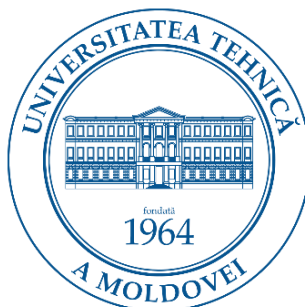


UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI



Cu titlu de manuscris

C.Z.U: 621.315.592

CIOBANU VLADIMIR

**REȚELE DE NANO-MEMBRANE ȘI STRUCTURI TUBULARE DIN GaN
ȘI TiO₂ PENTRU APLICAȚII ÎN SISTEME MEMRISTIVE ȘI
BIOMEDICINĂ**

134.01 - FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Teză de doctor în fizică

Conducător științific:

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

Autor:

Vladimir CIOBANU

CHIȘINĂU, 2022

© Ciobanu Vladimir, 2022

CUPRINS

ADNOTARE	5
ABSTRACT	6
АННОТАЦИЯ	7
LISTA ABREVIERILOR	8
INTRODUCERE	10
1. PROPRIETĂȚILE NANOSTRUCTURILOR DIN GaN ȘI TiO₂. ANALIZA LITERATURII ÎN DOMENIUL MEMRISTORILOR ȘI A MICROMOTOARELOR.	19
1.1 Nitrura de Galiu. Proprietăți fizico-chimice. Aplicații ale nitrurii de galiu.	19
1.2 Oxidul de Titan. Proprietăți fizico-chimice. Aplicații ale TiO ₂	24
1.3 Memristorii	28
1.3.1 Memristorii în baza dioxidului de titan	29
1.3.2 Memristori în bază de straturi subțiri	29
1.3.3 Aplicații ale memristorilor	30
1.4 Micro- și nanomotoare. Tipuri și aplicații.	32
1.5 Aeromateriale. Tehnologii de producere a aeromaterialelor și aplicații.	41
Concluzii la capitolul 1	47
2. METODE ȘI DISPOZITIVE UTILIZATE LA FABRICAREA ȘI CARACTERIZAREA NANOMATERIALELOR	49
2.1 Echipament pentru elaborarea nanotuburilor din TiO ₂	49
2.1.1 Corodarea electrochimică	49
2.1.2 Corodarea uscată.....	50
2.2 Echipament pentru elaborarea microtuburilor și aeromaterialelor din GaN și Ga ₂ O ₃	51
2.3 Echipament pentru elaborarea nanomembranelor din GaN.	53
2.4 Caracterizarea proprietăților morfologice, structurale, optice, electromagnetice ale nanostructurilor din TiO ₂ , GaN și Ga ₂ O ₃	55
2.4.1 Caracterizarea SEM/TEM	55
2.4.2 Caracterizarea XRD.....	58
2.4.3 Spectroscopia Raman	59
2.4.4 Spectroscopia Fotoluminescenței și Catodoluminescenței.....	60
2.4.5 Spectroscopia XPS	61
2.4.6 Absorbția UV/Vis	63

2.4.7 Caracterizarea în domeniul frecvențelor GHz și THz	64
3. APLICAȚII FOTOCATALITICE ȘI MICROMOTOARE ÎN BAZA NANOSTRUCTURILOR DE TiO₂ ȘI GaN.....	67
3.1 Aplicații fotocatalitice ale nanotuburilor din TiO ₂ . Degradarea compușilor organici.	67
3.1.1 Fotodegradarea compusului organic Rhodamina B.....	68
3.1.2 Fotodegradarea compusului organic Albastru de Metilen.....	71
3.2 Micromotoare în baza nanotuburilor din TiO ₂	73
3.3 Micromotoare în baza microtuburilor de GaN	82
Concluzii la capitolul 3.....	92
4. STRUCTURI 2D ȘI 3D DIN GaN ȘI Ga₂O₃ PENTRU APLICAȚII MEMRISTIVE, SENZORICE ȘI BIOLOGICE	93
4.1 Memristori în baza nanomembranelor de GaN	93
4.2 Investigarea procesului de transformare a membranelor de GaN în Ga ₂ O ₃	100
4.3 Obținerea și caracterizarea aeromaterialului GaN.....	105
4.4 Obținerea și caracterizarea aeromaterialului Ga ₂ O ₃	110
4.5 Senzori de presiune în baza arhitecturilor 3D de GaN	120
4.5.1 Sensor de presiune în baza aeromaterialului GaN.....	120
4.5.2 Sensor de presiune în baza microtubului individual de GaN	122
4.6 Proprietățile aero-GaN în domeniul microundelor și THz	125
4.7 Interacțiunea nanoparticulelor de GaN cu mediul biologic în comparație cu interacțiunea nanoparticulelor de ZnO	130
Concluzii la capitolul 4.....	143
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	144
BIBLIOGRAFIE	147
Anexa 1. Lista publicațiilor la tema tezei	176
MULȚUMIRI	180
Declarația privind asumarea răspunderii	181
CURRICULUM VITAE	182

