraturi de GaAs supuse procesului de corodare, însă identificarea parametrilor optimali în cadrul acestei teze permite de a mima nanoșabloane de *n*-GaAs cu pori verticali care nu se intersectează între ei. Noutatea științifică a rezultatelor obținute constă în elaborarea și optimizarea tehnologiei de formare a nanotemplatelor de *n*-GaAs prin corodare electrochimică în electrolit de NaCl.

4. Rețele de nanofire de GaAs cu pereți netezi, orientate perpendicular pe suprafață, sunt obținute prin corodarea electrochimică într-un singur pas tehnologic prin anodizarea substraturilor de GaAs ($n=2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) pe suprafața (111)B în electrolit de 1 M HNO₃ la tensiunea de 4 V timp de 20 min. La tensiunea de anodizare de 4,7 V are loc crearea condițiilor optime de formare simultană a porilor cristalografici orientați perpendicular și a celor înclinați pe suprafața GaAs, care se intersectează reciproc, ceea ce rezultă în formarea nanofirelor de GaAs cu diametrul modulat. Modularea diametrului poate fi realizată selectiv prin trecerea de la tensiunea de 4,7 V la 4 V în timpul anodizării. Prin tratament termic la 900 °C în flux de Ar cu 3 % conținut de oxigen are loc transformarea nanofirelor elaborate de GaAs în nanofire de Ga₂O₃ cu bandă interzisă largă ($E_{g\text{Ga}_2\text{O}_3} = 4,9 \text{ eV}$), care sunt atașate pe suportul semiconductor cu bandă interzisă îngustă ($E_{g\text{GaAs}} = 1,42 \text{ eV}$). Diametrul nanofirelor poate fi dirijat de la 50 nm până la 500 nm. Datele experimentale sunt prezentate în capitolul 3. Rezultatele obținute permit de a extinde aplicarea rețelelor de nanofire în calitate de fotodetectori și în domeniul fotocatalitic.
5. În cadrul soluționării problemei legate de obținerea structurilor hibride metal-semiconductor a fost demonstrat că utilizarea depunerii în regim de impuls ne oferă posibilități suplimentare de a dirija cu depunerea localizată în anumite porțiuni ale șablonului poros, ceea ce ne oferă obținerea controlată a nanodoturilor, nanofirelor, nanotuburilor și membranelor metalice perforate.

Depunerea electrochimică în impulsuri a metalelor Au și Pt în regiuni selectate ale șabloanelor poroase de InP ($n=1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) este efectuată prin optimizarea parametrilor impulsului de tensiune, cu îndepărtarea preventivă a stratului de nucleere de la suprafață. Prin aplicarea tensiunii de $U=-16 \text{ V}$, duratei impulsului de $300 \text{ }\mu\text{s}$ cu un interval scurt între impulsuri de ordinul 10 ms are loc depunerea preponderentă a metalului în regiunea stratului poros din apropierea suprafeței șablonului. Formarea nanotuburilor de Pt de-a lungul întregii lungimi a porilor este realizată la parametrii impulsului optimizați din punct de vedere al reîmprospătării eficiente a electroliților și evitării epuizării acestora în pori ($t_{\text{on}}=100 \text{ }\mu\text{s}$ și $t_{\text{off}}=1 \text{ s}$). Rezultatele sunt prezentate în capitolul 4.

