



UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI

Facultatea de Fizică

Școala Doctorală de Fizică



Melania-Loredana ONEA

DISPOZITIVE ELECTRONICE PE BAZĂ DE NANOSTRUCTURI

REZUMAT Teză de Doctorat

Conducător științific

CS. I Dr. Lucian PINTILIE

București, 2025

Cuprins

Introducere	2
Capitolul I – Notiuni Teoretice	4
Capitolul II- Contribuții Personale	6
II.1 Rezultate și discuții	6
II.1.1 Electrozi metalici pentru aplicatii multiple	6
II.1.2 Tranzistori cu efect de câmp având canal nanofir singular de ZnO	8
II.1.3 Dezvoltare de dispozitive electronice având canal nanofir singular de CdTe	17
II.1.4 Nanostructuri magnetice pentru dezvoltare de dispozitive electronice	20
II.2 Concluzii și perspective	32
Bibliografie	35

Introducere

Actualul context economic mondial, marcat încă de criza provocată de pandemia Covid, a demonstrat faptul că investiția în noi metode de diagnostic și monitorizare a sănătății poate ajuta societatea să depășească astfel de amenințări, cu costuri mult mai mici. Pentru a atinge acest obiectiv este nevoie de dezvoltarea unor dispozitive de tip senzor, cu funcționalitate crescută, de dimensiuni mici, ce se pot fabrica cu costuri reduse pe scară largă și care pot fi integrate în actualele dispozitive personale de comunicare/procesare cum ar fi telefoane sau ceasuri inteligente. Aceste dispozitive trebuie să permită detecția rapidă fie a anumitor materiale genetice/proteine pentru a confirma existența în organism a unui microorganism sau virus, fie pentru a monitoriza anumiți parametri legați de starea de sănătate/afecțiuni acute sau cronice, scopul final fiind acela de a eficientiza acest domeniu și în consecință de a crește calitatea vieții pentru categorii largi de oameni. [1], [2]

Deficitul înregistrat la nivel mondial de circuite integrate semiconductoare, ce a debutat în 2020 este o criză globală în curs, în care cererea de astfel de circuite integrate depășește oferta, afectând peste 150 de ramuri industriale. Criza a dus la creșteri majore ale prețurilor pe această piață precum și la încetinirea sau chiar oprirea temporară a producției în domenii direct dependente cum ar fi producția de diferite subsansamble sau produse finite în domeniul tehnologiei informației, precum plăci grafice, console de jocuri video, computere dar și în cazul altor produse care necesită componente semiconductoare precum automobile sau echipamente electrocasnice.

Studiile de la baza acestei teze vin ca răspuns la tendințele sesizate la nivel global în dezvoltarea de noi dispozitive bazate pe materiale semiconductoare cu utilitate crescută ce pot contribui la dezvoltarea de noi aplicații în domeniul monitorizării continue a sănătății. În acest sens, s-a încercat îmbunătățirea metodelor de fabricare de dispozitive electronice folosind nanostructuri cvasi 1-dimensionale utilizând metode litografice de înaltă rezoluție. Au fost studiate atât dispozitive bazate pe nanostructuri semiconductoare, cât și dispozitive bazate pe nanostructuri magnetice. Pentru a putea fabrica astfel de dispozitive a fost necesară testarea mai multor tipuri de materiale în diferite configurații pentru a determina cea mai eficientă structură, testarea fiind urmată de optimizarea dispozitivului pentru a-l adapta la nevoile curente. [3], [4]

Nanostructurile și materialele cu dimensionalitate redusă pot fi folosite cu succes în aplicații ce includ diagnosticarea medicală și terapii țintite, precum și în diferite tipuri de imagistică medicală. În acest context, o metodă eficientă pentru a produce dispozitive electronice de dimensiuni reduse și cu funcționalități crescute este aceea de a încorpora nanostructuri ca elemente constructive. Dispozitivele electronice bazate pe nanostructuri și materiale cu dimensionalitate redusă pot fi utilizate pentru o gamă largă de aplicații în care este exploatată dimensionalitatea redusă pentru obținerea unor funcționalități noi. Dezvoltarea de noi arhitecturi electronice pe bază de nanostructuri a devenit o strategie esențială pentru a asigura avansul tehnologic și securitatea națională. Aceste dispozitive oferă alternative viabile la tehnologiile tradiționale bazate pe siliciu și permit o miniaturizare avansată, însoțită de un control superior asupra proprietăților electrice, optice și magnetice, esențial în aplicații militare, aerospațiale și de comunicații. [5]

Unul din obiectivele principale ale acestei lucrări este acela de a dezvolta platforme pentru *senzori/biosenzori folosind dispozitive electronice*. Pentru aceasta a fost necesară înțelegerea, fabricarea, optimizarea și funcționalizarea unor *tranzistori cu canal nanofir*. Procesele de fabricare ale acestor dispozitive sunt complexe, iar testarea prototipurilor în diverse etape ale fabricării lor trebuie efectuată prin tehnici non-invazive. Toate tehnicile folosite în acest scop, sunt tehnici ce permit modificarea parametrilor pe parcursul etapelor de fabricație, printre acestea enumerându-se: creșterea nanofirelor folosind un șablon; fotolitografie pentru realizarea configurației și dimensiunilor dorite ale electrozilor metalici; litografie cu fascicul de electroni pentru conectarea nanofirelor de electrozi; etc.

În cadrul tezei, pentru a putea dezvolta cât mai multe tipuri de configurații dedicate senzorilor și implicit cât mai multe abordări în dezvoltarea de aplicații, pe lângă dispozitivele electronice bazate pe nanofire semiconductoare au fost studiate și abordări/aplicații bazate pe diferite configurații de electrozi dedicate senzorilor electrochimici precum și fabricarea și caracterizarea de nanofire metalice cu proprietăți magnetice. Setul de experimente s-a bazat pe aceleași tipuri de metode de fabricație, respectiv electrozii au fost dezvoltați prin metode litografice de înaltă rezoluție (fotolitografie și litografie de electroni) iar nanofirele au fost fabricate folosind depunerea electrochimică în membrane nanoporoase. Pentru dezvoltarea de funcționalități noi sunt importante nu numai arhitectura aleasă pentru dispozitivele bazate pe nanostructuri și procesul de fabricație efectivă a acestora, ci și mecanismul ulterior de funcționalizare.

Capitolul I: Noțiuni Teoretice

Teoria din spatele dispozitivelor concepute în cadrul tezei se concentrează pe utilizarea semiconductorilor și a nanostructurilor în dezvoltarea tehnologiilor electronice moderne, subliniind importanța controlului precis al proprietăților materialelor și a proceselor de fabricație.

Capitolul I.1, Semiconductori și dispozitive semiconductoare, stabilește fundamentele teoretice ale lucrării, oferind o înțelegere detaliată a proprietăților fizice și electrice ale semiconductorilor, care constituie baza tuturor dispozitivelor electronice. Astfel că subcapitolul I.1.1 se concentrează pe semiconductorii, descriind banda interzisă, conceptul de purtători de sarcină liberi (electroni și goluri) și pe diferențele dintre semiconductorii intrinseci și extrinseci. Se pune în evidență, de asemenea, dopajul ca metodă de modificare a proprietăților materialelor, evidențiind modul în care introducerea de impurități poate regla conductivitatea și comportamentul electric al semiconductorilor. Această înțelegere este esențială pentru justificarea utilizării acestor materiale în dispozitivele electronice studiate în teza de față, așa cum se relevă și în figura 1.

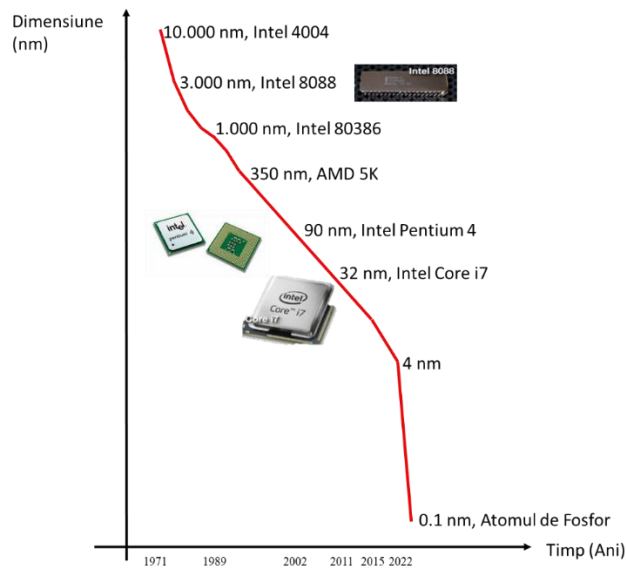


Figura 1. Evoluția dimensiunii tranzistoarelor în timp. [6]

Subcapitolul I.1.2, Tranzistori cu efect de câmp, leagă proprietățile fundamentale ale semiconductorilor de aplicațiile lor practice. Sunt prezentate principiile de funcționare ale

tranzistorilor, modul în care curentul este controlat prin joncțiuni și câmpuri aplicate, și importanța acestor componente pentru circuitele integrate și dispozitivele electronice moderne. Această secțiune demonstrează cum teoria legată de purtătorii de sarcină și de banda interzisă se folosește în funcționarea efectivă a dispozitivelor.

Subcapitolul I.1.3, Metode de fabricare a dispozitivelor bazate pe nanofire, descrie tehnologiile utilizate pentru realizarea nanostructurilor, care permit obținerea de dispozitive cu performanțe controlate și reproducibile. Fotolitografia (I.1.3.1) este folosită pentru fabricarea electrozilor, o tehnică esențială pentru structurile complexe. Litografia cu fascicul de electroni (I.1.3.2) oferă posibilitatea obținerii unor structuri extrem de fine, folosită în acest caz pentru contactarea nanofirelor. Tehnicile de depunere a straturilor subțiri (I.1.3.3) sunt prezentate ca metode care permit controlul grosimii, uniformității și calității materialelor depuse pe substraturi, aspecte critice pentru reproducerea experimentelor și optimizarea performanțelor dispozitivelor.

Capitolul I.2, Tipuri de depunere electrochimică utilizate, detaliază metodele experimentale folosite pentru obținerea materialelor semiconductoare și metalice. Depunerea electrochimică a metalelor (I.2.1) permite realizarea nanofirelor semiconductoare și a straturilor suport, esențiale pentru integrarea nanostructurilor în dispozitive. Depunerea semiconductorilor compuși (I.2.2) se concentrează pe obținerea materialelor cu proprietăți precise, controlul purității și al structurii, aspecte care influențează direct caracteristicile electrice, optice și structurale ale nanostructurilor fabricate. Această secțiune arată legătura directă dintre metodologiile de fabricație și performanțele finale ale dispozitivelor studiate.

Capitolul I.3, Metode de caracterizare utilizate, prezintă cadrul metodologic necesar evaluării materialelor obținute. Analiza proprietăților structurale (I.3.1) permite investigarea rețelei cristaline și a defectelor. Studiul proprietăților morfologice (I.3.2) examinează forma, dimensiunile și uniformitatea nanostructurilor. Evaluarea proprietăților optice (I.3.3) analizează modul în care materialele interacționează cu radiația electromagnetică, proprietățile electrice (I.3.4) permit determinarea conductivității și a comportamentului purtătorilor de sarcină, iar proprietățile magnetice (I.3.5) oferă informații suplimentare asupra interacțiunii cu câmpuri magnetice externe. Corelarea rezultatelor acestor caracterizări cu metodele de fabricație este esențială pentru validarea performanțelor și optimizarea dispozitivelor.

Capitolul II- Contribuții Personale

II.1 Rezultate și discuții

II.1.1 Electrozi metalici pentru aplicații multiple

Electrozii metalici joacă un rol crucial într-o varietate de dispozitive și aplicații tehnologice. Aceștia pot fi utilizați într-o gamă largă de domenii, cum ar fi electronica, energiile regenerabile, electrochimia și senzorii.

Electrozii metalici fabricați în cadrul tezei au fost realizați pe plachete de Si/SiO₂(50nm), care în prealabil au fost pregătite astfel:

1. Plachetele au fost curățate în tricloretilenă, acetonă și alcool izopropilic și uscate cu jet de N₂.
2. Au fost acoperite prin centrifugare cu un strat subțire de TI PRIME - pentru îmbunătățirea aderenței stratului de fotorezist și apoi cu unul de AZ 5214E - fotorezistul sensibil la iluminarea UV.
3. Următorul pas a constat în tratamentul termic al fotorezistului pentru eliminarea solventului și pentru îmbunătățirea rezoluției la iluminare/developare (T>100°C).
4. Pentru că panta fotorezistului trebuie să fie negativă la developare, inițial s-a realizat o iluminare în UV prin mască la o doză relativ mică (< 30 mJ/cm²), care implică pierderea unei molecule de azot și incorporarea unei molecule de apă în compusul activ la iluminare. Apoi, s-a tratat termic ansamblul la o temperatură >115°C pentru obținerea inversării imaginii, urmată de o expunere fără mască, care mărește rata de developare în zonele ne-expuse inițial.
5. Surplusul de fotorezist a fost eliminat prin developare în AZ 726 MIF, astfel că au rămas libere zonele în care trebuie depuse ulterior metalele.
6. Ultimul pas este depunerea propriu-zisă a metalelor din care este fabricat electrodul, urmat de imersarea în acetonă pentru îndepărtarea restului de fotorezist (și el acoperit de metal), de pe plachetă, rezultând electrozi interdigitați gata pentru dezvoltare de dispozitive.

