


APROBAT
Agentia Națională pentru Cercetare și
Dezvoltare

Director general Olga Tagadiuc


(semnătură)
"30" martie



RAPORT ȘTIINȚIFIC ANUAL
privind executarea proiectului de cercetări științifice
Program de postdoctorat (2021)

Proiectul „Micro- și nano-ingineria compușilor semiconductori în baza tehnologiilor electrochimice pentru aplicații electronice și fotonice”. #21.00208.5007.15/PD

Prioritatea Strategică 5. Competitivitate economică și tehnologii inovative. Nanotehnologii

termen de executare: 31 decembrie 2021

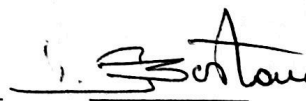
Conducătorul proiectului

dr. Eduard MONAICO



Directorul organizației

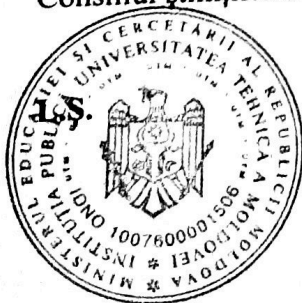
dr. hab. Viorel BOSTAN



Consiliul științific/Senatul

dr. hab. Vasile TRONCIU





Chișinău 2022

AGENȚIA NAȚIONALĂ PENTRU CERCETARE ȘI DEZVOLTARE	
Intrare Nr.	12
"08"	02 2022

148

1. Scopul și obiectivele propuse spre realizare în cadrul proiectului în anul 2021

Scopul major al proiectului constă în dezvoltarea tehnologiilor cost-eficiente pentru sinteza nanomaterialelor, poziționarea lor dirijată precum și integrarea acestora în senzori.

Obiectivele propuse spre realizare în anul 2021 constau în:

- Concepte noi de creștere a porilor ce se propagă după un design dorit. Elaborarea modelului pentru propagarea dirijată a porilor după designul dorit.
- Funcționalizarea nanofirelor de GaAs, cu geometrie diferită, cu nanodoturi metalice.
- Poziționarea controlată a nanodoturilor metalice prin depunere electrochimică care reprezintă metodă cost-eficientă.
- Dezvoltarea tehnologiei electrochimice de obținere a membranelor flexibile de Au cu geometrie controlată după design care pot fi transferate pe diferite suporturi.

2. Etapele în anul 2021

- Dezvoltarea tehnologiei de obținere a porilor în materiale semiconductoare ce se propagă după design dorit.
- Dezvoltarea metodelor cost-eficiente pentru depunerea dirijată a nanodoturilor metalice.

3. Acțiunile planificate pentru realizarea scopului și obiectivelor

- Propagarea porilor în mod dirijat prin anodizarea electrochimică a materialelor semiconductoare. Se va propune modelul de propagare dirijată a porilor după designul dorit.
- Elaborarea și dezvoltarea tehnologiei de depunere a nanodoturilor metalice (Fe, Ni, etc) cu proprietăți magnetice pe nanofire de GaAs cu geometrie diferită,
- Depunerea electrochimică prin impulsuri a nanodoturilor metalice aliniată după propagarea porilor în templatele semiconductoare cu design special elaborat în etapa precedentă.
- Dezvoltarea tehnologiei electrochimice de obținere a membranelor flexibile de Au cu geometrie controlată, după design, care pot fi transferate pe diferite suporturi.
- Elaborarea tehnologiei de funcționalizare a nanostructurilor de Ga_2O_3 cu nanodoturi metalice (Au, Pt).

4. Acțiunile realizate pentru atingerea scopului și obiectivelor

- A fost optimizată tehnologia de creșterea porilor în mod dirijat prin anodizarea electrochimică a materialelor semiconductoare. A fost propus modelul de propagare dirijată a porilor după un design dorit (A fost pregătită 1 cerere de brevet de invenție).
- A fost elaborată și dezvoltată tehnologia de depunere a nanodoturilor metalice (Fe, Ni, etc) cu proprietăți magnetice pe nanofire de GaAs cu geometrie diferită.
- A fost realizată depunerea electrochimică prin impulsuri a nanodoturilor metalice aliniată după propagarea porilor în templatele semiconductoare cu design special elaborat în etapa precedentă.