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

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

BIBLIOGRAFIE

1. MANGLA, O., ROY, S. A study on aberrations in energy band gap of quantum confined gallium arsenide spherical nanoparticles. În: *Materials Letters* 2015, Vol. 143, p. 48–50, doi:10.1016/j.matlet.2014.12.083.
2. HOBBS, R.G., PETKOV, N., HOLMES, J.D. Semiconductor nanowire fabrication by bottom-up and top-down paradigms. În: *Chem. Mater.* 2012, Vol. 24, p. 1975–1991, doi:10.1021/cm300570n.
3. CANHAM, L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. În: *Appl. Phys. Lett.* 1990, Vol. 57, p. 1046–1048, doi:10.1063/1.103561.
4. LEHMANN, V., GÖSELE, U. Porous silicon formation: a quantum wire effect. În: *Appl. Phys. Lett.* 1991, Vol. 58, p. 856–858, doi:10.1063/1.104512.
5. MONAICO, E., TIGINYANU, I., URSAKI, V. Porous semiconductor compounds. În: *Semicond. Sci. Technol.* 2020, Vol. 35, p. 103001, doi:10.1088/1361-6641/ab9477.
6. ZHANG, X.G. *Electrochemistry of silicon and its oxide*; In: Softcover reprint of the original 1st ed. 2004 edition.; Springer New York, NY, 2001; ISBN 978-0-306-46541-3.
7. LEHMANN, V. *Electrochemistry of silicon: instrumentation, science, materials and applications*; 1st ed.; Wiley, 2002; ISBN 978-3-527-29321-6.
8. KOCHERGIN, V., FÖLL, H. *Porous semiconductors*; In: Engineering materials and processes; Springer: London, 2009; ISBN 978-1-84882-577-2.
9. KATIYAR, A.K., THAI, K.Y., YUN, W.S., LEE, J., AHN, J.-H. Breaking the absorption limit of Si toward SWIR wavelength range via strain engineering. În: *Science Advances* 2020, Vol. 6, p. eabb0576, doi:10.1126/sciadv.abb0576.
10. 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.
11. FÖLL, H., LEISNER, M., COJOCARU, A., CARSTENSEN, J. Macroporous semiconductors. În: *Materials* 2010, Vol. 3, p. 3006–3076, doi:10.3390/ma3053006.
12. XIE, J., YE, W., ZHOU, L., GUO, X., ZANG, X., CHEN, L., ZHU, Y. A review on terahertz technologies accelerated by silicon photonics. În: *Nanomaterials (Basel)* 2021, Vol. 11, p. 1646, doi:10.3390/nano11071646.
13. JIAO, Y., NISHIYAMA, N., TOL, J. Van der, ENGELLEN, J. Van, POGORETSKIY, V., RENIERS, S., KASHI, A.A., WANG, Y., CALZADILLA, V.D., SPIEGELBERG, M., CAO, Z., WILLIAMS, K., AMEMIYA, T., ARAI, S. InP membrane integrated photonics research. În: *Semicond. Sci. Technol.* 2020, Vol. 36, p. 013001, doi:10.1088/1361-6641/abcadd.
14. ZHAO, H., PINNA, S., SANG, F., SONG, B., ŠURAN BRUNELLI, S.T., COLDREN, L.A., KLAMKIN, J. High-power indium phosphide photonic integrated circuits. În: *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 2019, Vol. 25, p. 1–10, doi:10.1109/JSTQE.2019.2908788.
15. GROTE, N., BAIER, M., SOARES, F. Photonic integrated circuits on InP. In: *Fibre Optic Communication: Key Devices*; Venghaus, H., Grote, N., Eds.; Springer Series in Optical

Sciences; Springer International Publishing: Cham, 2017; pp. 799–840 ISBN 978-3-319-42367-8.