Folosind diverse modele necesare pentru aplicaii diferite, și urmând pasii de mai sus se pot realiza electrozi interdigitați metalici precum cei din figura 2.

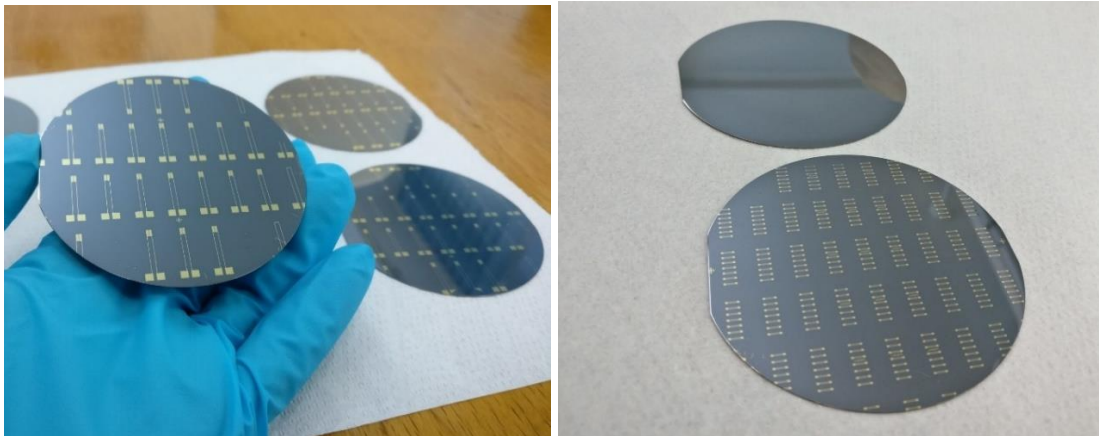


Figura 2. Diverse tipuri de electrozi metalici de Au/Ti fabricați, în perioada studiilor doctorale, urmând pașii 1-6.

Depunerea straturilor metalice a avut loc în 2 etape, prima etapă fiind cea de depunere a stratului de Ti, strat care are funcția de a crește aderența Au, Pt sau Ag la stratul de SiO₂. Stratul de Ti a fost depus prin pulverizare cu magnetron, a avut în general grosimea de 10 nm, grosime măsurată atât prin AFM (microscopie de forță atomică), cât și prin SEM.

Stratul de Au a fost depus prin evaporare termică în vid, dar și prin pulverizare catodică cu magnetron. Pentru straturile de Pt s-a folosit doar pulverizare cu magnetron, în timp ce stratul de Ag a fost depus doar prin evaporare termică.

Odată cu stabilirea condițiilor de depunere pentru realizarea de electrozi și contacte metalice, prin efectuarea testelor de depunere, au fost fabricați electrozi metalici ce au fost folosiți în diverse aplicații. [7]–[12]

II.1.2 Tranzistori cu efect de câmp având canal nanofir singular de ZnO

Oxidul de zinc (ZnO) este un material semiconductor cu aplicații promițătoare, inclusiv în producția de energie, fotocataliză, dispozitive emițătoare de lumină, senzori sau circuite logice. Proprietățile sale fizice intrinseci, costul scăzut și toxicitatea redusă fac din nanostructurile de ZnO potențiale bazele de construcție a unei game largi de dispozitive electronice și optoelectronice [13]. ZnO are o serie de avantaje față de alți semiconductori compuși, prin aceea că materiile prime și costurile de producție sunt mult mai puțin costisitoare decât cele ale GaN de exemplu. Oxidul de zinc este ușor de crescut prin diferite tipuri de procese fizice sau chimice cu costuri reduse, rezultatul fiind micro- și nanostructuri cu diverse morfologii și proprietăți. [14].

Tranzistorii cu efect de câmp bazați pe nanofire de ZnO prezintă un interes deosebit pentru comunitatea științifică și au fost intens studiați, atât din punct de vedere al relației dintre caracteristicile de transport electric și diametrul canalului nanofirului, influenței naturii contactului (Ohmic/Schotky) sau a mărimii contactului metalic în raport cu diametrul nanofirului și multe altele. [55]–[64] Cu toate acestea, mai sunt încă multe aspecte de studiat cu privire la efectul morfologiei și a dimensiunii structurilor asupra proprietăților dispozitivului final.

Nanofirele de ZnO au fost sintetizate electrochimic folosind membrane naoporoase de policarbonat ca șabloane. Aceste șabloane au fost fabricate pornind de la folii de policarbonat de 20 μm grosime iradiate cu ioni grei cu un flux de 10^8 ioni/cm² și energie specifică 10 MeV/nucleon. Foliile iradiate au fost scufundate într-o soluție care conține 5M NaOH și 10% metanol la temperatura de 50°C, pentru a forma pori cilindrici. Timpul de imersie a fost selectat astfel încât să se obțină pori cu diametrul de aproximativ 200 nm.

Având în vedere folosirea procesului de electrodepunere pentru obținerea de nanofire, a fost fabricat un film subțire de Au (50 nm) ca electrod, prin depunere prin pulverizare pe o parte a membranei care ulterior a fost îngroșat prin depunerea electrochimică a unui strat de cupru. Această etapă este necesară mai ales pentru acoperirea completă a porilor membranei dar și pentru creșterea rezistenței mecanice a acesteia.

Electrodepunerea nanofirelor s-a realizat într-un aranjament experimental folosind o celulă electrochimică cu trei electrozi, un potențiosat Voltalab 10 controlat de un program asociat instalat pe un calculator. Ca electrod de lucru a fost folosită membrana nanoporoasă metalizată pe o față, contraelectrodul utilizat a fost o plachetă de Pt cu o suprafață de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ și un electrod comercial de calomel (SCE) a fost cel de-al treilea, folosit ca electrod de referință. Depunerea electrochimică a avut loc într-o baie apoasă de $1\text{M Zn(NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, la temperatura de 90°C folosind agitare mecanică pentru a evita formarea de bule de gaz care pot obtura porii și pentru a asigura o bună omogenizare în timpul procesului. În cazul electrodepunerii ZnO din electrolitul de mai sus, avem de-a face cu un mecanism de depunere bazat pe reducerea ionilor nitrat și precipitare și, prin urmare, valoarea măsurată a curentului este indirect legată de rata de depunere. Soluția de azotat de zinc poate acționa atât ca precursor de zinc, cât și de oxigen.

Datele prezentate în curba de polarizare din figura 3 permit identificarea maximelor corespunzătoare reducerii ionilor de nitrat și de zinc. Pentru studiul de față a fost ales un proces de depunere la -1000 mV vs. SCE pentru un timp de aproximativ 9000 s .

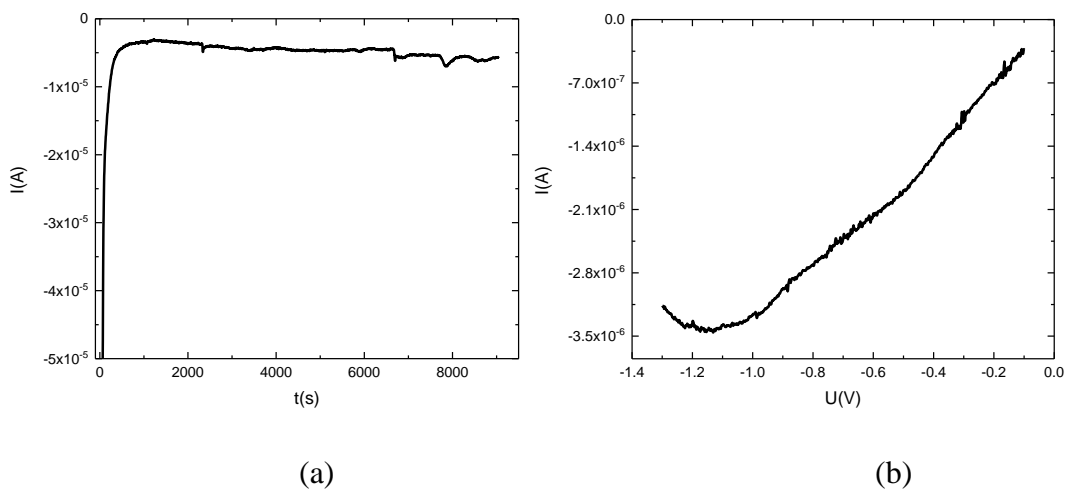


Figura 3. Curba de polarizare pentru ZnO a) și b) curba de depunere electrochimică a nanofirelor de ZnO la -1V față de SCE.

Pentru caracterizarea și funcționalizarea nanofirelor, membranele polimerice au fost dizolvate în cloroform la temperatura camerei, probele fiind spălate de câteva ori pe zi timp de 5 zile pentru a îndepărta toate urmele de polimer. În imaginile SEM din figura 4 (imagine de ansamblu și în detaliu) sunt prezentate fire de ZnO pe filmul metalic de Au, obținute prin metoda prezentată mai

sus, după eliberarea acestora din matricea polimerică. Lungimea nanofirelor din aceste imagini este de aproximativ 10 μm și depinde de timpul de depunere ales.

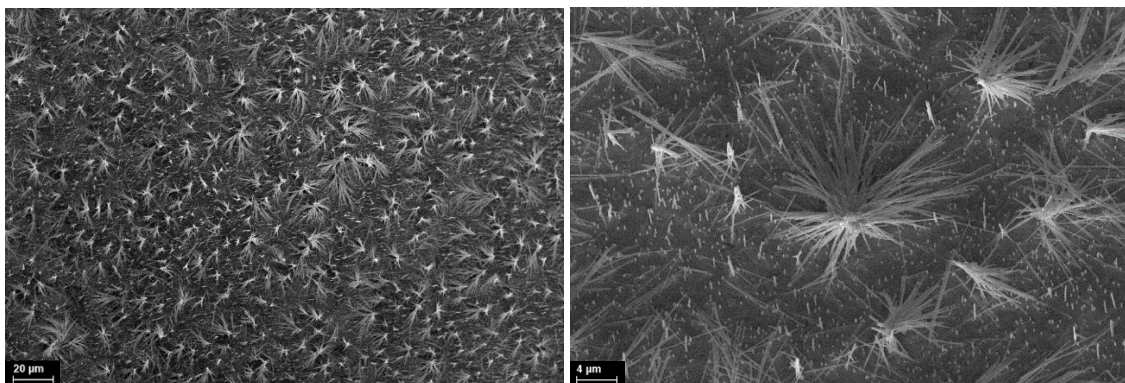


Figura 4. Imagini SEM pe nanofire ZnO atasate de substratul metalic, după dizolvarea membranei polimerice.

Pentru obținerea nanofirelor de ZnO pasivate cu SiO_2 au fost utilizate probe de nanofire de ZnO încă atașate la stratul metalic. Stratul de pasivare de dioxid de siliciu a fost depus prin pulverizare cu magnetron RF, grosimea oxidului fiind de aproximativ 20 nm.

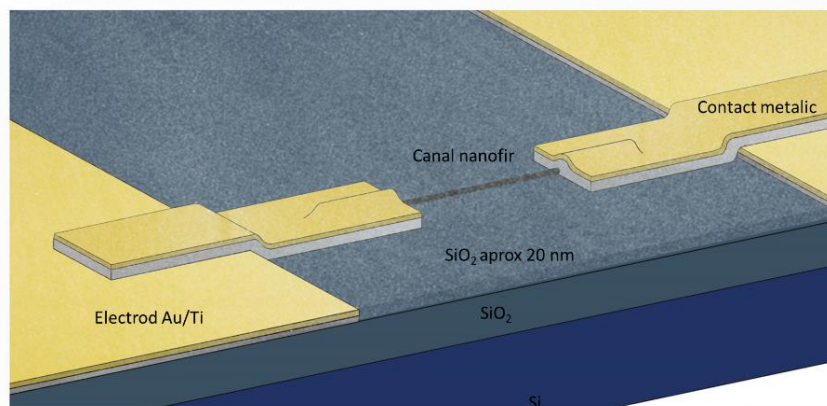


Figura 5. Schema dispozitivului vizat în cadrul capitoului.

Caracterizarea structurală, optică, morfologică și măsurările de transport electric au fost efectuate atât înainte, cât și după pasivarea suprafeței nanofirelor de ZnO cu SiO_2 pentru a studia proprietățile nanofirelor atât

înainte de pasivare cât și după, în vederea corelării eventualelor diferențe ale comportamentului electric al dispozitivelor finale.