ADNOTARE

la teza cu titlul “**Rețele de nano-membrane și structuri tubulare din GaN și TiO₂ pentru aplicații în sisteme memristive și biomedicină**”, înaintată de competitorul Ciobanu Vladimir, pentru conferirea gradului de doctor în fizică, la specialitatea 134.01 “**Fizica și Tehnologia Materialelor**”.

Structura tezei: Teza înaintată spre susținere a fost realizată la Universitatea Tehnică a Moldovei, Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor (CNSTM), Chișinău, 2022, este scrisă în limba română și constă din introducere, 4 capitole, concluzii generale și recomandări și bibliografie (278 titluri), fiind expusă pe 146 pagini de text de bază (până la bibliografie), conținând 110 figuri și 8 tabele. Rezultatele obținute au fost publicate în 23 lucrări științifice, dintre care 9 articole în reviste internaționale, 2 articole în reviste naționale și 12 lucrări la conferințe naționale și internaționale.

Cuvinte cheie: Nanotehnologii, GaN, TiO₂, nanotuburi, nanomembrane, nanomotoare, aeromateriale, memristor, senzori, interacțiune cu proteinele.

Domeniul de studiu: Nanotehnologii și nanomateriale noi multifuncționale.

Scopul lucrării: elaborarea condițiilor tehnologice de fabricare a structurilor de dimensiuni reduse în baza GaN, TiO₂ și Ga₂O₃ cu proprietăți unice și ilustrarea aplicativă a acestora în domeniul electronicii, mediului ambiant și în medicină.

Obiectivele cercetării: Elaborarea structurilor nanotubulare în baza oxidului de titan și a nitrurii de galiu și investigarea acestora ca micro- și nanomotoare în soluții apoase, controlate prin intermediul sursei de lumină externe. Studiul fotocatalitic al structurilor nanotubulare din TiO₂ pentru degradarea compușilor organici. Elaborarea și studiul circuitelor memristive în baza membranelor ultrasubțiri de GaN obținute prin tehnica litografiei cu sarcină de suprafață. Elaborarea condițiilor tehnologice de fabricare a aeromaterialelor, precum aero-GaN și aero-Ga₂O₃, și caracterizarea fizico-chimică a acestora prin diferite tehnici. Studiul interacțiunii nanoparticulelor de oxid de zinc și nitrură de galiu cu proteinele în vederea elucidării influenței citotoxicității asupra celulelor vii.

Noutatea și originalitatea științifică: Au fost elaborate structuri nanotubulare din TiO₂ cu diametrul intern al tuburilor ce scade gradual de-a lungul tubului, care reprezintă un aspect principal în vederea utilizării acestor structuri în calitate de micro- sau nanomotoare, inclusiv cu proprietăți Cargo în cazul rețelelor constituite din mai multe nanotuburi, sau pentru creșterea eficienței de degradare a compușilor organici. Au fost elaborate structuri tubulare din GaN cu grosimea pereților de dimensiuni nanometrice cu arhitectura internă complexă și a fost demonstrată aplicabilitatea acestora ca micromotoare. A fost studiat efectul memristiv pe membrane ultrasubțiri de GaN în diverse configurații și a fost demonstrat procesul de învățare a stimulilor externi sau de resetare, un proces identic observat în sinapsele biologice. Au fost elaborate aeromateriale în baza nitrurii de galiu, sau a oxidului de galiu, și investigate proprietățile lor fizico-chimice, fiind identificate posibilități de utilizare a acestora în calitate de senzori de presiune sau materiale pentru protecție împotriva radiației la frecvențe înalte (GHz și THz). A fost investigată interacțiunea nanoparticulelor de GaN și ZnO cu proteine BSA prin diverse tehnici, precum și efectul citotoxicității acestor complexe asupra celulelor vii.