16. SOARES, F.M., BAIER, M., GAERTNER, T., GROTE, N., MOEHRLE, M., BECKERWERTH, T., RUNGE, P., SCHELL, M. InP-based foundry PICs for optical interconnects. *In: Applied Sciences* 2019, Vol. 9, p. 1588, doi:10.3390/app9081588.
17. SMIT, M., WILLIAMS, K., VAN DER TOL, J. Past, present, and future of InP-based photonic integration. *In: APL Photonics* 2019, Vol. 4, p. 050901, doi:10.1063/1.5087862.
18. JIANG, P., BALRAM, K.C. Suspended gallium arsenide platform for building large scale photonic integrated circuits: passive devices. *In: Opt. Express, OE* 2020, Vol. 28, p. 12262–12271, doi:10.1364/OE.385618.
19. WANG, J., SANTAMATO, A., JIANG, P., BONNEAU, D., ENGIN, E., SILVERSTONE, J.W., LERMER, M., BEETZ, J., KAMP, M., HÖFLING, S., TANNER, M.G., NATARAJAN, C.M., HADFIELD, R.H., DORENBOS, S.N., ZWILLER, V., O'BRIEN, J.L., THOMPSON, M.G. Gallium arsenide (GaAs) quantum photonic waveguide circuits. *In: Optics Communications* 2014, Vol. 327, p. 49–55, doi:10.1016/j.optcom.2014.02.040.
20. DIETRICH, C.P., FIORE, A., THOMPSON, M.G., KAMP, M., HÖFLING, S. GaAs integrated quantum photonics: towards compact and multi-functional quantum photonic integrated circuits. *In: Laser & Photonics Reviews* 2016, Vol. 10, p. 870–894, doi:10.1002/lpor.201500321.
21. KHURANA, A., JIANG, P., BALRAM, K.C. Integrated phononic-photonic circuits on GaAs as a platform for microwave to optical signal transduction. *In: Proceedings of the 2021 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe & European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC)*; June 2021; pp. 1–1. doi:10.1109/CLEO/Europe-EQEC52157.2021.9542386.
22. VERRINDER, P.A., WANG, L., FRIDLANDER, J., SANG, F., ROSBOROUGH, V., NICKERSON, M., YANG, G., STEPHEN, M., COLDREN, L., KLAMKIN, J. Gallium arsenide photonic integrated circuit platform for tunable laser applications. *In: IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 2022, Vol. 28, p. 1–9, doi:10.1109/JSTQE.2021.3086074.
23. HILDENSTEIN, P., FEISE, D., MAUERHOFF, F., WERNER, N., PASCHKE, K., TRÄNKLE, G. Switchable thermal waveguides in GaAs based devices. *In: AIP Advances* 2023, Vol. 13, p. 025358, doi:10.1063/5.0132023.
24. LANGA, S., FREY, S., CARSTENSEN, J., FÖLL, H., TIGINYANU, I.M., HERMANN, M., BÖTTGER, G. Waveguide structures based on porous indium phosphide. *In: Electrochem. Solid-State Lett.* 2004, Vol. 8, p. C30, doi:10.1149/1.1847683.
25. DELA PENA, E.M., ROY, S. Electrodeposited copper using direct and pulse currents from electrolytes containing low concentration of additives. *In: Surface and Coatings Technology* 2018, Vol. 339, p. 101–110, doi:10.1016/j.surfcoat.2018.01.067.
26. BOUKHOUITE, A., CREUS, J. Nickel deposits obtained by continuous and pulsed electrodeposition processes. *In: Journal of Materials and Environmental Science* 2015, Vol. 6, p. 1840–1844.

27. MARTÍNEZ-HUITLE, C.A., RODRIGO, M.A., SIRÉS, I., SCIALDONE, O. Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review. *Chem. Rev.* 2015, Vol. 115, p. 13362–13407, doi:10.1021/acs.chemrev.5b00361.
28. 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. *Coatings* 2022, Vol. 12, p. 1521, doi:10.3390/coatings12101521.
29. TIGINYANU, I., MONAICO, E., MONAICO, E. Ordered arrays of metal nanotubes in semiconductor envelope. *Electrochemistry Communications* 2008, Vol. 10, p. 731–734, doi:10.1016/j.elecom.2008.02.029.
30. LANGA, S., CARSTENSEN, J., CHRISTOPHERSEN, M., FÖLL, H., TIGINYANU, I.M. Observation of crossing pores in anodically etched n-GaAs. *Appl. Phys. Lett.* 2001, Vol. 78, p. 1074–1076, doi:10.1063/1.1350433.
31. 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. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2020, Vol. 11, p. 966–975, doi:10.3762/bjnano.11.81.
32. MONAICO, E.V., MONAICO, E.I., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Porous semiconductor compounds with engineered morphology as a platform for various applications. *Physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* 2023, p. 2300039, doi:10.1002/pssr.202300039.
33. MONAICO, E.I. Fabrication of diameter modulated gallium arsenide nanowires via anodization. In: *Proceedings of the Материалы и структуры современной электроники : материалы X Междунар. науч. конф., Минск, 12–14 окт. 2022 г. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: В. Б. Оджаев (гл. ред.) [и др.]. – Минск : БГУ, 2022; Минск : БГУ, 2022. Disponibil: <https://elib.bsu.by/handle/123456789/292850>.*
34. MONAICO, Ed., MONAICO, E.I., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M., NIELSCH, K. Electrochemical deposition by design of metal nanostructures. *Surf. Engin. Appl. Electrochem.* 2019, Vol. 55, p. 367–372, doi:10.3103/S1068375519040070.
35. MONAICO, E.V., MONAICO, E.I., URSAKI, V., TIGINYANU, I. Fabrication of porous nanostructures by design. In: *Proceedings of the 9th International Conference on Microelectronics and Computer Science, Chisinau, Republic of Moldova, Vol. 1, p. 45- 48, October 19-21, 2017. ISBN 978-9975-4264-8-0.*
36. TIGINYANU, I., MONAICO, E., NIELSCH, K. Self-assembled monolayer of Au nanodots deposited on porous semiconductor structures. *ECS Electrochem. Lett.* 2015, Vol. 4, p. D8, doi:10.1149/2.0041504eel.
37. MONAICO, E.V., MONAICO, E.I., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Free-standing large-area nanoporous gold membranes fabricated by hopping electrodeposition. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2020, Vol. 9, p. 064010, doi:10.1149/2162-8777/aba6a2.

LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE PUBLICATE LA TEMA TEZEI

1. Articole în reviste științifice

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

1. MONAICO, E.V., MONAICO, E.I., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Porous semiconductor compounds with engineered morphology as a platform for various applications. În: *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters (RRL)*, 2023, 2300039. ISSN: 1862-6270. DOI:10.1002/pssr.202300039 (FI: 3.277)
2. MONAICO, E.I., MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Controlled electroplating of noble metals on III-V semiconductor nanotemplates fabricated by anodic etching of bulk substrates. În: *Coatings*, 2022, 12, 1521, ISSN: 2079-6412. DOI:10.3390/coatings12101521 (FI: 3.236)
3. MONAICO, E.I., MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Evolution of pore growth in GaAs in transitory anodization regime from one applied voltage to another one. În: *Journal of Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2021, 57, p. 165–172, ISSN: 1934-8002. DOI:10.3103/S106837552102006X
4. MONAICO, E.I., MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., HONNALI, S.S., POSTOLACHE, V., LEISTNER, K., NIELSCH, K., TIGINYANU, I.M. Electrochemical nanostructuring of (111) oriented GaAs crystals: from porous structures to nanowires. În: *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2020, 11, p. 966-975. ISSN: 2190-4286. DOI:10.3762/bjnano.11.81 (FI 3.65)
5. MONAICO, E.V., MONAICO, E.I., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Free-standing large-area nanoporated gold membranes fabricated by hopping electrodeposition. În: *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2020, 9, 064010. ISSN: 2162-8777. DOI:10.1149/2162-8777/aba6a2 (FI 2.070)
6. MONAICO, Ed., MONAICO, E.I., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M., NIELSCH, K. Electrochemical deposition by design of metal nanostructures. În: *Journal of Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2019, Vol. 55, No. 4, p. 367 – 372. ISSN: 1934-8002. DOI:10.3103/S1068375519040070
7. TIGINYANU, I., MONAICO, EL., MONAICO, Ed. Ordered arrays of metal nanotubes in semiconductor envelope. În: *Electrochemistry Communications*, 2008, Vol. 10, Issue 5, p. 731-734. ISSN: 1388-2481. DOI:10.1016/j.elecom.2008.02.029 (FI 5.4)

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

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

2. Articole în culegeri științifice

2.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)

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

2.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)

10. MONAICO, Ed., MORARI, V., URSAKI, V.V., MONAICO, E.I., TIGINYANU, I.M., NIELSCH, K. GaAs nanowires obtained via electrochemical etching of bulk substrates. În:

9th International Conference Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP 2018), Chisinau, Republic of Moldova, p. 208, September 25-28, 2018. Disponibil: https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/71754.

11. MONAICO, Ed., **MONAICO, E.I.**, URSAKI, V., TIGINYANU, Ion. Fabrication of porous nanostructures by design. În: *9th International Conference on Microelectronics and Computer Science*, Chisinau, Republic of Moldova, p. 45- 48, October 19-21, 2017. ISBN 978-9975-4264-8-0.