Firele au fost detasate de pe substratul metalic așa cum au rămas în urma dizolvarii membranei polimerice, prin ultrasonare și apoi analizate din nou analizate din punct de vedere al morfologiei prin microscopie electronică de baleiaj (SEM). Imaginile SEM au arătat dimensiuni uniforme (figura 6), preluând geometria porilor sablonului și o suprafață destul de rugoasă. După pasivarea cu SiO_2 morfologia suprafeței nanofirelor a rămas similară, așa cum era de așteptat.

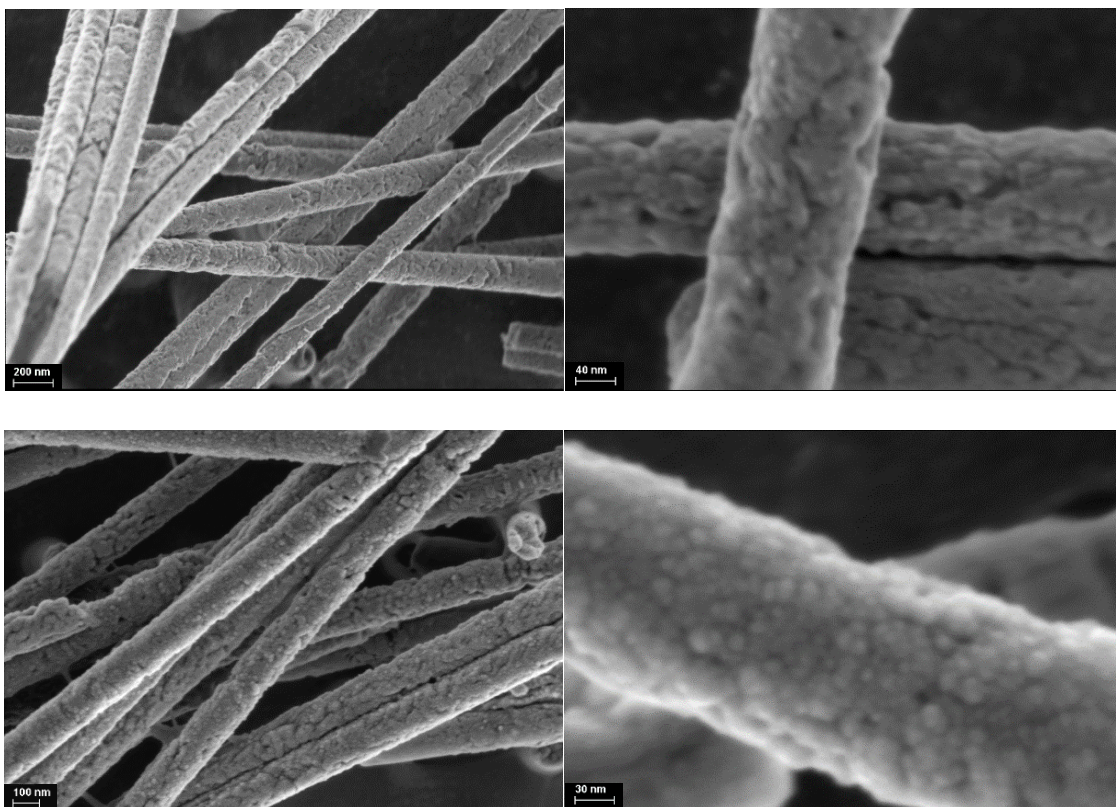


Figura 6. Imagini SEM pe nanofire ZnO înainte(sus) și după pasivare cu SiO₂ (jos), mariri 100.000X, respectiv 500.000x

Măsurările optice au fost efectuate atât pe nanofirele nepasivate cât și pasivate cu SiO₂. Datele de reflectanță optică reprezentate grafic în Figura 7 au fost înregistrate folosind o sferă integratoare. Prin utilizarea funcției Kubelka Munk (Figura 7) s-a obținut valoarea energiei benzii interzise, care pentru materialul nanostructurat obținut în condițiile prezentate mai sus este de aproximativ 3,35eV, valoare aflată în intervalul așteptat pentru acest tip de material. [15]

Prin pasivare nu s-au observat modificări în spectrul de reflexie înregistrat și în valoarea benzii interzise.

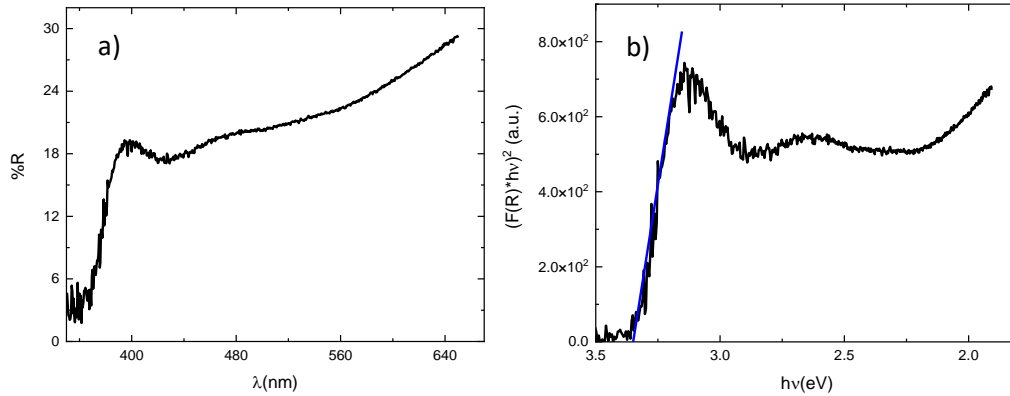


Figura 7. a) Spectrul de reflexie optică și b) reprezentarea funcției Kubelka Munk pentru determinarea valorii benzii interzise a nanofirelor de ZnO.

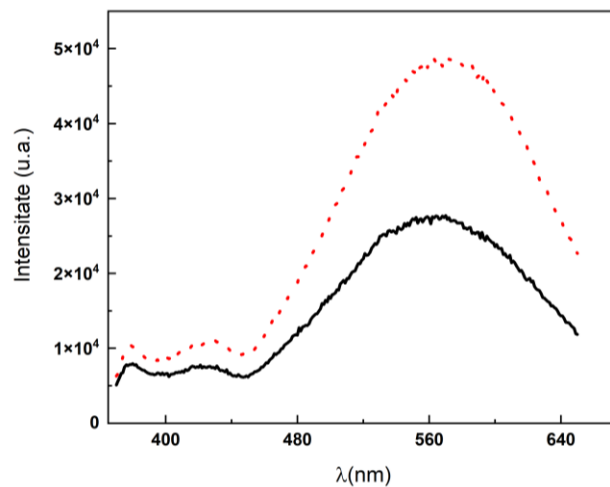


Figura 8. Spectru de fotoluminescentă ananofirelor de ZnO înainte (linie continua) și după pasivare (linie intrerupta) cu SiO₂.

Spectrele de fotoluminescență reprezentate grafic în figura 8, au fost înregistrate la temperatura camerei, folosind o lungime de undă de excitație de 350 nm. Se poate observa maximul corespunzător recombinării bandă cu bandă centrat la aproximativ 380nm și două maxime largi legate de defecte punctuale. Cel centrat la aproximativ 420 nm este atribuit defectelor interstițiale de Zn iar cel mai intens și mai larg poziționat la 550 nm este legat de vacantele de oxigen. Pasivarea cu SiO₂ a suprafeței nanofirelor de ZnO nu a indus nici o modificare în poziția maximelor sau în intensitățile relative.

Măsurările de spectroscopie Raman realizate pe nanofirele de ZnO sunt reprezentate grafic în figura 9. Maximele rezultate sunt specifice structurii hexagonale a oxidului de zinc, în plus modul

A₁(LO) aproape de 571 cm⁻¹ poate fi observat în spectrele Raman pentru compușii de ZnO foarte bine orientați. Lungimea de undă a laserului folosit pentru excitare a fost de 325 nm, iar spectrele sunt dominate de modurile multifonon A₁(LO) în timp ce alte moduri nu pot fi detectate. Aceasta înseamnă că există o contribuție crescută a unei interacțiuni Frohlich intrabandă la eficiența de împrăștiere a fononilor optici longitudinal atunci când procesul de împrăștiere implică stări electronice reale. În urma pasivării cu SiO₂ nu s-au observat modificări de deplasare a maximelor Raman pentru nanofirele ZnO după pasivare.

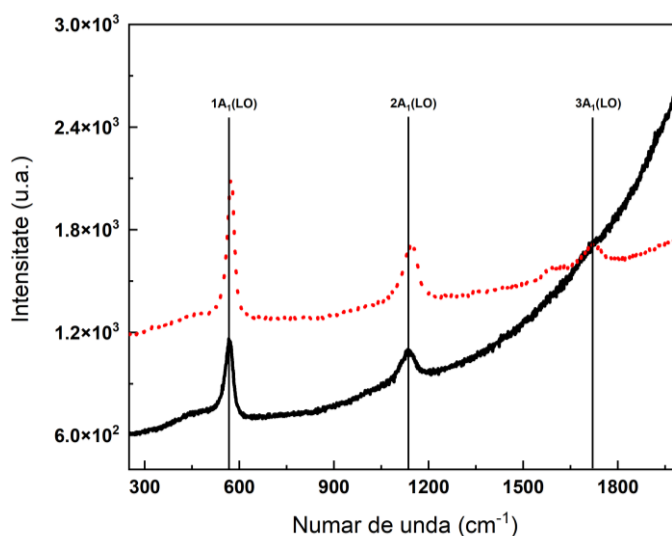


Figura 9. Spectrul Raman al nanofirelor de ZnO înainte (linie continua) și după pasivarea (linie intrerupta) cu SiO₂.

În urma analizei structurale realizate prin difracție de raze X (DRX) pe arii largi cu nanofire de ZnO și ZnO pasivat a rezultat difractograma reprezentată în figura 10. Pe lângă maximele materialului de interes, în difractograma se observă și maxime care aparțin substratului de care sunt atașate nanofirele. Acest rezultat indică faptul că structura ZnO nu a fost afectată în urma procesului de pasivare a suprafeței nanofirelor. Toate maximele de difracție din difractograma pot fi indexate pentru o structură hexagonală. Maximele fiind înguste implică faptul că probele preparate sunt bine cristalizate într-o structură de tip wurtzite [16]. Din analiza DRX, folosind formula $D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta}$ (unde β reprezintă lărgimea maximului la jumătatea acestuia), rezultă o dimensiune medie calculată a cristalitelor de ZnO de aproximativ 15 nm.

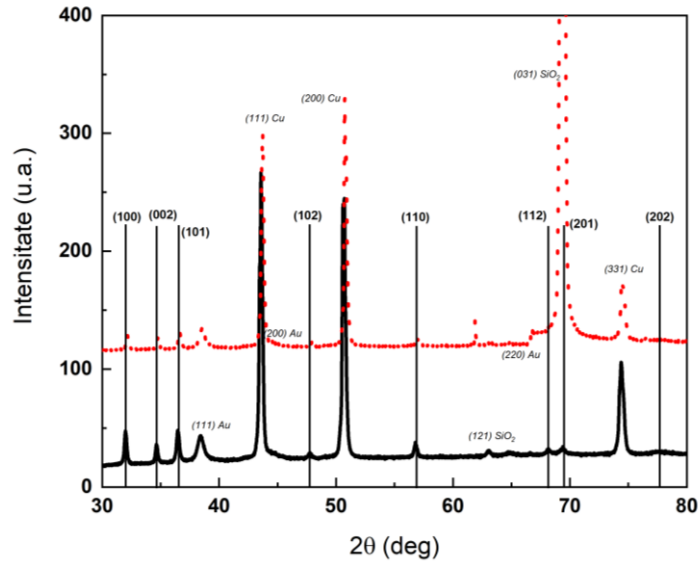


Figura 10. Spectru DRX pe nanofire de ZnO înainte (linie continua) și după pasivare (linie intrerupta) cu SiO₂.

Pentru o mai profundă analiză morfologică și structurală a fost folosită și microscopia electronică de transmisie (TEM/STEM/EDS) atât pe nanofire de ZnO cât și pe cele pasivate. Măsurările TEM au confirmat creșterea unidirecțională a nanofirelor de ZnO (Imaginile CTEM realizate la diferite mariiri, arată prezența unor plachete de ZnO care decorează suprafața firelor. În imaginile HRTEM franje ale rețelei de 2,5 Å corespund planului (101) al oxidului de zinc hexagonal (grup spațial P63mc; a=3,351, c=5,226). Difractograma de electroni confirmă faptul că nanofirele sunt cristalizate într-o structură hexagonală. Cele mai intense inele corespund planelor cristalografice (100), (101) și (201) și sunt în concordanță cu datele rezultate din analiza de difracție de raze X.

Diametrele nanofirelor, măsurate în modul CTEM, au fost de aprox 200 nm înainte de pasivare, iar după pasivare, au crescut pînă la 400 nm Acest rezultat demonstrează că acoperirea cu SiO₂ s-a realizat uniform pe toată suprafața nanofirelor iar grosimea stratului este de aprox 100 nm. Difractograma SAED înregistrată pe fire pasivate confirmă același tip de cristalizare în structura hexagonală.