- Au fost optimizat procesul de obținere a membranelor flexibile de Au cu geometrie controlată, după design prin procese fotolitografice, care pot fi transferate pe diferite suporturi.
- Se lucrează în continuare asupra optimizării tehnologiei de funcționalizare a nanostructurilor de Ga_2O_3 cu nanodoturi metalice (Au, Pt). La moment a fost demonstrată și optimizată transformarea nanofirelor de GaAs în Ga_2O_3 (A fost depusă cererea de brevet de invenție).

5. Rezultatele obținute

❖ Manuscrisul tezei este realizat în volum de 55%

Cele mai relevante rezultate obținute în perioada de raportare sunt expuse mai jos.

A fost optimizată tehnologia de creșterea porilor în mod dirijat prin anodizarea electrochimică a materialelor semiconductoare. A fost propus modelul de propagare dirijată a porilor după un design dorit. Dacă în masca fotolitografică, intenționat este introdus un orificiu, corodarea va avea loc simultan prin acest orificiu introducând pori secundari sub fotorezist (FR). Porii formați prin orificiu introduc schimbări în propagarea porilor principali ce se propaga din partea laterală. În cazul introducerii mai multor spații deschise în fotorezist ele deja introduc perturbații mult mai complicate după cum este prezentat în Figura 1.

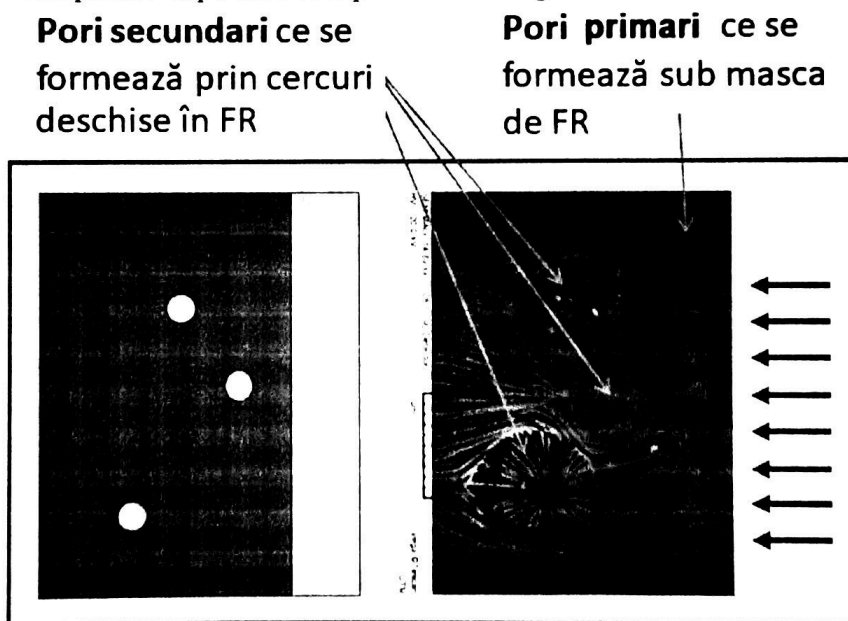


Figura 1. Ilustrarea schematică a măștii fotolitografice cu trei orificii și imaginea SEM a porilor orientați după liniile de curent ce se propagă sub FR paralel cu suprafața ce sunt influențați de porii secundari.

Au fost determinați factorii suplimentari ce influențează direcția de propagare a porilor. Spre deosebire de cazul descris mai sus, când corodarea electrochimică se efectuează dintr-o singură direcție, un control și mai pronunțat se observă când corodarea se efectuează din două direcții după cum este prezentat în Figura 2. Necătând la faptul că viteza de propagare a porilor principali și secundari este aceeași, a fost demonstrată posibilitatea de control al distanței parcurse

de pori. Trebuie de remarcat faptul că pori orientați după liniile de curent au proprietatea de a nu se intersecta între ei. Astfel, în jurul fiecărui por este un spațiu de lățimea unei regiuni de sarcină spațială W . Elaborând designul măștii a fost posibil de a stopa creșterea unor pori secundari mai rapid. Conceptul și demonstrarea experimentală a fost folosită pentru pregătirea și depunerea unei cerere de brevet de invenție.