Problema științifică principală soluționată: elaborarea tehnologiei de fabricare a structurilor tubulare din GaN și TiO₂ prin metode cost-efective, fabricarea aeromaterialelor din GaN și Ga₂O₃ și caracterizarea acestora pentru aplicații în domeniul medicinei, mediului ambiant și electronicii.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării: În lucrare sunt prezentate aplicații practice în baza membranelor ultrasubțiri de GaN, micro- și nanotuburilor din GaN și TiO₂, și a aeromaterialelor noi elaborate din GaN și Ga₂O₃ precum memristori, micromotoare sau materiale de ecranare într-un diapazon larg de frecvențe. Este elaborat modelul curentului limitat de sarcinile spațiale, indus de capcanele adânci în material, ce descriu efectul memristiv în membranele de GaN. Pentru senzorii de presiune în baza aero-GaN este elaborat un model fizic ce include efectul piezorezistiv în material și dinamica legăturilor dintre microtetrapozi.

ABSTRACT

of the dissertation entitled “**Networks of nanomembranes and tubular structures of GaN and TiO₂ for memristive systems and biomedical applications**”, presented by Vladimir Ciobanu for obtaining the degree of Doctor in Physics at the specialty **134.01 Physics and Materials Technology**”.

Dissertation structure: The dissertation was realized at Technical University of Moldova, Chisinau, 2022. It is written in Romanian language and consists of introduction, 4 chapters, general conclusions and recommendations, and bibliography (278 references). The content of the dissertation is exposed on 146 pages of basic text, contains 110 figures and 8 tables. The obtained results were published in 23 scientific papers, including 9 articles in international journals, 2 articles in national journals and 12 publications at national and international conferences.

Keywords: Nanotechnology, GaN, TiO₂, nanotubes, nanomembranes, nanoengines, aeromaterials, memristors, sensors, interaction with proteins.

Field of study: Nanotechnologies and new multifunctional materials.

Aim of the work: Elaboration of technological conditions for fabrication of low dimensional structures based on GaN, TiO₂ and Ga₂O₃ with unique properties and demonstration of their applications in electronics, biomedicine and environment fields.

Objectives: Elaboration of nanotube structures based on titanium dioxide and gallium nitride and their investigation as micro- and nanoengines in aqueous medium controlled by external light sources. Photocatalytic study of the TiO₂ nanotubes for degradation of organic compounds. Elaboration and investigation of memristive circuits based on GaN ultrathin membranes fabricated by Surface Charge Lithography approach. Determination of technological conditions for fabrication of aeromaterials like aero-GaN and aero-Ga₂O₃ and their physico-chemical characterization using different techniques. Investigation of the interaction between ZnO and GaN nanoparticles with proteins and their cytotoxicity on the cells.

Novelty and scientific originality: TiO₂ nanotubes with gradual decrease of their internal diameter, an important parameter for their use as micro- or nanoengines, including the Cargo effect in the case of networks of nanotubes, or for improving the efficiency of organic compound degradation, were fabricated. GaN tubular structures with the thickness of the tube walls of a few nanometers with complex internal architecture were fabricated, and their use as microengines was demonstrated. The memristive effect on GaN ultrathin membranes in different configurations was studied, and the habituation or dishabituation mechanisms of electrical stimuli was investigated, an identical process being observed in biological synapses. Aeromaterials based on GaN and Ga₂O₃ were fabricated, and their physico-chemical investigation was performed. The possibilities to use them as pressure sensors or shielding materials for high frequency radiation (GHz and THz) were identified. The interaction of GaN or ZnO nanoparticles with proteins was investigated using different techniques, as well as the cytotoxicity of the formed complexes upon living cells was explored.