Prin analiza compozițională realizată în modul DF STEM și EDS s-a pus în evidență compoziția nanofirelor ne-pasivate și pasivate. Imaginile hărților elementelor compoziționale, Zn, O, Si, arată o distribuție uniformă a acestora de-a lungul firelor. Această analiză nu a pus în evidență existența unor impurități în material.

Pentru a folosi nanofire individuale în vederea contactării, nanofirele au fost îndepărtate de pe electrodul de lucru prin ultrasonarea locală a probelor în alcool izopropilic. Astfel s-a obținut o suspensie de nanofire. După ușoară agitare, au fost plasate picături de suspensie de nanofire de ZnO pe substratul de electrozi interdigitați. Pentru contactarea propriu-zisă a nanofirelor singulare de ZnO pentru obținerea unui canal semiconductor, a fost folosit un proces de litografie de electroni urmat de aceeași pași de depunere a filmului subțire de Ti/Au ca și în cazul fabricării sistemul de electrozi interdigitați. Contactele au fost proiectate în așa fel încât distanța dintre acestea să fie de 1,5 μm (figura 11). În acest fel s-au obținut dispozitive de tip tranzistor cu efect de câmp cu canal nanofir de ZnO cu aceste dimensiuni.

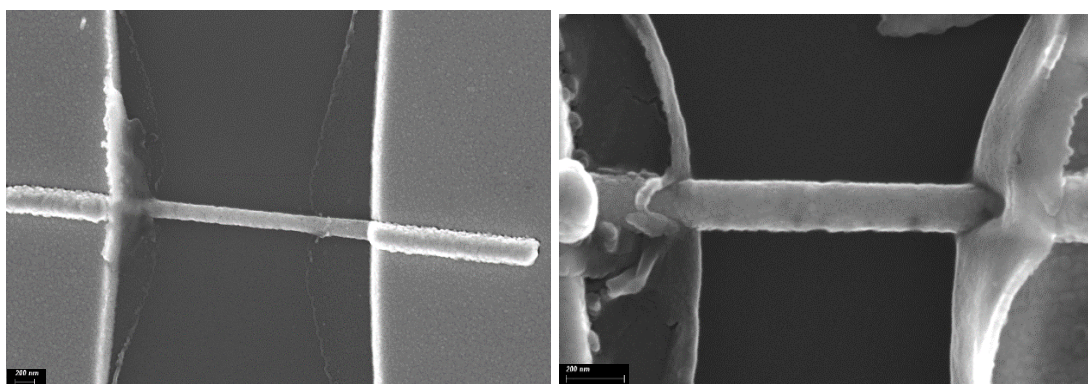


Figura 11. Imagini SEM dupa pasivare a nanofirelor de ZnO contactate dupa pasivare.

Caracteristicile curent–tensiune (I–V) înregistrate la diferite temperaturi evidențiază un comportament cvasi-ohmic al contactelor electrice, cu doar o ușoară deviație de la simetrie. Acest rezultat indică formarea unor contacte de bună calitate între nanofir și electrozi, ceea ce permite evaluarea corectă a proprietăților de transport electronic ale materialului. Efectul pasivării este vizibil în urma tratamentului de suprafață aplicat probelor, acestea prezentând o reducere a curenților paraziți și o mai bună stabilitate a caracteristicilor electrice. În particular, probele pasivate se disting printr-o netezime mai pronunțată a curbilor I–V și printr-o dispersie mai redusă a datelor experimentale, ceea ce reflectă o uniformitate sporită a contactului și o scădere a densității stărilor de suprafață active.

Pentru o analiză mai detaliată a mecanismelor de conducție, s-au efectuat măsurători suplimentare dependente de temperatură, cu scopul de a identifica regimul de transport dominant și de a estima energia de activare corespunzătoare. Aceste rezultate permit corelarea proprietăților electrice ale nanofirelor cu structura lor cristalografică și cu eventualele defecte generate în procesul de sinteză,

furnizând informații esențiale pentru evaluarea potențialului de integrare a acestora în dispozitive electronice.

Pentru tranzistorul cu efect de câmp cu canal din nanofir de ZnO de 1,5 μm , energiile de activare determinate înainte de pasivare sunt în trei regiuni: 0,49 eV, 0,12 eV și 0,09 eV. După pasivare, aceste valori se modifică semnificativ, obținându-se doar două regiuni 0,13 eV și 0,04 eV.

S-a obținut o capacitanță de 0,26 fF înainte de pasivare și de 0,41 fF după pasivare. Mobilitatea purtătorilor de sarcină la temperatura camerei a variat în jurul valorii de 0,2 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, atât înainte cât și după pasivare, valori comparabile cu cele raportate în literatură pentru nanofire similare de ZnO. Mobilitatea a fost calculată utilizând transconductanța extrasă din regiunea liniară a caracteristicilor de transfer, conform relației: $\mu=L^2G/CV_{ds}$, unde L este lungimea canalului nanofirului, C capacitanța calculată anterior, V_{ds} tensiunea drenă-sursă și G transconductanța determinată ca panta caracteristicii de transfer, considerată deasupra tensiunii prag.

Studiile electrice au demonstrat contacte aproape ohmice, cu o ușoară deviație de la simetrie. După pasivare, caracteristicile curent-tensiune au devenit mai uniforme, indicând reducerea densității stărilor de suprafață. Analiza în funcție de temperatură a arătat trei regimuri distincte de conducție: intrinsec, de saturație și extrinsec. Valorile energiilor de activare au fost modificate semnificativ de pasivare, în special prin deplasarea regimului extrinsec către temperaturi mai joase și reducerea intensității acestuia. Mobilitatea purtătorilor ($\sim 0,2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) s-a menținut în intervalul raportat în literatură, confirmând calitatea bună a nanofirelor și a contactelor.

O altă observație importantă este influența lungimii canalului asupra comportamentului electric. Dispozitivul a prezentat un răspuns mai sensibil la pasivare comparativ cu altele din literatura ce prezintă un canal mai lung, demonstrând o mai mare dependență de efectele de suprafață. Acest rezultat evidențiază faptul că dimensiunile canalului joacă un rol cheie în modularea transportului de sarcină și pot fi exploatate în proiectarea de dispozitive optimizate.

În concluzie, corelarea dintre proprietățile structurale, optice și electrice a demonstrat că efectele morfologice și dimensionale ale nanostructurilor pot fi controlate și exploatate pentru optimizarea performanței. Astfel, tranzistorii pe bază de nanofire de ZnO cu pasivare pe bază de SiO_2 reprezintă o platformă solidă pentru dezvoltarea noii generații de dispozitive electronice și senzoriale.

II.1.3 Dezvoltarea de dispozitive cu canal nanofir singular de CdTe

Telurura de cadmiu este un semiconductor cu proprietăți foarte avantajoase în comparație cu alte calcogenuri semiconductoare de cadmiu, prin prisma mobilității relativ mari, o controlabilitate simplă a conductibilității de la tipul n la tipul p și invers, astfel încât telurura de cadmiu poate fi utilizată în dispozitive semiconductoare, cum ar fi diode sau tranzistoare. De asemenea, telurura de cadmiu fiind fotosensibilă la multe tipuri de radiații, precum cele infraroșii și vizibile dar și radiații X, poate fi utilizată în dispozitive fotosensibile (fotodiode, corpuri fotoconductoare, telescoape în infraroșu, intensificatoare de imagine, tuburi pentru camere și celule fotoelectrice, dozimetre de raze X, etc.). [17]–[19]

CdTe este un semiconductor cu o bandă interzisă directă de 1,44 eV și un coeficient de absorbție ridicat la temperatura camerei, beneficiind de atenție crescută pentru potențialul său în dispozitivele de conversie a energiei solare, senzori și fonică, dispozitive fotovoltaice de înaltă eficiență și diodele emițătoare de lumină.

Studiile pe care le-am efectuat în anii trecuți focusate pe creșterea și contactarea nanofirelor de CdTe, în cadrul tezei de disertație pentru masterat, au permis identificarea condițiilor de creștere electrochimică care conduc la formarea de fire policristaline de CdTe cu o compoziție cvasi-stoichiometrică.

Utilizând microscopia electronică de baleiaj a fost evaluată morfologia acestor nanofire, rezultatul fiind uniformitate în diametru și prezenta unei suprafețe netedă. Diametrele măsurate ale acestor nanofire au fost în jurul valorii de 250 nm, iar lungimea lor de până la 10 μm.

Compoziția chimică a nanofirelor de CdTe evaluată folosind EDS au relevat abateri foarte mici de la stoichiometrie pe un interval suficient de larg de potențiale de depunere. Există astfel posibilitatea de a modifica proprietățile electrice doar prin alegerea potențialelor de depunere corespunzătoare unei anumite compoziții, obținându-se astfel tipul și concentrația dorită de purtători de sarcină.

Studiile de difracție de raze X au demonstrat faptul că structura nanofirelor este una policristalină, direcția preferențială de creștere fiind perpendiculară pe planul (220).

Nanofirele astfel, obtinute și caracterizate au fost folosite în studiile din aceasta teza, legate de integrarea lor în construcția de dispozitive. După cum s-a spus și mai sus, calitatea contactelor are un rol foarte important în caracteristicile electrice ale dispozitivelor. În acest scop, într-un prim studiu, au fost realizați electrozi interdigitați de Pt (200 nm)/ Ti (10 nm) pe un substrat de SiO₂(50 nm)/Si, folosind fotolitografia și depunerea prin pulverizare catodică asistată de magnetron. Față de studiile din anii precedenți, au fost aleși electrozi pe bază de Pt atât pentru a face o comparație cu proprietățile celor de Au (folosiți anterior) cât și bazat pe faptul că lucrul de extracție al Pt este mai apropiat de difra. În completarea etapelor de fabricare, a fost utilizată litografia cu fascicul de electroni pentru realizarea desigur, a contactelor de Pt pe nanofirul de CdTe singular poziționat pe electrozii interdigitați de Pt/Ti/SiO₂/Si (figura 12).

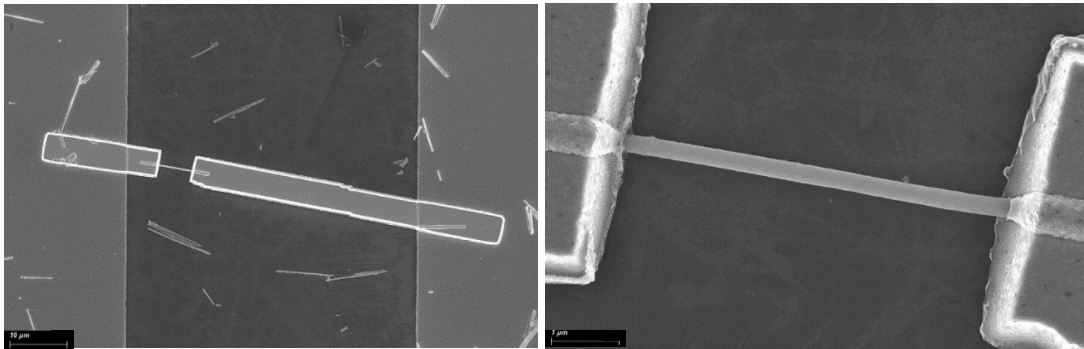


Figura 12. Imagini SEM pe nanofire de CdTe contactate cu Pt pe electrozi interdigitați de Pt/Ti/SiO₂/Si.

Pentru o viitoare comparație a performanțelor electrice ale dispozitivelor, contactele metalice au fost realizate atât prin pulverizare în DC, cât și în RF. În acest scop, au fost determinați parametrii optimi de depunere de Pt prin pulverizare catodică asistată de magnetron pentru a obține contacte metalice de calitate (Ohmice), utilizate în caracterizările electrice ale dispozitivului cu canal CdTe.

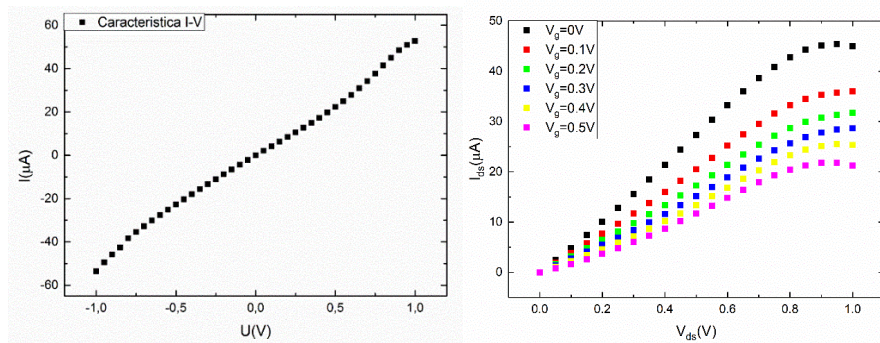


Figura 13. a) Caracteristica I-V la temperatura camerei, b) caracteristica de ieșire în cazul contactării nanofirelor de CdTe cu Pt pe electrozi interdigitați de Pt/Ti/SiO₂/Si.

Cu astfel de contacte, caracteristicile I-V înregistrate la temperatura camerei, au pus în evidență caracterul cvasi-ohmic al contactelor realizate pe nanofirele de CdTe (figura 13 a)).