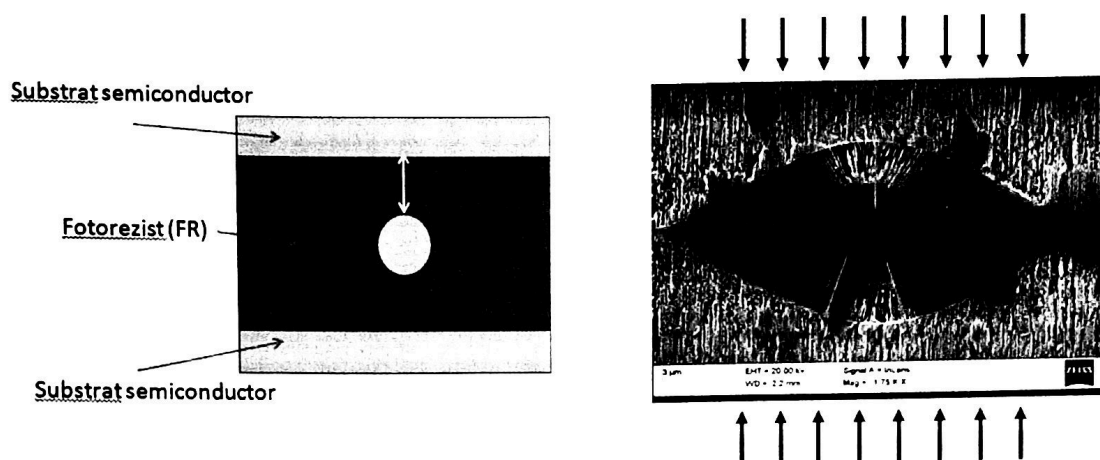


Figura 2. Ilustrarea schematică a măștii fotolitografice cu un orificiu pentru corodarea simultană din două direcții precum și imaginea SEM a porilor orientați după liniile de curent ce se propagă sub FR paralel cu suprafața ce sunt influențați de porii secundari.

Modularea conductibilității electrice a cristalelor de GaN în timpul creșterii HVPE a fost evidențiată prin studiul depunerii electrochimice a aurului, guvernată de mecanismul „electrodepunerii prin salturi”. În timpul depunerii electrochimice a Au, ca și în cazul corodării electrochimice, curentul trece prin traseul electric cu rezistența cea mai mică. Astfel, optimizând experimental parametrii depunerii electrochimice, în special valoarea amplitudinii tensiunii impulsului, a fost demonstrată depunerea preponderentă a aurului anume pe regiunile cu conductibilitate mai înaltă, alcătuind structuri concenrice asemănătoare celor din Figura 2b.

