

REZUMATUL TEZEI DE ABILITARE

„Arhitecturi complexe de nanostructuri multi-funcționale. De la nanofabricare
către dispozitive de ultimă generație”

realizată de

Conf. Univ. Dr. Ing. Vlad-Andrei ANTOHE

în vederea obținerii gradului științific de „**Abilitare în Fizică**”

Teza de Abilitare, intitulată: „Arhitecturi complexe de nanostructuri multi-funcționale. De la nanofabricare către dispozitive de ultimă generație”, descrie în detaliu evoluția carierei autorului de la terminarea facultății în 2003. Lucrarea este structurată în șase capitole și o anexă.

Teza debutează în **Capitolul 1** cu biografia generală a autorului, pornind de la anii de liceu și continuând către perioada post-doctorală. Sunt astfel descrise activitățile academice întreprinse de autor (atât didactice, cât și de cercetare), cu focalizare pe trei perioade principale, pre-doctorală (2003-2006), doctorală (2006-2012) și post-doctorală (2012-prezent). În fiecare caz, activitățile didactice și de cercetare sunt distinct prezentate și susținute prin publicații relevante. Capitolul introductiv se încheie prin evidențierea realizărilor științifice importante ale autorului, urmată de o prezentare generală a tezei.

Marea provocare a nanotehnologiilor momentului nu mai este neapărat legată de producerea diferitelor tipuri de nanostructuri, cât este mai degrabă legată de controlul adecvat al aspectului acestora și de posibilitatea de a le localiza spațial într-o manieră reproductibilă, înainte de a le utiliza ca elemente funcționale în cadrul unor dispozitive, profitând în mod adecvat de dimensiunile lor mici ca și de unele proprietăți unice manifestate la scară nanometrică. În acest context, **Capitolul 2** prezintă rezultate remarcabile de cercetare științifică cu privire la fabricarea unor mulțimi localizate de nanostructuri cvasi-unidimensionale (1D), de ex. nanofire (NWs) sau nanotuburi (NTs), obținute prin combinarea tehnicilor avansate de litografie (de tip „top-down”), cum ar fi fotolitografia, litografia cu fascicol de electroni (EBL) sau chiar nanolitografia realizată cu un microscop de forță atomică (AFM), cu metodele (de tip „bottom-up”) ce implică o sinteză electrochimică în șabloane nanoporoase suportare de oxid de aluminiu anodic (AAO). Astfel de arhitecturi nanostructurate complexe pot fi utilizate ulterior în cadrul numeroaselor dispozitive pentru a atinge noi nivele de miniaturizare și performanță. Strategiile de nanofabricare astfel dezvoltate evidențiază **patru generații** de mulțimi ordonate de nanostructuri cvasi-1D în funcție de gradul de localizare spațială al acestora, prezentate ulterior în acest capitol. Apoi sunt selectate și discutate mai pe larg câteva potențiale aplicații ale unor nano-arhitecturi aparținând generațiilor 1 și 3. Probele din **Generația 1** constau în mulțimi dense de NTs feromagnetice de Nichel (*Ni*) dispuse vertical în raport cu substratul solid de siliciu (*Si*) metalizat cu aur (*Au*). Metoda de preparare a permis ulterior formarea de filme ultra-subțiri antiferomagnetice de oxid de nichel (*NiO*), pentru a da naștere în final unor „păduri” dense de heterostructuri tubulare hibride de tip feromagnetic/antiferomagnetic, care prezintă anizotropie unidirecțională. S-a demonstrat astfel posibilitatea de a modifica comportamentul magnetic al mulțimii de nanostructuri hibride (și în special, a câmpului dipolar de interacție dintre acestea), prin ajustarea grosimii inițiale a peretelui tubular de *Ni* sau a stratului antiferomagnetic de *NiO*. Protocolul de preparare implementat asigură o compatibilitate excelentă cu procesele de micro- și nanofabricație din industria *Si*, putând suporta cu ușurință optimizări ulterioare, deschizând practic drumul către integrabilitatea pe scară largă și fabricarea unei noi generații de dispozitive magnetice ce se bazează pe matrici dense de nanostructuri cvasi-1D orientate perpendicular în raport cu substratul, cu proprietăți magnetice controlabile. Pentru probele din **Generația 3**, procesele de tip „bottom-up” au fost combinate cu tehnici de nanolitografie bazate pe AFM și EBL, pentru a permite ulterior măsurători electrice ale unor NWs izolate sau grupuri individuale de NWs multistratificate (segmentate), cu potențial aplicativ în domeniul spintronicii (de ex. „valvă-de-spin” sau nano-oscilatori bazați pe „limbă-de-spin”) și al dispozitivelor de emisie în microunde.

