

Invenția se referă la tehnologia de producere a materialelor nanostructurate, în special la procedee de obținere a nanostructurilor magnetice, care pot fi folosite în microelectronică, spintronică sau păstrarea informației.

Rețele din nanostructuri feromagnetice, precum fire, tuburi și inele, prezintă un potențial evident pentru păstrarea informației cu densitate înaltă, microelectronică, spintronică și dispozitive cu microunde (M. Luc Piraux. *Magnetic Nanowires*, Appl. Sci., 2020, 10(5), 1832; Hanan Mohammed, Julian A. Moreno and Jürgen Kosel. *Advanced Fabrication and Characterization of Magnetic Nanowires*. Magnetism and Magnetic Materials, IntechOpen, 2018, Chapter 2, p. 7-35). Proprietățile structurilor unidimensionale sunt puternic influențate de anizotropia formei și pot fi ajustate prin schimbarea parametrilor geometrici (Yuen Tung Chong, Detlef Gorlitz, Stephan Martens, Man Yan Eric Yau, Sebastian Allende, Julien Bachmann, Kornelius Nielsch. *Multilayered Core/Shell Nanowires Displaying Two Distinct Magnetic Switching Events*, Adv. Mater., 2010, v. 22, p. 2435–2439, <https://doi.org/10.1002/adma.200904321>). Rețelele tubulare sau miez-înveliș oferă avantaje în comparație cu nanofirele (Mariana P. Proenca, Celia T. Sousa, Joao Ventura, Joao P. Araujo. *Cylindrical magnetic nanotubes: Synthesis, magnetism and applications*, *Magnetic Nano- and Microwires*, 2020, Chapter 6, Elsevier Ltd., p. 135-184, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102832-2.00006-2>), datorită posibilităților de a schimba grosimea pereților, în plus la dirijarea cu lungimea și diametrul lor (Michal Stano, Olivier Fruchart. *Magnetic nanowires and nanotubes*. Handbook of magnetic materials, 2018, v. 27, Elsevier B.V. North Holland, Chapter 3, p. 155-267, <https://doi.org/10.1016/bs.hmm.2018.08.002>).

Producerea rețelilor din nanofire și nanotuburi prin depunerea electrochimică în șabloane-nanomatrice este una dintre cele mai ieftine, simple și eficiente metode tehnologice, care permite dirijarea cu morfologia și parametrii lor geometrici, astfel asigurând obținerea proprietăților magnetice, termoelectrice și de magneto-transport dorite (M. Luc Piraux. *Magnetic Nanowires*, Appl. Sci., 2020, 10(5), 1832).

Este cunoscut procedeul de obținere a rețelilor de nanotuburi feroelectrice (Ni) prin depunerea electrochimică a nanotuburilor de Ni în interiorul șabloanelor-matrice de oxid de aluminiu, cu depunerea prealabilă prin pulverizare a unui strat subțire din Au pentru a face pereții șabloanelor-matrice de oxid de aluminiu conductibile [1].

Neajunsul acestui procedeu constă, în primul rând, în complexitatea procesului de depunere a metalului magnetic prin utilizarea a doi pași tehnologici (depunerea stratului subțire de Au în primul pas și electrodepunerea metalului magnetic în al doilea pas tehnologic) și, în al doilea rând, - în faptul că șabloanele-matrice de oxid de aluminiu permit orientarea nanotuburilor magnetice produse doar într-o singură direcție, perpendiculară la plachetă, deoarece porii în șablonul de oxid de aluminiu cresc doar în această direcție. Prin urmare proprietățile magnetice ale rețelilor de nanotuburi pot fi scanate prin schimbarea direcției câmpului magnetic doar în planul perpendicular la suprafața plachetei, deoarece proprietățile magnetice sunt izotrope în planul plachetei.

Problema pe care o rezolvă invenția propusă constă în obținerea rețelilor de nanotuburi magnetice orientate atât în direcția perpendiculară la suprafața plachetei, cât și în direcția paralelă la suprafața plachetei, totodată depunerea electrochimică fiind efectuată într-un singur pas tehnologic.

Procedeul, conform invenției, constă în fabricarea nanomatricei anorganice cu un strat de nanofire de GaAs prin metoda anodizării în soluție electrochimică de 1M HNO<sub>3</sub> a unei plachete de GaAs cu orientarea cristalografică (111)B sau (001), după care pe suprafața nanomatricei cu nanofire obținute prin metoda galvanostatică în soluție electrochimică de 0,01 mol/L de FeSO<sub>4</sub>, 0,03 mol/L de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și 0,3 mol/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cu pH de 5,1 timp de 15...20 s se depune un strat magnetic de Fe, formând în jurul nanofirelor nanotuburi cu proprietăți magnetice anizotrope.