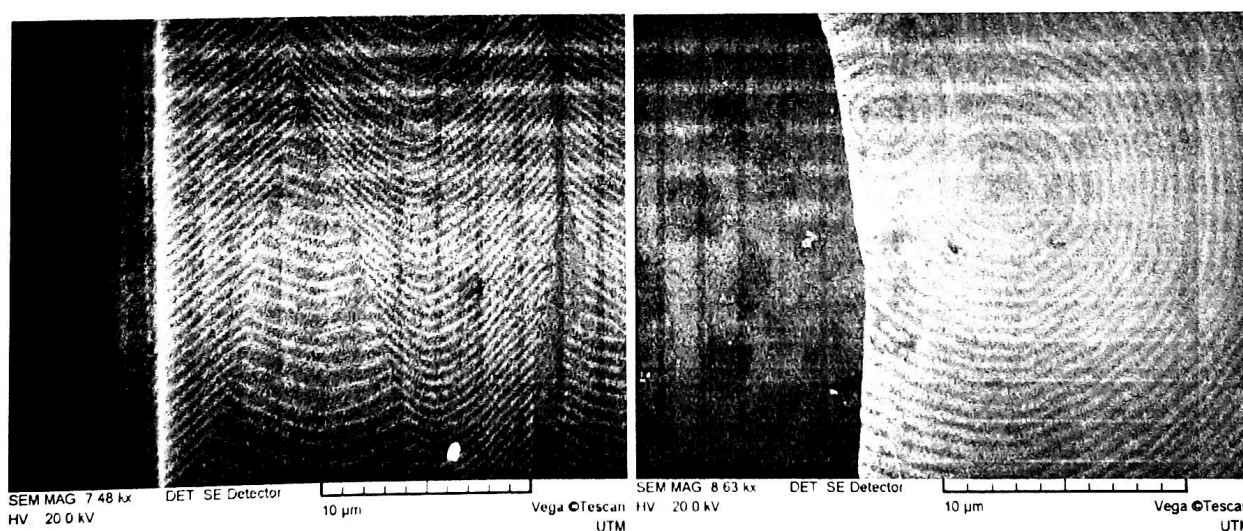


Figura 2. Imagini SEM ale probei de GaN crescute HVPE după depunerea electrochimică a Au. (a) vederea în secțiune transversal și vederea de sus (b).

Depunerea dotelor de Au după anumite direcții, de asemenea poate fi efectuată cu ajutorul tehnologiei de dirijare a direcției de creștere a porilor elaborată mai sus. În Figura 3 sunt prezentate imaginile SEM ale straturilor poroase cu vedea de la suprafață după înlăturarea stratului de protecție rmat de depunerea electrochimică prin impulsuri.

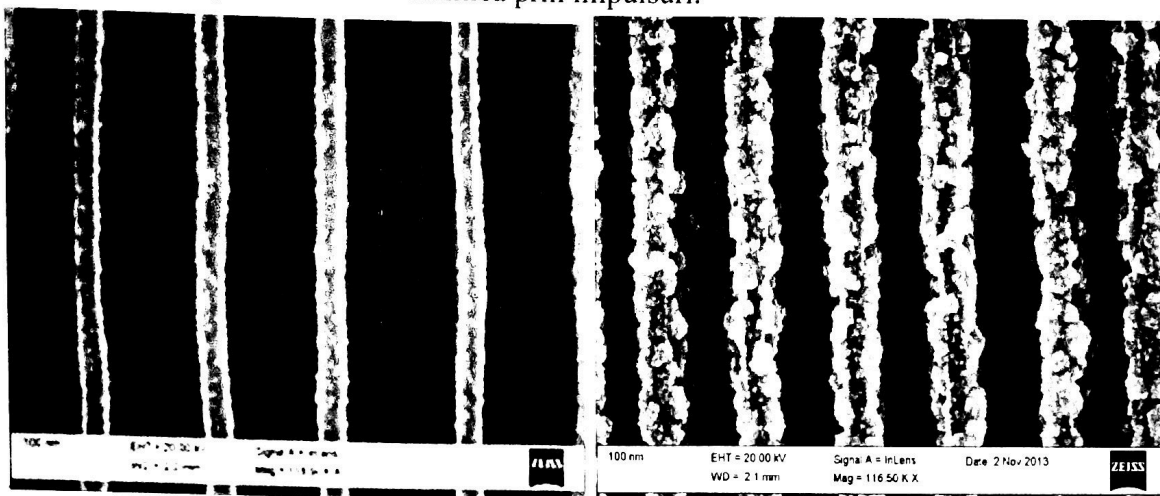


Figura 3. Imagini SEM ale porilor paraleli cu suprafața după depunerea electrochimică a Au pentru 10 impulsuri în (a) și 30 impulsuri (b)

Astfel, combinația dintre nanostructurarea electrochimică a substraturilor semiconductoare și depunerea electrochimică a metalelor reprezintă un instrument puternic pentru fabricarea de noi nanoarhitecturi hibride metal-semiconductor pentru diverse aplicații electronice și fotonice. Această abordare ar putea extinde aria potențialelor aplicații ale nanopunctelor și nanotuburilor metalice. Acestea ar putea fi utilizate pentru confecționarea cristalelor fotonice plasmonice, interconectărilor optoelectronice pe cip, senzorilor chimici și biologici cu principiul de funcționare bazat pe împrăștierea Raman amplificată de suprafață.

Un alt obiectiv important ține de funcționalizarea nanofirelor cu materiale magnetice. Tehnologia a fost optimizată pentru depunerea Fe, Ni, precum și a NiFe. Din Figura 4 se observă că nanofirele sunt acoperite uniform cu nanodote din materiale magnetice. Studiul proprietăților nanostructurilor elaborate se va efectua în anul 2022 conform planului.