The solved scientific problem: Manufacturing technology development of GaN and TiO₂ tubular structures by a cost-effective technique, GaN and Ga₂O₃ aeromaterials fabrication and their use in applications like biomedicine, environment or electronics.

Theoretical significance and practical value of the work: This work presents practical applications of GaN ultrathin membranes, GaN and TiO₂ micro and nanotubes, and new aeromaterials based on GaN and Ga₂O₃ materials, like memristors, microengines or shielding materials in a broad frequency range. The physical model based on trap induced space charge limited current was elaborated for describing the memristive behaviour in GaN membranes. A physical model was elaborated for pressure sensors based on aero-GaN, which takes into consideration both the piezoresistive property of the material and the dynamics of the microtetrapods during the pressure change.

АННОТАЦИЯ

Диссертация «**Нано-мембранные сети и трубчатые структуры из GaN и TiO₂ для применения в мемристорных системах и биомедицине**» Владимира Чобану, соискателя на степень доктора физико-математических наук по специальности 134.01 «Физика и Технология Материалов».

Структура диссертации: Диссертация, представленная на защиту, написана в Техническом Университете Молдовы, Национальный центр исследований и испытаний материалов (CNSTM), Кишинев, 2022 г., написана на румынском языке и состоит из введения, 4 глав, общих выводов, рекомендаций и библиографии (278 наименований), содержит 146 страниц основного текста (до библиографии), 110 рисунков и 8 таблиц. Полученные результаты опубликованы в 23 научных статьях, из которых 9 статей в международных журналах, 2 статьи в национальных журналах и 12 публикаций на национальных и международных конференциях.

Ключевые слова: нанотехнологии, GaN, TiO₂, нанотрубки, наномембраны, нанодвигатели, аэроматериалы, мемристор, сенсоры, взаимодействие с белками.

Область исследования: Нанотехнологии и новые мультифункциональные наноматериалы.

Цель: разработка технологических условий получения низкоразмерных структур на основе GaN, TiO₂ и Ga₂O₃ с уникальными свойствами и выявление возможности их практического применения в области электроники, экологии и медицины.

Задачи работы: Разработка нанотрубчатых структур на основе оксида титана и нитрида галлия и изучение возможности применения полученных структур в водных растворах в качестве микро- и нанодвигателей, управляемых внешним источником света. Фотокаталитическое исследование влияния нано-трубчатых структур TiO₂ на разложение органических веществ. Разработка и исследование мемристорных схем на основе ультратонких мембран из GaN, полученных методом литографии поверхностного заряда. Разработка технологических условий производства таких аэроматериалов как аэро-GaN и аэро-Ga₂O₃ и их физико-химическая характеристика различными методами. Изучение влияния наночастиц оксида цинка и нитрида галлия на цитотоксичность живых клеток при взаимодействии наночастиц с белками.

Новизна и оригинальность: разработана технология получения нанотрубок TiO₂ с постепенным уменьшением внутреннего диаметра, что является ключевым аспектом для использования этих структур в качестве микро- или нанодвигателей, обладающих свойством Карго в случае пакетов состоящих из нескольких нанотрубок, а так же для увеличения эффективности разложения органических соединений. Разработаны трубчатые структуры из GaN с нанометровой толщиной стенок и сложной внутренней архитектурой, продемонстрирована возможность их применения в качестве микродвигателей. Был изучен мемристорный эффект в ультратонких мембранах GaN в различных конфигурациях, и был продемонстрирован процесс обучения или сброса памяти под внешним воздействием, идентичный процессу наблюдаемому в биологических синапсах. На основе нитрида галлия или оксида галлия были разработаны аэроматериалы, исследованы их физико-химические свойства и определены возможности их использования в качестве датчиков давления или материалов для защиты от высокочастотного излучения (ГГц и ТГц). Взаимодействие наночастиц GaN и ZnO с белками БСА было исследовано различными методами, а также изучено влияние цитотоксичности этих комплексов на живые клетки.