Pe placheta de GaAs cu orientarea cristalografică (111)B se obțin nanofire orientate perpendicular plachetei, iar pe placheta de GaAs cu orientarea cristalografică (001) se obțin nanofire orientate paralel plachetei.

Rezultatul tehnic al invenției constă în obținerea rețelilor de nanotuburi cu proprietăți magnetice cu axa îndreptată atât în direcția perpendiculară la suprafața plachetei, în cazul utilizării GaAs cu orientarea (111)B, cât și în direcția paralelă la suprafața plachetei, în cazul utilizării GaAs cu orientarea (001), totodată depunerea electrochimică a metalului magnetic are loc într-un singur pas tehnologic, deoarece șablonul (nanomatricea) semiconductoare de GaAs este conductibilă și nu necesită depunerea prealabilă a unui strat subțire conductibil de Au.

Avantajele procedurii propusă față de alte procedee existente constau în obținerea rețelilor de nanotuburi magnetice cu proprietăți magnetice anizotrope atât în planul perpendicular la suprafața plachetei, în cazul utilizării GaAs cu orientarea (111)B, cât și în planul plachetei, în cazul utilizării GaAs cu orientarea (001), precum și în simplitatea procesului tehnologic de depunere electrochimică a metalului magnetic, care constă dintr-un singur pas tehnologic.

Invenția se explică și prin desenele explicative din fig. 1-4, care reprezintă:

- fig. 1, (a) imaginea de sus luată la microscopul electronic de scanare (SEM) pe un masiv de nanotuburi de Fe, depuse pe nanofire de GaAs, produse prin decapare electrochimică a unei plachete de GaAs cu orientarea (111)B; (b) imaginea SEM luată de sus pe un masiv de nanotuburi de Fe, depuse pe nanofire de GaAs, produse prin decapare electrochimică a unei plachete de GaAs cu orientarea (001);
- fig. 2, imagini SEM a unui nanofir de GaAs acoperit cu nanoparticule de Fe după depunere electrochimică timp de 15 s (a) și 20 s (b);
- fig. 3, curbele de histerezis măsurate în configurația câmpului magnetic orientat în planul plachetei (1) și în direcția perpendiculară pe planul plachetei (2) pentru masivul de nanotuburi de Fe preparate pe placheta de GaAs cu orientarea (111)B;

- fig. 4, curbele de histerezis măsurate în configurația câmpului magnetic orientat în planul plachetei (1) și în direcția perpendiculară pe planul plachetei (2) pentru masivul de nanotuburi de Fe preparate pe placheta de GaAs cu orientarea (001).

#### Exemple de realizare a invenției

##### Exemplul 1

O plachetă de n-GaAs dopată cu Si cu orientarea (111)B și concentrația electronilor de  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  a fost tăiată în eșantioane cu suprafața de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ . Înainte de decaparea electrochimică, eșantioanele au fost degresate în acetona timp de 15 min, spălate în apă distilată, uscate și scufundate într-o soluție de HCl:H<sub>2</sub>O cu raportul de 1:3, timp de 2 min pentru înlăturarea stratului de oxid nativ de pe suprafața probei. Decaparea electrochimică ulterioară a fost efectuată într-o soluție electrochimică de 1M HNO<sub>3</sub> cu aplicarea unui potențial anodic de 4 V. Pentru anodizare a fost utilizată o celulă cu configurația cu trei electrozi: o plasă de Pt cu suprafața de 6 cm<sup>2</sup> acționează ca contra-electrod, un electrod de referință de Ag/AgCl saturat și proba de GaAs ce servește ca electrod de lucru. Anodizarea timp de 10 min a avut ca rezultat formarea unui strat de nanofire de GaAs cu adâncimea de cca 30 μm, cu orientarea predominantă a nanofirelor în direcția perpendiculară pe suprafața plachetei de GaAs, după cum se vede din fig. 1(a). Imaginea a fost luată cu un microscop electronic de scanare TESCAN Vega TS 5130 MM.

Pe matricea-șablon de nanofire de GaAs produsă prin anodizare a fost depus un strat de Fe prin depunere galvanostatică la un curent de 2 mA/cm<sup>2</sup> într-o celulă cu trei electrozi, în care matricea de GaAs servea ca electrod de lucru, ca electrod de referință servea Ag/AgCl saturat, iar contra-electrodul era format dintr-un fir de Pt. Depunerea electrochimică a fost controlată cu un dispozitiv VSP - 128 conectat la un calculator. Probele au fost ținute în NH<sub>3</sub> timp de 10 s și în apă timp de 10 s, înainte de depunerea electrochimică, care a fost efectuată timp de 15...20 s. Soluția electrochimică pentru depunere era proaspăt preparată din 0,01 mol/L de sulfat de fier (FeSO<sub>4</sub>), 0,03 mol/L de sulfat de amoniu ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) și 0,3 mol/L de sulfat de sodiu (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) cu pH de 5,1.