O altă abordare care ar putea crește calitatea contactelor ar fi contactarea nanofirelor pe electrozi de Au/Ti sau creșterea de nanofire de CdTe de tip segment. Prin electrodepunerea din aceeași baie electrolitică ce conține ionii celor două elemente și aplicarea succesivă a unor potențiale diferite pentru anumiți timpi, se pot obține segmentele externe cu un conținut mare de Cd - comportament metalic iar cel de mijloc cu conținut stoichiometric sau aproape stoichiometric de Cd și Te – comportament semiconductor. În figura 14 sunt prezentate imagini cu nanofire multisegment de CdTe încă fixate pe substratul de Au și a unui nanofir multisegment după ce a fost extras de pe substratul de Au.

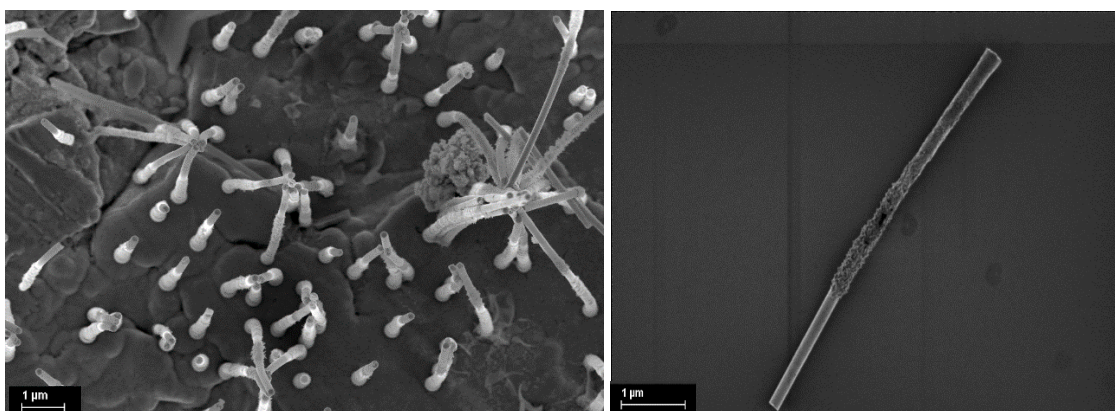


Figura 14. Imagini SEM (stânga) pe nanofire de CdTe multisegment fixate încă pe substratul de Au și (dreapta) pe un nanofir multisegment de CdTe după eliberarea de pe substratul de Au.

Acest studiu va continua prin realizarea de nanofire multisegment de tip metal-CdTe-metal folosind același electrolit dar controlând caracterul metalic sau semiconductor, din potențialul aplicat, scopul fiind acela de eficientizare a procesului de contactare și pentru a minimiza defectele prezente în momentul de față, în cadrul contactărilor directe dintre electrod și nanofirele semiconductoare de CdTe. De asemenea, se va avea în vedere și varianta creșterii de nanofire Au (Pt)/CdTe/Au(Pt) și contactarea pe electrozi de tip Au(Pt)/Ti.

Din măsurările electrice realizate în acest studiu pe nanofire de CdTe contactate cu Pt pe electrozi interdigitați de Pt/Ti rezultă că acest tip de nanofire sunt promițătoare ca element constructiv pentru dezvoltarea de dispozitive electronice cu aplicații importante în domeniul optoelectronicii.

II.1.4 Nanostructuri magnetice pentru dezvoltare de dispozitive electronice

Prin prisma preocupării pentru dezvoltarea de noi dispozitive electronice care să valorifice proprietățile magnetice specifice ale nanostructurilor, în special cele ce au legătură cu efectele de magnetorezistență, metodele noi, eficiente din punct de vedere al costurilor, pentru fabricarea lor controlată reprezintă un interes major. Nanofirele magnetice și nanotuburile magnetice sunt considerate o clasă particulară de astfel de nanoobiecte, cu un spectru larg de aplicații, incluzând senzori magnetorezistivi, elemente pentru stocarea datelor și dispozitive spintronice pentru procesarea informației. Proprietățile lor magnetice sunt determinate de morfologie (raport de aspect și dimensiuni specifice), compoziție și structură cristalină, și pot fi ajustate cu ușurință, ceea ce le transformă în candidați ideali pentru dezvoltarea unor dispozitive de nouă generație. În literatura de specialitate au fost deja raportate studii asupra unor aranjamente de nanofire magnetice ale căror proprietăți magnetice sunt ajustate prin compoziția aliajului și prin interacțiile magnetice dintre elemente. Unul din metalele cu potențial ridicat în dezvoltarea de dispozitive electronice noi, pe baza de nanostructuri magnetice, este nichelul (Ni). Acest material magnetic poate fi folosit în fabricarea mediilor de stocare, absorbția de microunde, cataliză, aplicații medicale și multe altele. Este important faptul că proprietățile magnetice ale nanostructurilor de Ni sunt puternic dependente de dimensiune și formă. Au fost raportate diferite tipuri de morfologii și dimensiuni ale nanomaterialelor de Ni obținute prin diverse tehnici, însă nanofirele de Ni sunt o clasă care se remarcă prin proprietăți diferite față de materialul de volum datorită geometriei unidimensionale (1D) și a valorii mari a anizotropiei de formă. Pe baza proprietăților speciale ale nanofirelor de Ni, au fost realizate numeroase aplicații promițătoare precum senzori optici, de rezonanță plasmonică, elemente de stocare magnetică perpendiculară, dispozitive funcționale cu permeabilitate negativă, separare biologică. [20]–[23]

Nanofirele de Ni se pot obține prin diferite tehnici care includ depunerea chimică în faza de vapori (CVD), depunerea electrochimică, electrofilarea, folosirea sistemului bacterian, procesul asistat de microunde și metode solvotermale. [24], [25]

Scopul principal al acestui studiu a fost de a determina cele mai bune condiții de electrodepunere și de a optimiza procesul de fabricare a nanofirelor de Ni pentru a obține proprietăți adaptate

aplicațiilor vizate. Un obiectiv central a fost cuantificarea influenței morfologiei, compoziției și structurii asupra proprietăților magnetice ale nanofirelor, astfel încât să se poată realiza o corelație precisă între parametrii de sinteză și performanțele funcționale. Realizarea unei hărți a proprietăților particulare ale nanofirelor de Ni, cum ar fi efectele de dimensiune asupra comportamentului magnetic, reprezintă un pas esențial pentru dezvoltarea unor dispozitive avansate. După cum s-a discutat în capitolele anterioare, utilizarea șabloanelor nanoporoase nu servește doar la controlul dimensional al nanostructurilor, ci permite și manipularea unor proprietăți fundamentale, inclusiv cele magnetice, facilitând astfel proiectarea de dispozitive cu funcționalități noi.

Nanofirele de Ni au fost obținute prin electrodepunere asistată de șablon (descrisă și în capitolele anterioare), folosind membrane nanoporoase de policarbonat cu grosimea de aproximativ 30 μm , o densitate de ordinul 10^8 pori/ cm^2 și un diametru mediu al porilor de circa 100 nm. Membranele au fost pregătite pentru electrodepunere prin formarea de urme ionice generate prin iradiere cu ioni grei, urmată de atac chimic selectiv într-o soluție apoasă de NaOH 5 M și 10% vol. metanol, la 50°C. Pentru asigurarea contactului electric, pe o parte a membranei s-a depus prin pulverizare catodică un strat de aur de 50 nm, ulterior îngroșat prin depunerea electrochimică a unui strat de cupru de 10 μm .

Procesul de electrodepunere a fost realizat într-o soluție apoasă compusă din $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și H_3BO_3 , menținută la temperatura de 60°C. Configurația experimentală a inclus o celulă electrochimică cu pereți dubli, conectată la un sistem termostatat cu baie recirculantă pentru menținerea temperaturii constante, iar depunerea a fost controlată cu un potențiosat–galvanostat într-un montaj clasic cu trei electrozi: electrod de lucru (filmul de Au de pe membrana de policarbonat), electrod contra (folie de Pt, 1 cm^2) și electrod de referință (SCE). Curba de polarizare obținută pentru sistem (Figura 15 a)) a arătat inițierea procesului de reducere a ionilor de Ni la aproximativ -700 mV.

Pentru a evidenția influența potențialului de depunere asupra proprietăților nanofirelor, acestea au fost preparate la patru valori distincte: -700, -800, -900 și -1000 mV (raportate la electrodul SCE), în aceleași condiții experimentale (Figura 15 b)). Curbele de depunere au indicat trei regiuni caracteristice: o zonă de polarizare inițială, o zonă de creștere propriu-zisă în porii membranei și o creștere rapidă a curentului odată cu umplerea completă a porilor, datorată formării unor structuri

semisferice care pot evolua ulterior în filme continue pe suprafața membranei. Analiza acestor curbe a arătat că timpul de umplere a porilor scade odată cu creșterea caracterului electronegativ al potențialului aplicat, ceea ce indică o rată mai mare de depunere. În acest fel se poate determina cu precizie timpul necesar obținerii unor nanofire cu lungimea egală cu grosimea membranei-șablon. Un avantaj semnificativ al acestei abordări constă în faptul că, prin ajustarea timpului de depunere, se pot obține nanofire cu lungimi diferite, păstrându-se uniformitatea creșterii pe întreaga suprafață a șablonului, ceea ce conduce la o eficiență ridicată a procesului.

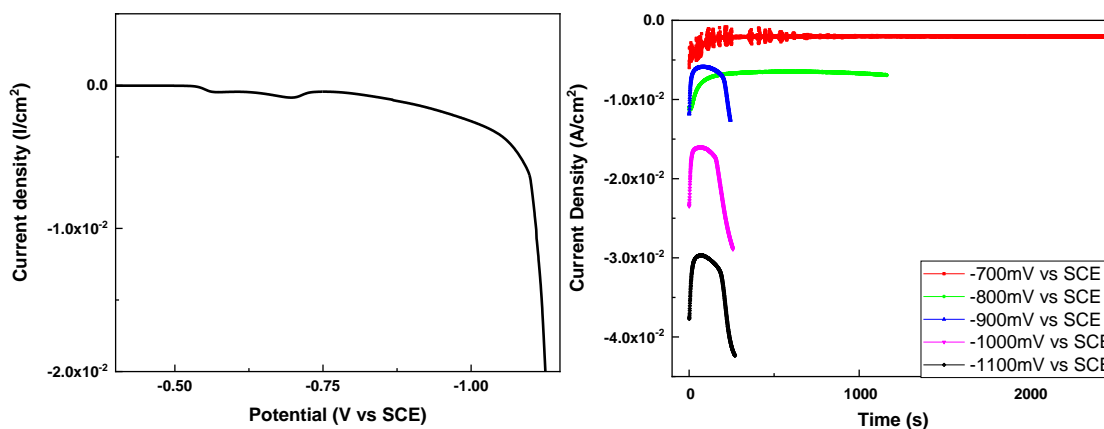


Figura 15. (a) Curba de polarizarea pentru electrodepunerea nichelului în membrana șablon și (b) curbele de depunere electrochimică a nanofirelor de Ni la diferite potențiale aplicate.

Imaginile SEM din Figura 16 confirmă faptul că procesul de creștere al nanofirelor s-a desfășurat conform așteptărilor, acestea dezvoltându-se ca replici fidele ale aranjamentului porilor din membranele șablon utilizate. Distribuția spațială a nanofirelor respectă regularitatea impusă de densitatea porilor, distanța medie dintre firele vecine corespunzând valorilor anticipate. De asemenea, diametrul mediu al nanofirelor obținute este de aproximativ 100 nm, valoare în concordanță cu diametrul porilor șablonului, iar dispersia dimensională este relativ redusă, ceea ce atestă reproducibilitatea și uniformitatea procesului de sinteză.