Основная научная задача, решенная в диссертации, заключается в: разработке технологии изготовления трубчатых структур из GaN и TiO₂ рентабельными методами, разработка аэроматериалов GaN и Ga₂O₃ и их исследование для использования в таких областях, как медицина, защита окружающей среды или электроника.

Теоретическая значимость и прикладная ценность диссертации: в диссертации показана возможность применения мембран GaN, микро- и нанотрубок GaN и TiO₂, а также новых аэроматериалов разработанных на основе GaN и Ga₂O₃, в качестве мемристоров, микродвигателей или экранирующих материалов работающих в широком диапазоне частот. Разработана физическая модель прохождения тока ограниченного объемными зарядами, вызванными глубокими ловушками в материале, описывающая эффект самовосстановления в мембранах GaN. Для датчиков давления на основе аэро-GaN разработана физическая модель, которая включает пьезорезистивный эффект в материале и динамику связей между микротетраподами.

LISTA ABREVIERILOR

IoT – internetul lucrurilor (Internet of Things)
 μ RS – împrăștierea micro-Raman (micro-Raman Scattering)
2D – bidimensional
3D – tridimensional
AFM – microscopie de forță atomică (Atomic Force Microscopy)
ALD – depunere de straturi atomare (Atomic Layer Deposition)
An – anatas
ANN – rețea neuronală artificială (Artificial Neural Network)
BE – energia de legătură (Binding Energy)
BET – teoria Brunauer, Emmett, Teller
BSA – albumină din ser bovin (Bovine Serum Albumine)
BSE – electroni retro-împrăștiați (Back-Scattered Electrons)
CCD – dispozitiv cu sarcină cuplată (Coupled-Charge Device)
CD – dicroism circular (Circular Dichroism)
CE – contra-electrod (Counter Electrode)
CL – catodoluminescență (Cathodoluminescence)
CMOS – Tehnologia Semiconductor Metal-Oxid Complementar (Complementary Metal-Oxide Semiconductor)
CPD – punct critic de uscare (Critical Point Dryer)
CW DPSS – diodă laser cu undă continuă în bază de corp solid (Continuous Wave Diode-Pumped Solid State Laser)
DC – curent continuu
DLS – împrăștierea dinamică a luminii (Dynamic Light Scattering)
DMEM – mediu de cultură celulară modificat după Dulbecco (Dulbeccos Modified Eagle Medium)
ED – difracție electronică (Electron Diffraction)
EDX – spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (Energy Dispersive X-Ray Analysis)
FBS – ser fetal bovin (Fetal Bovine Serum)
FFT – transformata Fourier rapidă (Fast Fourier Transform)
FIB – flux focalizat de ioni (Focussed Ion Beam)
FTS – sinteză prin transport prin flacără (Flame Transport Synthesis)
HaCaT – linie celulară de cheratinocite
HR – rezoluție înaltă (High Resolution)
HRS – stare cu rezistență înaltă (High Resistance State)
HVPE – epitaxie din fază hidridă de vapori (Hidride Vapor Phase Epitaxy)
ICP-MS – spectroscopia de masă cu plasmă cuplată inductiv (Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy)
IEP – punct iso-electric (Isoelectric Point)
IR – infraroșu (Infrared)
LED – diodă electro-luminiscentă (Light Emitting Diode)
LRS – stare cu rezistență mică (Low Resistance State)
MB – albastru de metilen
MBE – epitaxie cu fascicul molecular (Molecular Beam Epitaxy)
MOCVD – depunere chimică din fază de vapori metal-organici (Metal Organic Chemical Vapor Deposition)
NP – nanoparticule
OWL – litografie pe fir (On Wire Lithography)