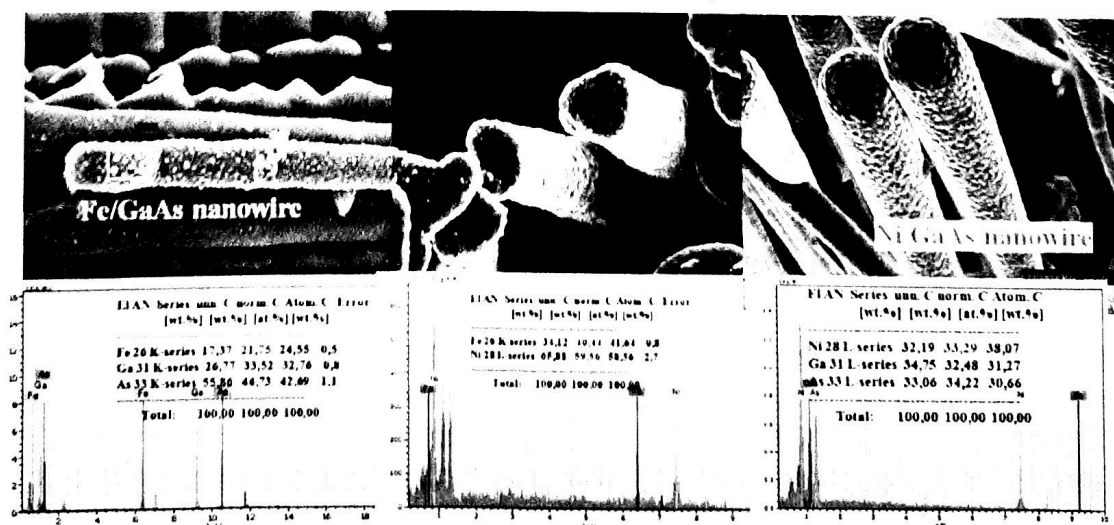


Figura 4. Imagini SEM ale nanofirelor de GaAs cu depunerea de dote metalice cu proprietăți magnetice. Spectrele EDX cu raportul elementelor.

6. Publicațiile la tema tezei de DH

1. MONAICO, E.V., BUSUIOC, S., TIGINYANU, I.M. Controlling the degree of hydrophilicity / hydrophobicity of semiconductor surfaces via porosification and metal deposition. In: *Tiginyanu I., Sontea V., Railean S. (eds) 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. ICNBME 2021. IFMBE Proceedings*, vol 87, pp. 62-69, 2022. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-92328-0_9
2. RUDENKO, M.V., GAPONENKO, N.V., CHUBENKO, E.B., LASHKOVSKAYA, E.I., RADYUSH, Yu.V., ZHIVULKO, V.D., MUDRYI, A.V., WANG, M., MONAICO, E.V., STEPIKHOVA, M.V., YABLONSKIY, A.N. Erbium upconversion from sol-gel derived multilayer porous inorganic perovskite film. In: *Journal of Advanced Dielectrics*, (2021) 2150031 DOI: <https://doi.org/10.1142/S2010135X21500314> Open Access
3. MONAICO, Eduard. Engineering of semiconductor compounds via electrochemical technologies for nano-microelectronic applications. In: *Journal of Engineering Science*, submitted (2021). Presentation of the paper at the IC ECCO 2021 conference.

7. Protecția rezultatelor obținute în formă de obiecte de proprietate intelectuală

1. MONAICO, Elena, MONAICO, Eduard, URSACHI, Veaceslav, TIGHINEANU, Ion. Procedeu de obținere a nanofirelor semiconductoare cu bandă interzisă largă pe suport s emiconductor cu bandă interzisă îngustă. **Cerere de brevet a 2021 0054**. Data depozit 06.08.2021