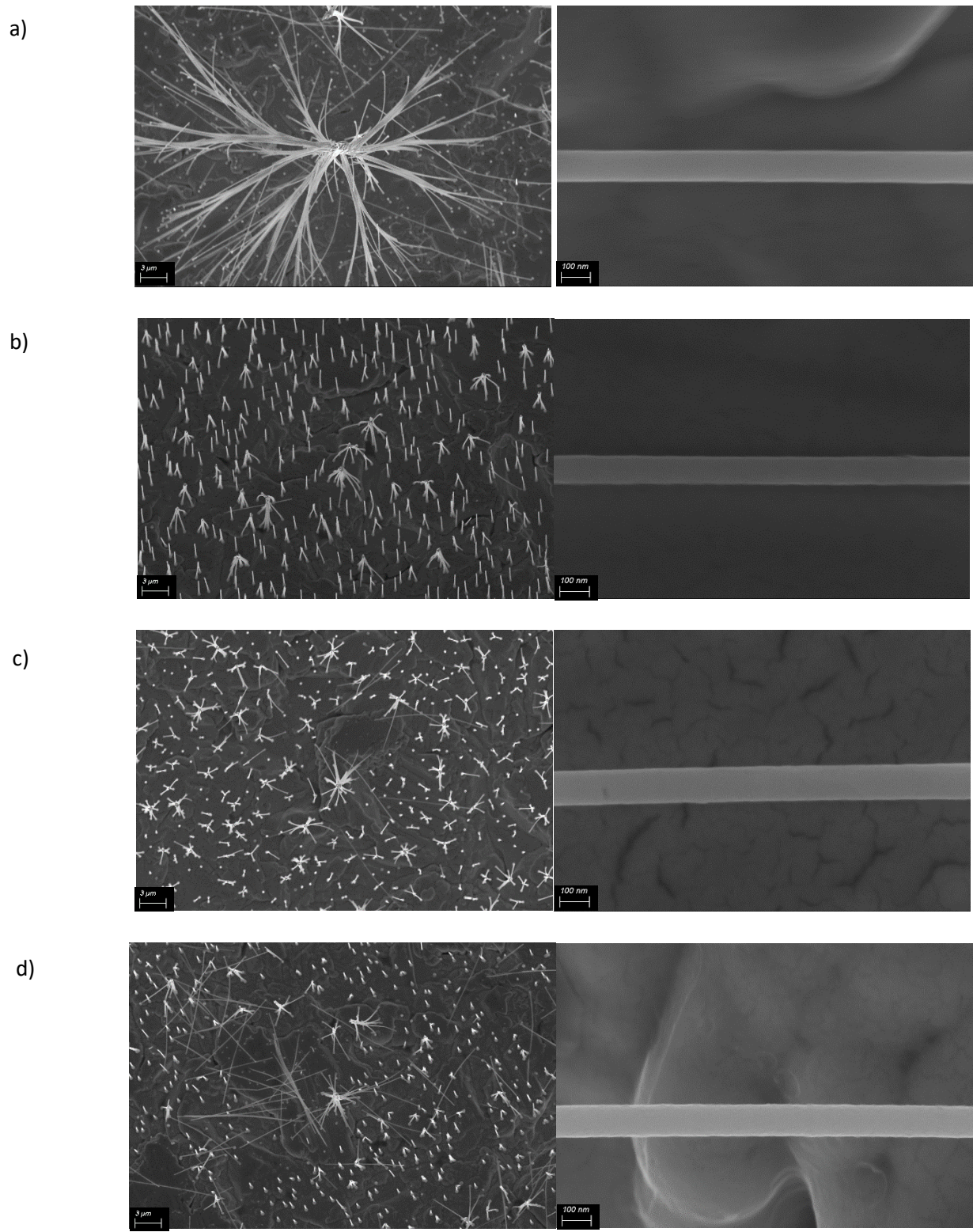


Figura 16. Imagini SEM ale nanofirelor de Ni crescute la potentiale de: (a) -700 mV, b) - 800 mV, c) -900 mV ,respectiv d) -1000 mV

Analiza structurală a probelor astfel obținute a fost realizată prin măsurări de difracție de raze X; datele DRX colectate pe aceste probe precum și pe o probă de control sunt prezentate în figura 17.

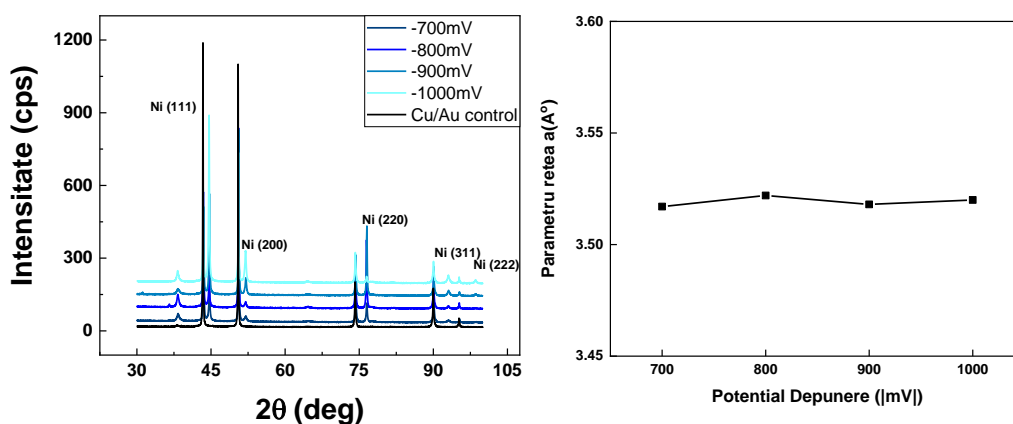


Figura 17. Difractograma de raze X înregistrate pe nanofire de Ni depuse la diferite potențiale și evoluția parametrului de rețea în funcție de potențialul de electrodepunere.

Modelele de difracție de raze X obținute pentru probele fabricate la diferite potențiale de electrodepunere, împreună cu proba martor, sunt prezentate în Figura 17. Analiza difractogramelor evidențiază în mod clar prezența structurii cristaline cubice cu fețe centrate (fcc) caracteristice nichelului, confirmând formarea unei faze metalice bine definite în toate condițiile de depunere investigate. Intensitatea și poziția maximelor de difracție sunt în acord cu datele standard din literatură pentru nichelul masiv, ceea ce atestă faptul că electrodepunerea în șablon nu induce modificări majore asupra structurii cristaline fundamentale.

Determinarea parametrului de rețea s-a realizat pe baza pozițiilor reflexiilor caracteristice, iar rezultatele arată că acesta rămâne practic neschimbat indiferent de potențialul aplicat în timpul electrodepunerii. Valoarea medie obținută, de 3,5195(5) Å, este cu mai puțin de 0,3% mai mică decât valoarea raportată pentru nichelul masiv bine cristalizat (3,5295 Å), conform fișei standard JCPDS 04-850. Această mică deviație poate fi atribuită unor efecte experimentale (de ex. tensiuni reziduale minore induse în timpul creșterii nanofirelor sau la interfața cu șablonul polimeric), dar ea nu este suficient de mare pentru a influența densitatea structurală a materialului.

Prin urmare, se poate concluziona că densitatea nichelului metalic ce alcătuiește nanofirele este practic independentă de potențialul de depunere și foarte apropiată de densitatea nichelului masiv. Această observație este extrem de importantă din punct de vedere aplicativ, întrucât arată că

parametrii de proces afectați de variația potențialului controlează în principal morfologia și dimensiunea nanofirelor, fără a compromite calitatea structurală a fazei metalice. Astfel, nanofirele de Ni obținute prezintă o structură cristalină stabilă, cu densitate comparabilă cu cea a materialului masiv, ceea ce reprezintă o premisă favorabilă pentru utilizarea lor în aplicații magnetice și electronice unde stabilitatea structurală și omogenitatea cristalină joacă un rol esențial.

Pentru a putea raporta magnetizarea la masa de material magnetic, cantitatea de Ni din probe ($1,48 \times 10^{-5}$ g) a fost estimată prin înmulțirea volumului de material magnetic cu densitatea teoretică a nichelului metalic ($8,9 \text{ g/cm}^3$), valoare justificată de observațiile anterioare referitoare la parametrii de rețea obținuți din măsurători XRD. Volumul materialului magnetic ($1,664 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$) a fost determinat considerând suprafața probei sub formă de disc ($0,07065 \text{ cm}^2$), densitatea de suprafață a nanofirelor (egală cu densitatea porilor, 10^8 cm^{-2}), lungimea medie a nanofirelor (egală cu grosimea membranei de policarbonat, $0,003 \text{ cm}$) și diametrul mediu al acestora (10^{-5} cm).

Din analiza curbelor prezentate în Figura 17 se pot formula câteva observații directe. În primul rând, se remarcă diferența de formă între buclele de histerezis obținute în cele două geometrii, aspect care va fi discutat detaliat în secțiunea următoare și care reflectă anizotropia magnetică indusă de geometria unidimensională a nanofirelor. În al doilea rând, trebuie menționată o diferență neașteptată între valorile magnetizării de saturație măsurate în cele două geometrii la temperaturi similare. Această discrepanță nu poate fi atribuită materialului în sine, ci este cel mai probabil rezultatul unor artefacte experimentale și al unor limitări asociate utilizării magnetometrului SQUID. Astfel de erori sistematice, deși cunoscute, sunt rareori discutate în literatura de specialitate, ceea ce subliniază importanța unei interpretări prudente a datelor experimentale și necesitatea unor măsurători complementare pentru confirmarea rezultatelor.

Diferențele observate între curbele de histerezis măsurate în configurația paralelă și cea perpendiculară reflectă în mod direct existența unei anizotropii magnetice marcate, specifică sistemelor unidimensionale. În cazul nanofirelor de Ni, anizotropia este determinată de două contribuții majore: anizotropia de formă (shape anisotropy), generată de raportul de aspect ridicat al firelor cilindrice, și anizotropia cristalină intrinsecă a fazei de Ni cu structură cubică cu fețe centrate (fcc). În geometria paralelă, câmpul magnetic aplicat coincide cu direcția axei lungi a nanofirelor, ceea ce favorizează alinierea momentelor magnetice și conduce la o magnetizare mai rapidă, cu o valoare a coercivității mai scăzută comparativ cu geometria perpendiculară. Aceasta

se explică prin faptul că direcția axei nanofirului reprezintă axa de ușoară magnetizare (easy axis), stabilită de energia demagnetizantă minimă corespunzătoare formei unidimensionale.

În schimb, în geometria perpendiculară, câmpul magnetic acționează transversal pe axa nanofirelor, direcție care este asociată cu energia demagnetizantă maximă. În acest caz, procesul de magnetizare presupune depășirea unei bariere energetice mai ridicate, ceea ce conduce la o valoare mai mare a câmpului coercitiv și la o saturație mai dificil de atins. Prin urmare, forma distinctă a buclelor de histerezis în cele două configurații constituie o dovadă experimentală a rolului dominant al anizotropiei de formă asupra proprietăților magnetice ale acestor structuri unidimensionale. Cert este că la 300 K în geometria perpendiculară, magnetizarea de saturație scade cu potențialul de depunere de la aproximativ 40 la 20 emu/g, valoarea raportată a Ni metalic la temperatura camerei fiind de 55,09 emu/g.

Importanța acestei anizotropii magnetice este deosebită din punct de vedere aplicativ. Controlul direcției și al intensității anizotropiei permite proiectarea de nanostructuri magnetice optimizate pentru aplicații precum dispozitive spintronice, memorii magnetorezistive, elemente de stocare de înaltă densitate sau senzori magnetici de precizie. În plus, posibilitatea de a regla raportul de aspect al nanofirelor în timpul procesului de sinteză oferă o metodă directă de ajustare a proprietăților lor magnetice, constituind astfel o platformă extrem de flexibilă pentru dezvoltarea de tehnologii emergente bazate pe nanomateriale magnetice.

În ceea ce privește curbele de histerezis dependente de geometrie, acestea trec de la o formă mai rotunjită în geometria paralelă la o formă aproape liniară urmată de o saturație progresivă, în geometria perpendiculară, cu parametri magnetici specifici în funcție atât de temperatură, cât și de condițiile de preparare. Acest comportament dependent de geometria generală este specific nanofirelor magnetice cilindrice pentru care mecanismul de inversare a magnetizării a fost raportat pe larg. [26], [27] Se remarcă în cazul probei obținute la cel mai mic potențial de depunere (în continuare ne vom referi întotdeauna la mărimea acesteia), curba de histerezis obținută la cea mai scăzută temperatură unde efectele magnetice dinamice sunt neglijabile, evidențiază o componentă magnetică suplimentară mai puțin intensă de câmp coercitiv superior care se suprapune peste componenta principală caracterizată printr-un câmp coercitiv ușor inferior. Acest efect ar trebui să fie legat de neomogenitatea structurală din această probă care va fi neglijată într-o primă aproximare, mai ales dacă componenta principală de histerezis va fi luată în considerare.