PEC – corodare fotoelectrochimică (Photoelectrochemical Etching)
PL – fotoluminescență (Photoluminescence)
RCF – forță relativă centrifugă (Relative Centrifuge Force)
RE – electrod de referință (Reference Electrode)
RF – frecvență radio (Radio Frequency)
RIE – corodare reactivă cu ioni (Reactive Ion Etching)
Ru – rutil
SCL – litografie cu sarcină de suprafață (Surface Charge Litography)
SDS – dodecil-sulfat de sodiu (Sodium Dodecyl Sulfate)
SE – electroni secundari (Secondary Electrons)
SEM – microscopie electronică cu scanare (Scanning Electron Microscopy)
TEM – microscopie electronică prin transmisie (Transmission Electron Microscopy)
US – ultrasunet
UV – ultraviolet (Ultraviolet)
UV/Vis – spectroscopie în diapazonul ultraviolet-vizibil
VLS – creștere vapori-lichid-solid (Vapor-Liquid-Solid)
VNA – (Vector Network Analyzer)
WE – electrod de lucru (Working Electrode)
WZ – rețea Wurtzite
XPS – spectroscopie fotoelectronică cu raze X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD – difracția razelor X (X-ray Diffraction)
ZB – rețea Blendă de zinc (Zincblend)
ZP – potențialul Zeta (Zeta Potential)

INTRODUCERE

Actualitatea temei investigate

Nitrura de galiu (GaN) este un semiconductor de generația a treia și este considerat al doilea cel mai important material în industria semiconductorilor după siliciu, datorită proprietăților optice, stabilității fizice și chimice ridicate, precum și datorită biocompatibilității. Posibilitatea de a elabora nanostructuri din GaN prezintă un interes major pentru utilizarea în diverse aplicații, spre exemplu în optoelectronică [1–6], conversia energiei solare, producerea hidrogenului cu randament ridicat [7], electronica de putere și frecvențe înalte [8–12]. A fost deja demonstrat că structurile precum nanopiramidele, nanofirele, nanotuburile sau alte structuri cu dimensiuni nanometrice sunt mult mai eficiente în unele aplicații decât materialul masiv, în primul rând datorită suprafețelor active enorme sau efectelor cuantice atunci când materialul are dimensiuni de câteva straturi atomare [1,3,4,13–16].

Cercetătorii de la Universitatea Carolina de Nord au demonstrat de asemenea că GaN este material non-toxic, ce poate fi utilizat pentru diverse implanturi biomedicale, de la electrozi pentru terapia neuro-stimulativă a pacienților cu Alzheimer, până la tranzistori pentru monitorizarea chimiei sângelui [17].

Oxidul de titan (TiO_2) este un alt semiconductor intens studiat datorită proprietăților fotocatalitice, eficienței în conversia energiei solare, precum și datorită posibilității de utilizare în dispozitivele electronice actuale. Nanomaterialele uni-dimensionale (1D), precum sunt nanotuburile obținute prin anodizarea foliilor de Ti, au demonstrat o eficiență sporită în conversia energiei solare [18], grație efectului de împrăștiere înaltă a luminii în interiorul structurilor. Nanotuburile din TiO_2 având o suprafață activă enormă și un raport foarte mare al suprafeței la volum, sunt foarte promițătoare pentru purificarea aerului sau apelor reziduale [19], utilizarea acestora ca micro sau nanofiltre, acoperiri cu proprietăți de auto-curățare, precum și pentru conversia energiei solare prin combinarea acestora cu coloranți de sensibilizare [20], [21].

Descrierea situației în domeniul de cercetare și identificarea problemelor de cercetare

Procesul de obținere a nanostructurilor din TiO_2 este studiat deja de câteva decenii, utilizând diverse tehnici, care la etapa actuală sunt cost-efective pentru producerea la scară largă. Nanotuburile de TiO_2 au fost de asemenea studiate de-a lungul anilor, tehnica de obținere cea mai eficientă propusă fiind corodarea electrochimică în diferiți electroliți. În dependență de electroliții aleși, nanotuburile pot fi limitate în dimensiuni, precum lungimea acestora, diametrul intern sau extern, sau în posibilitatea de a controla treptat diametrul de-a lungul tuburilor [22]. Acesta este

un aspect principal în studiul nanotuburilor pentru aplicații fotocatalitice [23], în biomedicină sau în calitate de nanomotoare [24] pentru transport de anumite molecule.