În rezultatul depunerii electrochimice, nanofirele de GaAs au fost acoperite cu un strat de nanoparticule de Fe, după cum este ilustrat în imaginile SEM din fig. 2(a) și 2(b) pentru durata depunerii de 15 s și 20 s, respectiv. Creșterea stratului de fier pe nanofirele de GaAs cu creșterea duratei depunerii este demonstrată și de analiza chimică (EDX) prezentată în Tabelul 1.

Tabelul 1

Durata depunerii electrochimice a Fe, s	Elementul identificat	Numărul atomic	Linia	Procente atomare, %	Procente de masă, %
15	Fe	26	K	6,81	8,63
	Ga	31	L	46,21	46,95
	As	33	L	46,98	44,42
TOTAL				100,0	100,0
20	Fe	26	K	9,82	12,11
	Ga	31	L	45,43	45,13
	As	33	L	44,75	42,76
TOTAL				100,0	100,0

Astfel, în rezultatul acestor pași tehnologici a fost obținută o rețea de nanotuburi de Fe, depuse pe matricea de nanofire de GaAs cu orientarea preponderentă perpendiculară pe suprafața plachetei de GaAs.

Caracterizarea acestei rețele de nanotuburi de Fe prin măsurarea curbelor de magnetizare prin metoda magnetometrului cu proba vibrantă (VSM), utilizând un instrument Quantum Design VersaLab™, a arătat o anizotropie clară a proprietăților magnetice în planul perpendicular la suprafața plachetei (fig. 3). Analiza curbelor 1 și 2 arată că toate proprietățile magnetice ale rețelei de nanotuburi (magnetizarea de saturație, magnetizarea remanentă și câmpul coercitiv) au valori mai mari atunci când câmpul magnetic are direcția paralelă cu placheta (adică este îndreptat perpendicular pe axa nanotuburilor de Fe), în comparație cu cazul când câmpul magnetic are direcția perpendiculară pe plachetă (adică este îndreptat în direcția axei nanotuburilor de Fe).

##### Exemplul 2

O plachetă de n-GaAs dopată cu Si cu orientarea (001) și concentrația electronilor de  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  a fost supusă aceleiași proceduri tehnologice ca și în exemplul 1.

În rezultatul procedurilor tehnologice, descrise mai sus, a fost obținută o rețea de nanofire de GaAs cu orientarea preponderentă paralelă la suprafața plachetei de GaAs, după cum este ilustrat în fig. 1(b), iar în rezultatul depunerii electrochimice a fierului a fost creată o rețea de nanotuburi de Fe cu aceeași orientare.

Analiza curbelor de magnetizare măsurate pentru această rețea de nanotuburi de Fe (fig. 4) demonstrează din nou o clară anizotropie a proprietăților magnetice. Proprietățile magnetice au valori mai mari atunci când câmpul magnetic are direcția perpendiculară pe plachetă (adică este îndreptat perpendicular pe axa nanotuburilor de Fe), în comparație cu cazul când câmpul magnetic are direcția paralelă plachetei (adică este îndreptat în direcția axei nanotuburilor de Fe). Însă, spre deosebire de rețeaua de nanotuburi magnetice îndreptate perpendicular la suprafața plachetei (exemplul 1), în care proprietățile magnetice pot fi scanate prin schimbarea direcției câmpului magnetic doar în

planul perpendicular la suprafața plachetei, deoarece proprietățile magnetice sunt izotrope în planul plachetei, pentru rețeaua de nanotuburi magnetice îndreptate paralel la suprafața plachetei (exemplul 2), proprietățile magnetice pot fi scanate și prin schimbarea direcției câmpului magnetic în planul plachetei. Pentru rețeaua de nanotuburi magnetice îndreptate paralel la suprafața plachetei, rotirea câmpului magnetic în planul plachetei oferă posibilitatea ca câmpul magnetic să fie îndreptat atât în direcție perpendiculară pe axa tuburilor, astfel atingând valoarea maximă a proprietăților magnetice, cât și în direcția paralelă cu axa tuburilor, astfel ca valorile parametrilor magnetici să fie minime. Adică, în acest caz rețeaua de nanotuburi magnetice are proprietăți magnetice anizotrope atât în planul perpendicular la suprafața plachetei, cât și în planul plachetei.

Aceste exemple demonstrează rezolvarea problemei tehnice: obținerea masivelor de nanotuburi magnetice orientate atât în direcția perpendiculară la suprafața plachetei, cât și în direcția paralelă la suprafața plachetei.