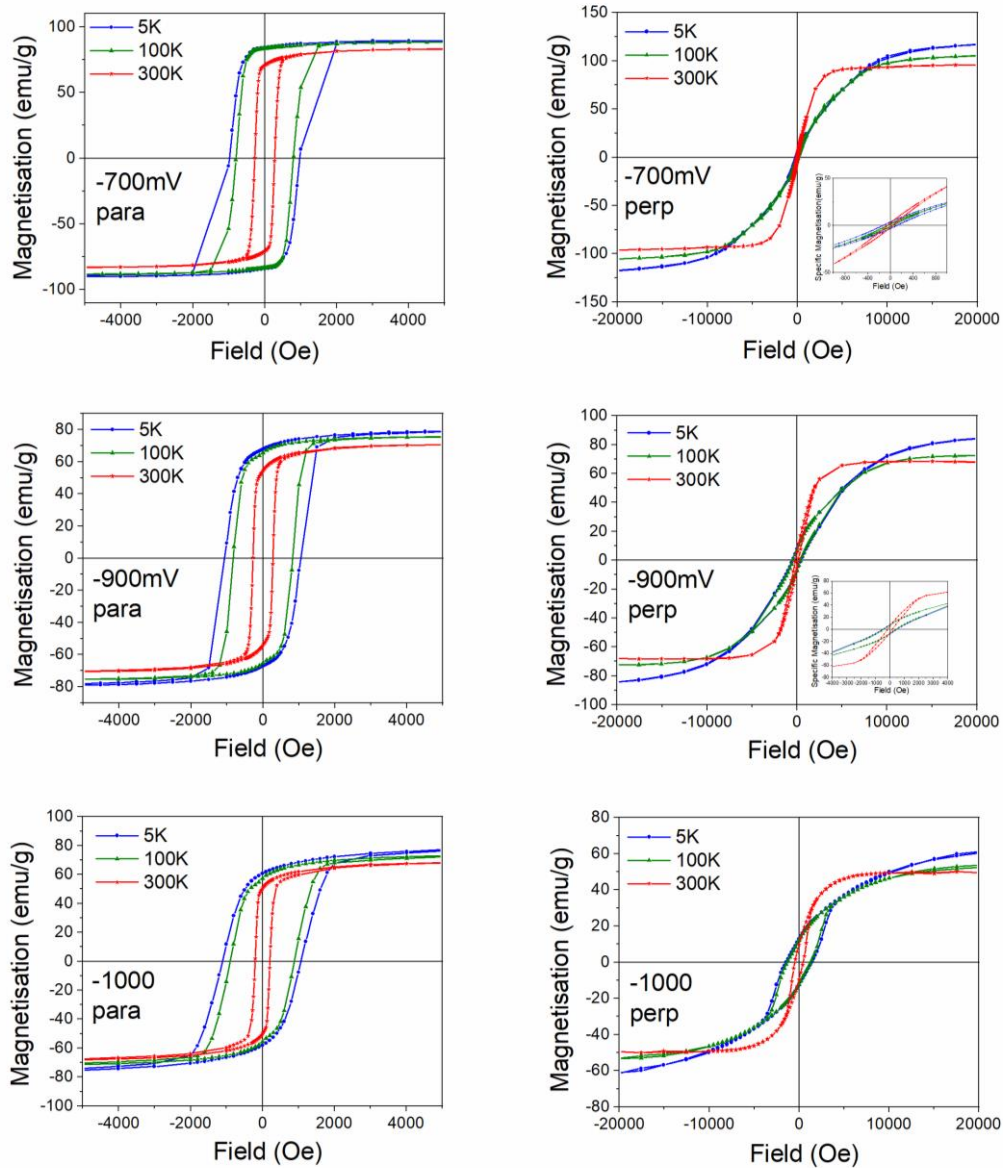


Figura 17. Curbele de histerzis magnetic măsurate la diferite temperaturi pentru nanofirele de Ni crescute la -700 mV, -800mV, -900 mV, -1000mV.

Mecanismul de inversare a magnetizarii depinde atât de mecanismul de inversare a magnetizarii nanofirelor individuale, cât și de interacțiunile dipolare dintre nanofire.

Textura magnetică a matricei de nanofire, redusă în cazul de față la textura magnetică medie a nanofirelor independente, poate fi mai ușor caracterizată prin raționamentul expus mai sus prin raportul $R=M_r/M_s$ obținut în cele două geometrii (perpendiculară și paralelă). Pentru orientările

unidirecționale ale spinurilor (textură completă) raportul R_{perp} în geometria perpendiculară ar trebui să fie 0, în timp ce în geometria paralelă, R_{para} ar trebui să fie 1. În cazul unei texturi mai mici, R_{perp} crește în timp ce R_{para} scade de la 1, ambele rapoarte luând valoarea de 0,5. în cazul momentelor magnetice orientate aleator (fără textură magnetică). În consecință, raportul $R_{\text{para}}/R_{\text{perp}}$ ia o valoare foarte mare (apropiindu-se de ∞) pentru o textură magnetică foarte mare și 1 pentru o textură fără magnetică. Conform figurii, cele mai sensibile rapoarte $R_{\text{para}}/R_{\text{perp}}$ la textură calculate la temperatură scăzută unde efectele dinamice magnetice sunt neglijate. Textura magnetică se reduce semnificativ pentru probele electrodepozitate la potențiale tot mai electronegative, atingând valori mult diminuate în cazul depunerii la -1000 mV.

Acest comportament evidențiază sensibilitatea pronunțată a texturii magnetice la condițiile de sinteză, în particular la potențialul de depunere aplicat în timpul creșterii nanofirelor. Controlul fin al acestui parametru experimental poate fi, prin urmare, o unealtă eficientă pentru reglarea orientării magnetice colective a nanofirelor și pentru optimizarea aplicațiilor lor în domenii precum stocarea magnetică de înaltă densitate și dispozitivele spintronice, unde textura magnetică ridicată este esențială pentru obținerea unor performanțe superioare.

O textură crescută pentru planul (220) trebuie menționată în probele obținute pentru potențiale de depunere mai mici de 900 mV și o scădere bruscă a acestei posibilități din cauza texturii crescute de-a lungul planurilor normale la (111).

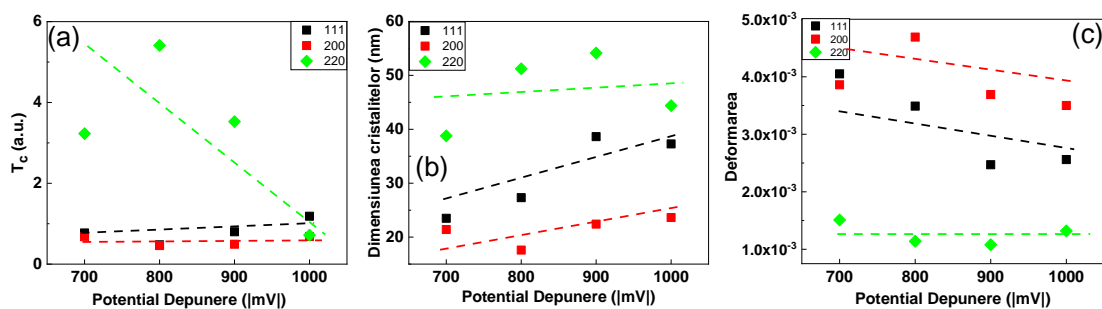


Figura 18. Coeficientul de texturare (a), dimensiunea cristalitelor (b) și deformarea (c) de-a lungul direcțiilor perpendiculare pe planurile de reflexie, așa cum este estimat pentru probele obținute la potențiale de depunere diferite.

Cea mai mare dimensiune a cristalitelor (între 40 și 54 nm) este de-a lungul direcției normale către planul (220) și cea mai mică dimensiune a cristalitelor (între 19 și 24 nm) este de-a lungul direcției

normale către planul (200). Se poate observa faptul că mărimea cristalitelor din Figura xx este în acord calitativ cu comportamentul texturii cristaline prezentate în Figura 18 și ambele susțin ideea formării de cristalite elipsoidale orientate perpendicular pe planul de reflexie (220) și cu un potențial de depunere. raport de aspect dependent. Se observă o deformare mai mare de-a lungul normalului la planul (200) și o deformare de patru ori mai mică de-a lungul normalului la planul (220). Cu toate acestea, putem afirma că nu este prezentă nicio variație semnificativă cu potențialul de depunere, ca indicație a unui rol destul de nesemnificativ asupra texturii magnetice care este foarte sensibilă la potențialul de depunere.

După cum era de așteptat, cristalitele elipsoidale cu raport de aspect mai ridicat obținute la potențiale de depunere mai electropozitive decât -900 mV, tind să se orienteze predominant paralel cu lungimea nanofirului. Chiar și în aceste condiții însă, există direcții cristalografice [111] care, fiind asociate cu axe de ușoară magnetizare, nu coincid cu axa cilindrică a nanofirului. Această nealiniere locală conduce la distribuția unghiulară a momentelor magnetice observată în regim de remanență sau la câmpuri magnetice externe reduse.

Pe măsură ce potențialul de depunere devine mai electronegativ, apropiindu-se de -1000 mV, raportul de aspect al cristalitelor scade, iar textura cristalină asociată tuturor direcțiilor investigate converge către unitate. Aceasta înseamnă că probele devin practic policristaline fără textură semnificativă.

O altă metodă de caracterizare a texturii magnetice a probelor este prin intermediul raportului R_c dintre câmpurile coercitive măsurate în geometria paralelă și cea perpendiculară. Odată cu diminuarea texturii magnetice, câmpul coercitiv în geometria perpendiculară crește, în timp ce cel din geometria paralelă scade. Astfel, valori foarte mari ale raportului R_c indică o textură magnetică ridicată, în timp ce valori care tind către 1 (în funcție și de modelul de inversare a magnetizării) caracterizează probe cu textură magnetică neglijabilă.

Evoluția câmpurilor coercitive în funcție de temperatură pentru toate probele analizate este prezentată în Figura 19 (a) pentru geometria paralelă și în Figura 19 (b) pentru geometria perpendiculară. Aceste rezultate confirmă tendința generală discutată anterior: potențialele de depunere mai electropozitive favorizează dezvoltarea unei texturi magnetice accentuate, în timp ce depunerea la potențiale mai electronegative conduce la reducerea semnificativă a acesteia, concomitent cu scăderea raportului R_c către valori apropiate de unitate.

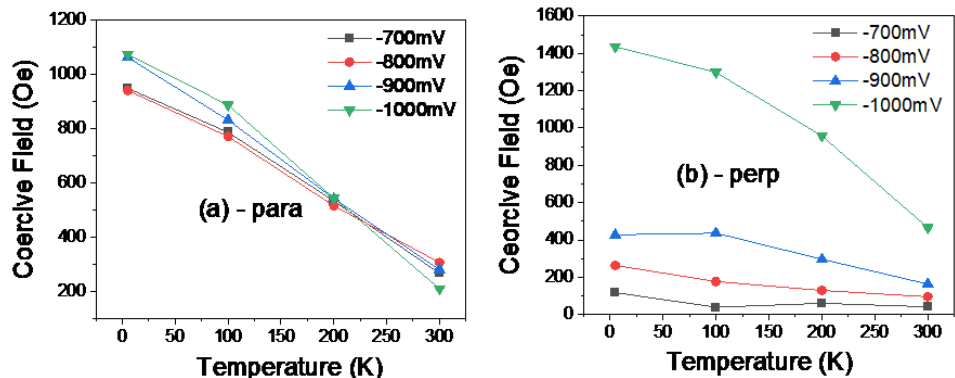


Figura 19. Câmpurile coercitive măsurate la diferite temperaturi pentru cele patru probe obținute la potențiale de electrodepunere cuprinse între -700 și -1000 mV

Electrodepunerea în membrane polimerice cu urme ionice a fost utilizată ca metodă de fabricare a nanofirelor de Ni deoarece membranele utilizate ca șabloane prezintă pori uniformi, cu un raport de aspect ridicat, ceea ce permite obținerea unor aranjamente de nanofire ordonate, având diametrul mediu de aproximativ 100 nm și lungimi de circa 30 μm . Acest grad ridicat de uniformitate dimensională reprezintă un avantaj major pentru studierea sistematică a influenței parametrilor de proces asupra proprietăților structurale și magnetice ale nanostructurilor obținute.

În funcție de potențialul aplicat în timpul electrodepunerii, comportamentul magnetic al nanofirelor obținute variază între două extreme. La un capăt, se manifestă configurații de tip random anisotropy, caracterizate printr-o textură magnetică neglijabilă și prin orientări magnetice dezordonate la scară microscopică. La celălalt capăt, se obțin configurații cooperative de tip *quasi*-unidimensional superspin, în care momentele magnetice tind să se alinieze coerent pe direcția axei nanofirului, rezultând o textură magnetică puternic accentuată. Această tranziție între regimurile de anizotropie aleatoare și configurațiile cooperative ilustrează sensibilitatea proprietăților magnetice la condițiile de sinteză și la microstructura materialului.

Rezultatele obținute sunt de o importanță deosebită pentru aplicații potențiale, întrucât aranjamentele ordonate de nanofire de Ni cu proprietăți magnetice controlabile se pretează la integrarea în dispozitive de procesare și stocare a informației bazate pe spin, precum memorii magnetorezistive de înaltă densitate și elemente funcționale pentru arhitecturi spintronice emergente. Controlul fin al proprietăților structurale și magnetice prin simpla ajustare a parametrilor de electrodepunere deschide perspective promițătoare pentru dezvoltarea unor tehnologii avansate, eficiente și scalabile.

II.2 Concluzii și Perspective

Teza de doctorat Dispozitive electronice pe bază de nanostructuri a avut ca obiectiv dezvoltarea de platforme pentru senzori și biosenzori prin utilizarea nanofirelor semiconductoare și metalice ca elemente funcționale de bază. Lucrarea se situează la interfața dintre știința fundamentală a semiconductorilor și ingineria aplicată a dispozitivelor electronice emergente, punând accent pe nanostructurile unidimensionale ca piloni ai noilor generații de senzori, memorii și elemente spintronice. Într-un context global caracterizat de criza semiconductorilor și de presiunea dezvoltării unor tehnologii sustenabile, cercetarea realizată validează potențialul nanofirelor de ZnO, CdTe și Ni în construcția de platforme electronice flexibile și performante.