După elaborarea primului memristor experimental [25], tot mai multe grupuri de cercetători tind să elaboreze noi tipuri de astfel de componente în baza diferitor materiale, precum și în diverse configurații, și să dezvolte circuite ce ar asigura viteze de calcul mult mai rapide și un consum de energie mult mai redus decât tehnologia actuală.

Cele mai promițătoare aplicații ale memristorilor sunt memoriile non-volatile [26,27]. Acestea pot fi elaborate în baza dinamicii rezistenței memristorului. Memoriile non-volatile în baza memristorilor ar putea stoca o cantitate mult mai mare de informație pe o unitate de suprafață în comparație cu tehnologia actuală. O eficiență și mai înaltă poate fi obținută prin utilizarea memristorilor ce pot memoriza mai multe stări logice [28].

Micro- și nanomotoarele cu propulsie autonomă în mediul lichid este un subiect intens studiat la etapa actuală [29–33], având un potențial aplicativ destul de înalt, spre exemplu în biologie și medicină [34–36], pentru manipularea celulelor sau bacteriilor patogene circulatorii din corpul uman [37]. Transportul medicamentelor [36], hipertermia pentru tratarea cancerului [38] și chirurgia autonomă [39] reprezintă la fel subiecte cu perspectivă.

Dezvoltarea materialelor ultra-ușoare în baza semiconductorilor ar putea treptat înlocui materialele masive, în special, când acestea sunt elaborate din materiale cu stabilitate chimică ridicată sau stabilitate la radiație cu energii înalte. Aeromaterialele elaborate în baza GaN ar putea fi folosite pe larg în industria aerospațială [40].

Scopul și obiectivele cercetării

Scopul lucrării constă în elaborarea și optimizarea condițiilor tehnologice de fabricare a structurilor de dimensiuni reduse în baza GaN, TiO₂ și Ga₂O₃ cu proprietăți unice și stabilirea direcțiilor aplicative ale acestora în domeniul electronicii, mediului ambiant și în medicină.

Obiectivele cercetării

1. Optimizarea procesului de fabricare a structurilor nanotubulare în baza oxidului de titan și nitrură de galiu și investigarea acestora ca micro- și nanomotoare în soluții apoase, dirijate prin intermediul sursei de lumină externă.

2. Studiul fotocatalitic al structurilor nanotubulare din TiO₂ pentru degradarea compușilor organici.

3. Elaborarea și studiul circuitelor memristive în baza membranelor ultrasubțiri de GaN obținute prin tehnica litografiei cu sarcină de suprafață.

4. Elaborarea condițiilor tehnologice de fabricare a aeromaterialelor, precum aero-GaN și aero-Ga₂O₃, și caracterizarea fizico-chimică a acestora prin diferite tehnici. Un obiectiv specific este caracterizarea electrodinamică a aeromaterialelor în diapazonul de frecvențe THz, întrucât sistemele de comunicație actuale, precum și cele de viitor, lucrează sau urmează să lucreze în regim THz la frecvențe tot mai mari, ce vor permite transferul de date cu viteze ultra-înalte. Cu toate acestea, radiația THz poate avea efecte adverse asupra sănătății oamenilor sau asupra echipamentelor electronice utilizate în comunicație, datorită interferențelor, de aceea este important de a găsi metode de protecție împotriva la astfel de radiații.

5. Studiul interacțiunii nanoparticulelor de oxid de zinc sau nitrură de galiu cu proteinele în vederea elucidării influenței citotoxicității asupra celulelor vii.

Metodologia cercetării științifice

Suportul teoretic al tezei a fost efectuat în baza analizei literaturii de specialitate accesată din bibliotecile electronice ale Universității Tehnice a Moldovei; Centrului Comun de Cercetări al Comisiei Europene din Ispra, Italia; Universității din Kiel, Germania; Institutului de Microtehnologie din România, precum și prin accesarea online a revistelor științifice și lucrărilor cu acces deschis.