8. Diseminarea rezultatelor proiectului

1. MONAICO, E.V., BUSUIOC, S., TIGINYANU, I.M. Controlling the degree of hydrophilicity / hydrophobicity of semiconductor surfaces via porosification and metal deposition. In: *Book of abstracts of the 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME-2021)*, 3-5 November 2021, Chisinau, Republic of Moldova, p. 64. 2021. **Comunicare**
2. MONAICO, Eduard, TIGINYANU, Ion. Nano-engineering of III-V semiconductor compounds and metal nanostructures based on electrochemical technologies. In: *Book of abstracts 4th conference "Nanotechnology and Innovation in the Baltic Sea Region" (NIBS2021)*, page 5, Kiel, Germany, 4th-6th august 2021. **Comunicare** Disponibil: https://nibs.nina-sh.de/wp-content/uploads/2021/08/NIBS2021_Technical_Digest_final.pdf
3. MONAICO, Eduard, MONAICO, Elena, URSACHI, Veaceslav, TIGINYANU, Ion. IR photodetector based on the GaAs nanowire. . In: *Book of abstracts of the 4th conference "Nanotechnology and Innovation in the Baltic Sea Region" (NIBS2021)*, page 23, PB 2, Kiel, Germany, 4th-6th august 2021. **Poster** Disponibil: https://nibs.nina-sh.de/wp-content/uploads/2021/08/NIBS2021_Technical_Digest_final.pdf
4. MONAICO, Eduard. Engineering of Semiconductor Compounds via Electrochemical Technologies for Nano-Microelectronic Applications. In: *International Conference on*

Electronics, Communications and Computing - ECCO-2021, Chisinau, Moldova, October 21- 22, 2021. **Comunicare**

5. MONAICO, Eduard. Nano-engineering of semiconductor compounds and metal nanostructures for multifunctional applications. In: *FIT-4-NMP Project Events, OPPORTUNITIES FOR TALENTED NEWCOMERS IN THE HORIZON EUROPE PROGRAME (internațional)*; Kyiv, Ucraina, 19 October 2021. **Comunicare**.
6. MONAICO, Eduard, URSAKI, Veaceslav, MONAICO, Elena, TIGINYANU, Ion. IR photodetector based on the GaAs nanowire. In: *EUROINVENT 2021* 20-22 May 2021, Iasi, Romania. **Medalie de aur**. p. 180-181. Disponibil: <http://www.euroinvent.org/cat/E2021.pdf>
7. MONAICO, Eduard, MONAICO, Elena, URSAKI, Veaceslav, TIGINYANU, Ion. Procedeu de obținere a nanomembranei perforate de Au. Novel electrochemical approach for the fabrication of free-standing perforated Au nanomembranes in two steps. In: *Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Inventicii PROINVENT 2021*, ediția a XIX-a, 20-22 octombrie 2021, Cluj-Napoca, România. Disponibil: <https://proinvent.utcluj.ro/documente/UTM2021.pdf> **Poster + rezumat. Medalie de aur**
8. MONAICO, Eduard, URSAKI, Veaceslav, MONAICO, Elena, TIGINYANU, Ion. Detector de radiație infraroșie în baza nanofirului de arseniură de galiu. Elaboration of infrared photodetector based on single GaAs nanowire. In: *Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Inventicii PROINVENT 2021*, ediția a XIX-a, 20-22 octombrie 2021, Cluj-Napoca, România. Disponibil: <https://proinvent.utcluj.ro/documente/UTM2021.pdf> **Poster + rezumat. Medalie de argint**
9. MONAICO, Eduard, MONAICO, Elena, URSAKI, Veaceslav, TIGINYANU, Ion. Procedeu de obținere a nanomembranei perforate de Au. Novel electrochemical approach for the fabrication of free-standing perforated Au. In: *INFOINVENT 2021*, 17-20 noiembrie 2021, Chisinau, Republica Moldova Disponibil: <https://infoinvent.md/assets/files/catalog/catalog-2021.pdf> **Poster + rezumat**.
10. MONAICO, Eduard, URSAKI, Veaceslav, MONAICO, Elena, TIGINYANU, Ion. Detector de radiație infraroșie în baza nanofirului de arseniură de galiu. Elaboration of infrared photodetector based on single GaAs nanowire. In: *INFOINVENT 2021*, 17-20 noiembrie 2021, Chisinau, Republica Moldova. Disponibil: <https://infoinvent.md/assets/files/catalog/catalog-2021.pdf> **Poster + rezumat. Medalie de bronz**

9. Informație suplimentară referitor la activitățile în anul 2021

- MONAICO, Eduard / 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME-2021), 3-5 November 2021, Chisinau, Republic of Moldova. <https://icnbme.sibm.md/> **Membriu al comitetului de organizare.**
- MONAICO, Eduard / revista „Fizica și Tehnologii Moderne”/ **membriu al colegiilor de redacție /consultativ** din 18.10.2021

- **Diplomă de onoare.** Dlui MONAICO, Eduard, dr., conf. cerc., în semn de înaltă recunoștință și apreciere a activității științifice prodigioase, pentru dedicare, devotament și perseverență în promovarea și implementarea rezultatelor cercetării și cu prilejul Zilei Științei 2021. Ministerul Educației și Cercetării al Republicii Moldova.