2.3. în lucrările conferințelor științifice naționale

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

3. Teze în culegeri științifice

3.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)

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

3.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)

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

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

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

09.06.2020. In: BOPI. 2023, nr. 8, pp. 53-54.
https://agepi.gov.md/sites/default/files/bopi/BOPI_08_2023.pdf

19. MONAICO Eduard, **MONAICO Elena**, URSACHI Veaceslav, TIGHINEANU Ion. Procedeu de obținere a nanomembranei perforate de Au. Brevet de invenție 4830. Universitatea Tehnică a Moldovei. Nr. depozit a2020 0052. Data depozit 09.06.2020. In: BOPI. 2022, nr. 11, pp. 52.
https://agepi.gov.md/sites/default/files/bopi/BOPI_11_2022

Participare la saloanele internaționale de invenții

1. **MONAICO, E.I.**, MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Process for obtaining heterostructures with wide-bandgap nanowires on narrow-bandgap semiconductor substrate. In: *The 26th International Exhibition of Inventions "INVENTICA 2022"*, 23-24 June 2022, Iași, România. **Diplomă și Medalie de aur.**
2. **MONAICO, E.I.**, MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Process for wide bandgap semiconductor nanowires obtaining on narrow bandgap semiconductor substrate. In: *Proceedings of the 14th Edition of European Exhibition of Creativity and Innovation*, Romania. pp. 149-150, 2022. **Diplomă și Medalie de bronz.** EUROINVENT 2022, Iasi, Romania, 26-28 May 2022. Disponibil: <http://cris.utm.md/handle/5014/1351>
3. **MONAICO, E.I.**, MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Process for obtaining Ga₂O₃ nanowires on GaAs substrate. In: *The VIth International Fair of Innovation and Creative Education for Youth (ICE-USV)*, Suceava, ROMANIA, July, 10 - 12, 2022. **Diplomă și Medalie de bronz.** Disponibil: <http://cris.utm.md/handle/5014/1391>
4. MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., **MONAICO, E.I.**, TIGINYANU, I.M. IR photodetector based on GaAs nanowire. In: *The VIth International Fair of Innovation and Creative Education for Youth (ICE-USV)*, Suceava, ROMANIA, July, 10 - 12, 2022. **Diplomă și Medalie de argint.** Disponibil: <http://cris.utm.md/handle/5014/1371>
5. **MONAICO, E.I.**, MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Process for obtaining of semiconductor nanowires in one step via anodization. In: *EUROINVENT 2021*, 20-22 May 2021, Iasi, Romania. **Diplomă și Medalie de aur.** p. 181-182. Disponibil: <http://www.euroinvent.org/cat/E2021.pdf>
6. MONAICO, E.V., **MONAICO, E.I.**, URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Novel electrochemical approach for the fabrication of free-standing perforated Au nanomembranes. In: *The 25th International Exhibition of Inventions "INVENTICA 2021"* Iași, România, 23-25 June 2021 p. 269. **Diplomă și Medalie de argint.** Disponibil: <https://ini.tuiasi.ro/exhibition/wp-content/uploads/sites/5/2021/06/Volum%20INVENTICA%202021.pdf>
7. MONAICO, E.V., **MONAICO, E.I.**, URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Procedeu de obținere într-un singur pas tehnologic a nanofirelor de arseniură de galiu. In: *Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Invenției PROINVENT 2021*, ediția a XIX-a, 20-22 octombrie 2021, Cluj-Napoca, România. **Diplomă și Medalie de aur** <https://proinvent.utcluj.ro/documente/UTM2021.pdf>.
8. MONAICO, E.V., **MONAICO, E.I.**, URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Two-step cost-effective electrochemical technology for the preparation of free-standing perforated Au nanomembranes. In: *EUROINVENT 2020*, 21 – 23 May 2020, Iasi, Romania. **Diplomă și Medalie de aur.**

ADNOTARE

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRACT

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

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

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

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

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

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

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

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

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

АННОТАЦИЯ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

MONAICO, ELENA

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

233.01 NANO-MICROELECTRONICĂ ȘI OPTOELECTRONICĂ

Rezumatul tezei de doctor în științe inginerești

Aprobat spre tipar: 20.11.2023

Formatul hârtiei 60x84 1/16

Hârtie ofset. Tipar ofset.

Tiraj 50 exemplare

Coli de tipar.: 2,0

Comanda nr.

UTM, MD-2004, Chișinău, bd. Ștefan cel Mare și Sfânt, 168.

Editura “Tehnica – UTM” MD-2045,

Chișinău, str. Studenților 9/9