În cadrul primei părți a tezei a fost consolidată baza teoretică și metodologică, fiind prezentate tehnicile de fabricare și caracterizare necesare. În partea de contribuții originale, au fost dezvoltate tranzistori cu efect de câmp (FET) pe bază de nanofiruri de ZnO. Măsurătorile electrice au demonstrat contacte aproape ohmice, cu o ușoară deviație de la simetrie, iar procesul de pasivare cu SiO₂ s-a dovedit eficient pentru uniformizarea curbelor I–V și reducerea defectelor de suprafață. Analizele dependente de temperatură au evidențiat trei regimuri distincte de conducție – intrinsec, de saturație și extrinsec – cu energii de activare modificate semnificativ prin pasivare. S-a constatat că pasivarea deplasează regimul extrinsec către temperaturi mai joase, reducând intensitatea sa, iar mobilitatea purtătorilor ($\sim 0,2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) a rămas comparabilă cu valorile raportate în literatură. În plus, lungimea canalului s-a dovedit un parametru critic, dispozitivele cu canale mai scurte prezentând un răspuns mai sensibil la pasivare și o mai mare dependență de efectele de suprafață. Rezultatele demonstrează că FET-urile pe bază de ZnO pasivate cu SiO₂ sunt candidați promițători pentru senzori de înaltă sensibilitate, memorii la scară nanometrică și circuite optoelectronice.

În cazul nanofirelor de CdTe, cercetarea a vizat dezvoltarea unor arhitecturi de tip metal–CdTe–metal, cu scopul de a eficientiza procesul de contactare și de a minimiza defectele generate la interfața electrod–nanofir. Experimentele realizate cu electrozi de Pt/Ti și contactarea directă a nanofirelor de CdTe au confirmat potențialul acestora ca elemente constructive pentru dispozitive electronice în domeniul optoelectronicii. În perspectivă, se propune fabricarea de nanofire

multisegment de tip Au(Pt)/CdTe/Au(Pt), care pot oferi o soluție robustă și scalabilă pentru aplicații în conversia fotovoltaică și senzori optoelectronici.

O contribuție importantă a fost adusă și prin studiul nanofirelor de Ni obținute prin electrodepunere în șabloane nanoporoase. S-a demonstrat că potențialul de depunere influențează decisiv comportamentul magnetic, determinând o tranziție între configurații de tip random anisotropy și configurații cooperative de tip quasi-unidimensional superspin. Acest comportament confirmă sensibilitatea texturii magnetice la condițiile de sinteză și relevanța microstructurii asupra mecanismelor de comutare. Rezultatele obținute deschid perspective pentru integrarea acestor nanofire în arhitecturi spintronice și în memorii magnetorezistive de înaltă densitate, unde controlul fin al proprietăților magnetice reprezintă o condiție esențială pentru performanță.

În ansamblu, teza demonstrează că nanostructurile unidimensionale nu sunt doar un subiect de cercetare fundamentală, ci reprezintă soluții reale la provocările actuale din electronică și senzorică. Corelarea atentă între proprietățile structurale, optice, electrice și magnetice, împreună cu controlul fin al parametrilor de sinteză, constituie baza pentru obținerea unor dispozitive electronice scalabile, eficiente energetic și versatile.

Prin caracterul său interdisciplinar, această cercetare consolidează legăturile dintre știința materialelor, fizica aplicată și ingineria electronică. Rezultatele obținute oferă o platformă solidă pentru explorarea și dezvoltarea viitoare a dispozitivelor electronice pe bază de nanostructuri, cu impact direct în domenii precum senzistica, optoelectronica, stocarea de date și spintronica.

Rezultatele obținute în cadrul acestei teze deschid mai multe direcții de cercetare și dezvoltare care pot contribui la avansul domeniului dispozitivelor electronice pe bază de nanostructuri. În primul rând, controlul fin al morfologiei și proprietăților funcționale ale nanofirelor prin adaptarea parametrilor de sinteză oferă posibilitatea extinderii studiului către nanostructuri multisegment sau heterostructuri hibride, care pot combina comportamente electrice, optice și magnetice într-un singur dispozitiv.

O altă direcție importantă este legată de integrarea nanofirelor în circuite electronice flexibile și transparente, ceea ce ar permite dezvoltarea de aplicații noi, în special în domeniul electronicii portabile, biomedicale și a senzorilor implantați. În paralel, testarea acestor dispozitive în medii

reale și variate (biologice, chimice, magnetice) va permite validarea funcționalității lor ca biosenzori sau platforme multi-senzoriale cu sensibilitate ridicată.

Dincolo de aplicațiile senzoriale, nanofirele studiate, datorită proprietăților lor controlabile, pot reprezenta soluții promițătoare pentru stocarea și procesarea informației prin integrarea în arhitecturi spintronice și memorii magnetorezistive. Corelarea între dimensiunile canalului, pasivare și mecanismele de transport deschide calea către dispozitive scalabile, cu stabilitate electrică și energetică sporită.

Nu în ultimul rând, dezvoltarea unor metode de fabricare mai eco-eficiente și scalabile rămâne un obiectiv major pentru a facilita tranziția de la cercetarea fundamentală la aplicațiile industriale. Implementarea unor strategii de sinteză cu consum redus de energie, utilizarea de materiale nepoluante și integrarea în procese compatibile cu tehnologiile existente de microelectronică vor fi pași esențiali pentru maturizarea acestor platforme tehnologice.

În concluzie, nanostructurile unidimensionale, prin versatilitatea lor și prin controlul avansat al proprietăților, se profilează ca elemente-cheie pentru dezvoltarea noii generații de dispozitive electronice, senzoriale și spintronice, cu impact major atât în cercetarea fundamentală, cât și în aplicațiile tehnologice emergente.

Bibliografie

- [1] E. Escobar-Linero, L. Muñoz-Saavedra, F. Luna-Perejón, J. L. Sevillano, and M. Domínguez-Morales, “Wearable Health Devices for Diagnosis Support: Evolution and Future Tendencies,” *Sensors*, vol. 23, no. 3, pp. 1–23, 2023, doi: 10.3390/s23031678.
- [2] R. Baron and H. Haick, “Mobile Diagnostic Clinics,” *ACS Sensors*, vol. 9, no. 6, pp. 2777–2792, 2024, doi: 10.1021/acssensors.4c00636.
- [3] H. Bauer, O. Burkacky, P. Kenevan, A. Mahindroo, and M. Patel, “How the semiconductor industry can emerge stronger after the COVID 19 crisis,” *McKinsey Co.*, no. June, 2020.
- [4] C. H. Wu, C. G. Ding, T. Der Jane, H. R. Lin, and C. Y. Wu, “Lessons from the global financial crisis for the semiconductor industry,” *Technol. Forecast. Soc. Change*, vol. 99, pp. 47–53, 2015, doi: 10.1016/j.techfore.2015.06.036.
- [5] N. Wu, W. Shi, W. Wang, and Y. Lei, “Well-Defined Nanostructures: Concept, Impact and Perspective,” *Small*, vol. 2412780, pp. 12–15, 2025, doi: 10.1002/sml.202412780.
- [6] D. Bhattasaly, “Photonic Quantum Computer (Optical Quantum Computer),” vol. 9, no. 5, pp. 438–442, 2021.
- [7] A. Serban, A. Evangelidis, M. Onea, V. Diculescu, I. Enculescu, and M. M. Barsan, “Electrospun conductive gold covered polycaprolactone fibers as electrochemical sensors for O₂ monitoring in cell culture media,” *Electrochem. commun.*, vol. 111, no. January, p. 106662, 2020, doi: 10.1016/j.elecom.2020.106662.
- [8] M. M. Barsan, C. G. Sanz, M. Onea, and V. C. Diculescu, “Immobilized antibodies on mercaptophenylboronic acid monolayers for dual-strategy detection of 20s proteasome,” *Sensors*, vol. 21, no. 8, pp. 1–17, 2021, doi: 10.3390/s21082702.
- [9] C. G. Sanz, M. Onea, A. Aldea, and M. M. Barsan, “Disposable superoxide dismutase biosensors based on gold covered polycaprolactone fibers for the detection of superoxide in cell culture media,” *Talanta*, vol. 241, no. November 2021, p. 123255, 2022, doi: 10.1016/j.talanta.2022.123255.

- [10] C. G. Sanz, D. N. Crisan, R. J. B. Leote, M. Onea, and M. M. Barsan, "Bioconjugates of mercaptocarboxylic acids functionalized AuNP and superoxide dismutase for superoxide electrochemical monitoring," *Microchim. Acta*, vol. 189, no. 7, 2022, doi: 10.1007/s00604-022-05352-z.
- [11] C. G. Sanz, A. Aldea, D. Oprea, M. Onea, A. T. Enache, and M. M. Barsan, "Novel cells integrated biosensor based on superoxide dismutase on electrospun fiber scaffolds for the electrochemical screening of cellular stress," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 220, no. October 2022, p. 114858, 2023, doi: 10.1016/j.bios.2022.114858.
- [12] M. M. Barsan, A. Serban, M. Onea, M. Wysocka, A. Lesner, and V. C. Diculescu, "Synthetic peptide array on gold for the electrochemical assessment of the 20S proteasome activity and effect of inhibitory compounds," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 610, p. 155620, 2023, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.155620.
- [13] D. K. Sharma, S. Shukla, K. K. Sharma, and V. Kumar, "A review on ZnO: Fundamental properties and applications," *Mater. Today Proc.*, vol. 49, pp. 3028–3035, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.10.238.
- [14] J. Cui, "Zinc oxide nanowires," *Mater. Charact.*, vol. 64, pp. 43–52, 2012, doi: 10.1016/j.matchar.2011.11.017.
- [15] A. M. Mansour, A. B. Abou Hammad, A. M. Bakr, and A. M. El Nahrawy, "Silica Zinc Titanate Wide Bandgap Semiconductor Nanocrystallites: Synthesis and Characterization," *Silicon*, vol. 14, no. 17, pp. 11715–11729, 2022, doi: 10.1007/s12633-022-01886-2.
- [16] R. Yogamalar, R. Srinivasan, A. Vinu, K. Ariga, and A. C. Bose, "X-ray peak broadening analysis in ZnO nanoparticles," *Solid State Commun.*, vol. 149, no. 43–44, pp. 1919–1923, 2009, doi: 10.1016/j.ssc.2009.07.043.
- [17] U. N. Roy, G. S. Camarda, Y. Cui, and R. B. James, "Advances in CdZnTeSe for Radiation Detector Applications," *Radiation*, vol. 1, no. 2, pp. 123–130, 2021, doi: 10.3390/radiation1020011.
- [18] S. Supriya, S. Das, A. Parida, and R. Naik, "Cu-doped CdTe nanoparticles synthesized by colloidal approach for optoelectronic and photodetector application," *Mater. Res. Bull.*,

- vol. 189, p. 113486, Sep. 2025, doi: 10.1016/J.MATERRESBULL.2025.113486.
- [19] H. Hanif, I. Khan, S. Shafie, and W. A. Khan, "Heat transfer in cadmium telluride-water nanofluid over a vertical cone under the effects of magnetic field inside porous medium," *Processes*, vol. 8, no. 1, 2020, doi: 10.3390/pr8010007.
- [20] X. Zhou *et al.*, *Nickel-based nanomaterials: a comprehensive analysis of risk assessment, toxicity mechanisms, and future strategies for health risk prevention*, vol. 23, no. 1. BioMed Central, 2025.
- [21] E. Matei, I. Enculescu, M. E. Toimil-Molares, A. Leca, C. Ghica, and V. Kuncser, "Magnetic configurations of Ni-Cu alloy nanowires obtained by the template method," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 15, no. 8, 2013, doi: 10.1007/s11051-013-1863-3.
- [22] A. Costas *et al.*, "Magnetism and magnetoresistance of single Ni-Cu alloy nanowires," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 1, pp. 2345–2355, 2018, doi: 10.3762/bjnano.9.219.
- [23] P. Ai, X. Mai, B. Xue, and L. Xie, "Core-shell nickel@copper nanowires associated with multilayered gradient architecture design towards excellent absorption-dominant electromagnetic interference shielding," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 230, pp. 21–31, Sep. 2025, doi: 10.1016/J.JMST.2024.12.055.
- [24] A. Fernández-Pacheco *et al.*, "Three dimensional magnetic nanowires grown by focused electron-beam induced deposition," *Sci. Rep.*, vol. 3, pp. 3–7, 2013, doi: 10.1038/srep01492.
- [25] M. Serhan *et al.*, "Total iron measurement in human serum with a smartphone," *AICHe Annu. Meet. Conf. Proc.*, vol. 2019-Novem, 2019, doi: 10.1039/x0xx00000x.
- [26] D. J. Sellmyer, M. Zheng, and R. Skomski, "Magnetism of FE, CO and NI nanowires in self-assembled arrays," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 13, no. 25, 2001, doi: 10.1088/0953-8984/13/25/201.
- [27] A. Kuncser and V. Kuncser, "Magnetization reversal via a Stoner–Wohlfarth model with bi-dimensional angular distribution of easy axis," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 395, pp. 34–40, Dec. 2015, doi: 10.1016/J.JMMM.2015.07.035.