10. Concluzii în limba română și engleză

În perioada de raportare a fost elaborat conceptul și propus mecanismul de propagare dirijată a porilor după un design dorit. Folosind masca fotolitografică cu un design special și introducând orificii în mască, oferă posibilitatea obținerii câtorva rețele independente de pori în aceeași regiune a plachetei semiconductoare, care ar permite gestionarea independentă a curgerii fluidelor prin aceste rețele de pori pentru aplicații microfluidice.

Nanostructurile în formă de nanofire de GaAs obținute prin anodizare ce sunt orientate perpendicular sau sub un unghi față de suprafața plachetei semiconductoare, au fost funcționalizate cu materiale magnetice (Fe, Ni sau aliajele lor). Au fost stabiliți parametrii optimați pentru depunerea nanodotelor metalice uniform pe toată suprafața nanofirelor. De asemenea a fost elaborat procedeul de transformare a nanofirelor de GaAs în Ga₂O₃ prin tratamentul termic în aer.

Folosind posibilitatea de control al propagării porilor paraleli cu suprafața precum și modulația conductibilității electrice în timpul creșterii cristalelor de GaN (HVPE) prin optimizarea valorii tensiunii de depunere prin impulsuri au fost depuse doturi de Au orientate după anumite direcții.


Au fost elaborate membrane perforate de Au care pot avea un design special folosind fotolitografia clasică înainte de procesul de corodare electrochimică a cristalelor de GaAs pe suprafața cărora a fost depusă membrana de Au.

During the reporting period, the concept and the mechanism of controlled pore propagation accordingly to a desired design was proposed and demonstrated. Using a specially designed photolithographic mask with opened holes in this mask offers the possibility of obtaining several independent pore networks in the same region of the semiconductor wafer, which would allow independent management of fluid flow through these pore networks for microfluidic applications.

GaAs nanowires obtained by anodization, oriented perpendicularly or at an angle to the surface of the semiconductor wafer, were functionalized with magnetic materials (Fe, Ni or their alloys). The optimal parameters for the uniform deposition of the metal nanodots on the surface of the nanowires were established. The process of transformation of GaAs nanowires into Ga₂O₃ by heat treatment in air was also developed.

Using the possibility to control the propagation of pores parallel to the surface as well as the modulation of electrical conductivity during the growth of GaN crystals (HVPE) by optimization of the deposition potential value in pulses, Au dots oriented along certain directions were deposited.

Perforated Au membranes have been developed applying a special design using classical photolithography before the electrochemical etching of GaAs crystals with the deposited Au membrane on surface.

Conducătorul proiectului conf. cerc., dr. Eduard Monaiico 
(nume, prenume, grad, titlu științific) (semnătura)

EXTRAS
din Procesul Verbal nr. 1
al ședinței Consiliului științific al UTM
din 20 ianuarie 2022

S-au discutat: Audierea rezultatelor științifice obținute pe parcursul anului 2021 în cadrul proiectului 21.00208.5007.15/PD “Micro- și nano-ingineria compușilor semiconductori în baza tehnologiilor electrochimice pentru aplicații electronice și fotonice”, director de proiect, dr., conf. univ. . **Eduard MONAICO.**

S-a decis: A aproba rezultatele obținute pe parcursul anului 2021 în cadrul proiectului 21.00208.5007.15/PD “Micro- și nano-ingineria compușilor semiconductori în baza tehnologiilor electrochimice pentru aplicații electronice și fotonice”, director de proiect, dr., conf. univ. **Eduard MONAICO.**

V. J.



Vasile TRONCIU, prof. univ., dr. hab.
Președintele Consiliului Științific al UTM,
profector pentru cercetare și doctorat

R. Siminiuc

Rodica SIMINIUC, conf.univ., dr.
Secretar al Consiliului Științific al UTM