Capitolul 3 se axează exclusiv pe activitatea de cercetare realizată pe durata programului doctoral al autorului. În particular, au fost utilizate arhitecturi din **Generația 2** constând în mulțimi localizate de nanofire (NWs), obținute prin combinarea cu succes a tehnicilor de fotolitografie cu procedeele electrochimice asistate de șabloane nanoporoase de AAO. În acest fel, microelectrozi interdigitali decorați cu NWs metalice vertical-aliniat au fost funcționalizate cu filme subțiri de Polianilina (PANi), pentru a obține practic un senzor capacitiv utilizat la măsurarea *pH*-ului. S-a demonstrat astfel că prezența NWs dispuse perpendicular pe suprafața activă a dispozitivului de detecție, este suficientă pentru a crește sensibilitatea acestuia cu până la două ordine de mărime, prin comparație cu senzorii convenționali. Mecanismul de detecție intrinsec a fost apoi investigat în detaliu, prin modelarea avansată a circuitului echivalent de curent alternativ al senzorului de *pH* construit. De remarcat, după cum s-a demonstrat în continuare, dispozitivul de măsurare a *pH*-ului poate fi utilizat în aplicații de monitorizare la distanță („wireless”), în timp ce elementul activ al acestuia bazat pe NWs poate fi utilizat și în aplicații de bio-senzoristică, prin alegerea adecvată a stratului funcțional.

În **Capitolul 4** este prezentată o metodă relativ nouă de preparare asistată de șablon a unor rețele dense de nanostructuri cvasi-1D interconectate. Practic, principala diferență față de tehnologiile bazate pe șabloane nanoporoase, discutate în capitolele precedente, constă în utilizarea unui șablon din policarbonat (PC) special conceput, având canale intrinseci cilindrice încrucișate realizate prin iradiere secvențială cu ioni grei sub diferite unghiuri de incidență și corodare ulterioară a urmelor lăsate de aceștia la trecerea prin filmul de PC. După cum s-a prezentat pe larg în acest capitol, metodele de nanofabricație dezvoltate permit fabricarea unor rețele interconectate de nanofire (NW) sau nanotuburi (NT), realizate din metale, polimeri, dar și hibride de tip miez/coaja, de ex. metal/oxid de metal sau metal/organic, chiar și cu modulație radială a compoziției lor. Astfel de nanostructuri alungite ramificate ierarhic pot fi utilizate în numeroase aplicații unde este nevoie de suprafețe active foarte mari, de conductivități electrice ridicate, de canale eficiente de transport ionic/electronic și, eventual, de o stabilitate mecanică superioară. În acest sens, câteva aplicații sunt selectate spre a fi discutate pe larg. Pentru început, sunt prezentate experimente de preparare a unor rețele interconectate de dimensiuni centimetrice bazate pe nanofire (NWs) și nanotuburi (NTs) de Polipirol (PPy), utilizate la detecția chemi-rezistivă de înaltă-performanță a amoniacului (NH_3) gazos. În acest scenariu, nano-arhitecturile fabricate prezintă mai multe avantaje, cum ar fi un raport suprafață-la-volum foarte mare dat de suprafața activă exterioară a NWs și/sau interioară a NTs, și un transport îmbunătățit al purtătorilor de sarcină, acestea fiind aspecte importante de luat în considerare la construcția senzorilor de gaz cu sensibilitate ridicată și răspuns rapid. În al doilea rând, s-au efectuat progrese în domeniul generării și stocării energiei prin fabricarea unor rețele interconectate de NWs de Nichel : Staniu ($Ni:Sn$), sau hibride de tip miez/coaja de Nichel/Oxid de Nichel (Ni/NiO) sau Platina/Polianilina ($Pt/PANi$), utilizate ca electrozi activi multi-funcționali în cadrul micro-bateriilor și micro-supercapacitorilor. În acest context, s-au demonstrat performanțe îmbunătățite ale dispozitivelor în ceea ce privește capacitatea pe unitatea de suprafață, stabilitatea la încărcare/descărcare, și puterea. Performanțele electrochimice îmbunătățite au fost atribuite arhitecturii particulare a acestor nano-electrozi, deoarece miezul metalic al nanostructurilor interconectate asigură stabilitate mecanică, susține modificările de volum din timpul ciclării, și garantează o colectare eficientă a sarcinii în timpul activității *RedOx* din învelișul activ al NWs de tip miez/coaja. Astfel de configurații pot permite creșterea capacității cu câteva ordine de mărime, menținând în același timp caracteristicile nano-electrozilor pentru difuzia rapidă a ionilor și colectarea sarcinii. Integrarea unor astfel de nanoarhitecturi complexe cu tehnicile de micro-fabricare ar putea duce la dezvoltarea următoarei generații de micro-baterii sau micro-supercapacitori de mare putere.

Capitolul 5 este despre prepararea și caracterizarea nanomaterialelor bazate pe compuși calcogeni $A^{II}-B^{VI}$. Deși expertiza autorului în acest domeniu de cercetare este mai largă, informațiile incluse în acest capitol sunt limitate la materiale mai ecologice și mai puțin toxice pe bază de zinc (Zn), cum ar fi oxidul de zinc (ZnO), Selenura de Zinc ($ZnSe$) și Telurura de Zinc ($ZnTe$). În primul rând, a fost descrisă o metodă simplă de electrodepunere (ECD), care permite sinteza la temperaturi joase a unor matrici dense de nanocoloane (NCs) de ZnO având secțiune hexagonală. Metoda a fost aplicată

în condiții atent-optimizate atât pe suport ne-transparent (*Si* metalizat cu *Au*), cât și transparent (sticlă optică pulverizată cu AZO). În ambele cazuri, au fost obținute NCs hexagonale de *ZnO* orientate de-a lungul axei *c*, cu un factor-de-aspect ridicat, și manifestând proprietăți morfologice, structurale și piezoelectrice excepționale. Tehnica bazată pe un proces electrochimic ce nu utilizează șabloane nanoporoase, prezintă costuri reduse și poate fi utilizată cu succes în aplicații unde sunt necesare nanostructuri de *ZnO* bine localizate, ordonate și cu factor-de-aspect ridicat, cum ar fi celulele solare, tranzistoarele cu efect de câmp pentru ecrane de dimensiuni mari, sau în cele din urmă, nanogeneratoarele piezoelectrice. În al doilea rând, o tehnică standard de pulverizare în plasmă RF asistată de magnetron a fost folosită în condiții specifice pentru a depune filme subțiri de *ZnSe* sau *ZnTe* pe substraturi de sticlă optică. În acest caz, studiile s-au concentrat pe investigarea impactului parametrilor plasmă RF asupra proprietăților morfologice, structurale, optice și electrice, manifestate de către filmele subțiri preparate. Rezultatele obținute în urma investigațiilor, au evidențiat că în condiții de pulverizare date, se pot obține pelicule subțiri de *ZnSe* și *ZnTe* cu proprietăți excepționale, potrivite pentru a fi utilizate ca materiale ecologice, acționând ca strat „fereastră”, sau respectiv „absorbant” pentru celule solare, în principal pentru a reduce cantitatea de Cadmiu (*Cd*) folosit încă pe scară largă la a doua generație de celule solare.

Capitolul 6 încheie această teză cu o trecere în revistă a realizărilor semnificative din cariera autorului, de la ultima promovare ce a avut loc în 2016, când autorul a obținut prin concurs o poziție de **Conferențiar Universitar** la Facultatea de Fizică a *Universității din București* (UB), România, și totodată titlul onorific de **Colaborator Științific** al *Universității catolice din Louvain* (UCLouvain), Louvain-la-Neuve, Belgia. În final, implicările academice curente ale autorului sunt descrise, finalizând cu planurile de viitor ale autorului în ce privește atât partea didactică, cât și cea de cercetare.

Teza de Abilitare este de asemenea completată de **Anexa A** care include listele actualizate ale publicațiilor autorului și ale tuturor evenimentelor de comunicare științifică la care acesta a participat, precum și de o **Bibliografie** consistentă la finalul manuscrisului.