Pentru realizarea obiectivelor tezei au fost utilizate următoarele metode tehnologice:

- Pentru obținerea nanotuburilor de oxid de titan a fost utilizată tehnica corodării electrochimice, precum și corodarea uscată în plasmă;
- Microtuburile din GaN și aeromaterialele din GaN și Ga₂O₃ au fost obținute prin creșterea epitaxială din faza hidridă de vapori;
- Membranele ultrasubțiri de GaN au fost obținute prin tehnica litografiei cu sarcină de suprafață urmată de corodarea fotoelectrochimică;
- Materialele elaborate au fost caracterizate prin utilizarea următoarelor tehnici: microscopia electronică cu scanare și microscopia de forță atomică pentru studiul morfologiei; difracția razelor X și microscopia electronică prin transmisie pentru caracterizarea structurală; spectroscopia Raman, fotoluminescența, catodoluminescența, spectroscopia de raze X cu dispersie de energie, spectroscopia emisiei fotoelectronice pentru studiul compoziției chimice de suprafață; microscopia optică și spectroscopia UV/Vis pentru studiul absorbției lichidelor.

Noutatea și originalitatea științifică

- Au fost elaborate structuri nanotubulare din TiO_2 cu diametrul intern al tuburilor ce scade gradual de-a lungul tubului, care este un aspect principal în vederea utilizării acestor structuri în calitate de micro- sau nanomotoare, inclusiv cu proprietăți Cargo în cazul rețelelor constituite din mai multe nanotuburi, sau pentru creșterea eficienței de degradare a compușilor organici;
- În premieră au fost elaborate structuri tubulare din GaN cu grosimea pereților de dimensiuni nanometrice cu arhitectura internă complexă și a fost demonstrată aplicabilitatea acestora în calitate de micromotoare;
- Pentru prima dată a fost studiat efectul memristiv pe membrane ultrasubțiri de GaN în diverse configurații și a fost demonstrat procesul de învățare a stimulilor externi sau de resetare, un proces identic cu acel observat în sinapsele biologice;
- În premieră au fost elaborate aeromateriale în baza nitrurii de galiu și a oxidului de galiu și investigate proprietățile lor fizico-chimice, fiind identificate posibilități de utilizare a acestora în calitate de senzori de presiune sau materiale pentru ecranarea foarte eficientă a radiației electromagnetice la frecvențe înalte (GHz și THz);
- A fost investigată interacțiunea nanoparticulelor de GaN și ZnO cu proteinele (albumina din ser de bovin – BSA) prin diverse tehnici, precum și efectul citotoxicității acestor complexe asupra celulelor vii.

Problema științifică soluționată constă în elaborarea și optimizarea tehnologiei de fabricare a structurilor tubulare din GaN și TiO_2 prin metode cost-efective, fabricarea aeromaterialelor din GaN și Ga_2O_3 , studiul proprietăților materialelor elaborate și identificarea aplicațiilor în domeniile medicinei, mediului ambiant și electronicii.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării

- Elaborarea micro- și nanomotoarelor în baza materialelor GaN și TiO_2 , materiale care anterior s-au dovedit a fi biocompatibile, precum și demonstrarea efectului Cargo, deschide calea spre aplicații în biomedicină, și anume în transportul dirijat al medicamentelor, proteinelor specifice sau chiar al celulelor.
- Nanotuburile din TiO_2 , inclusiv și cele funcționalizate sau dopate cu metale nobile, cu ambele capete deschise, demonstrează o eficiență sporită în degradarea compușilor organici.

Aceste demonstrații permit utilizarea acestor structuri pe larg în curățirea apelor reziduale sau pentru purificarea aerului.

- Efectul memristiv observat pe membranele ultrasubțiri de GaN este explicat prin mecanismul curentului limitat de sarcinile spațiale induse de capcanele adânci în material, produse în procesul de fabricare a membranelor.

- Efectul memristiv pe o singură membrană și pe câteva membrane conectate în paralel demonstrează un efect cumulativ identic cu cel observat în sinapsele biologice. Astfel de dispozitive în combinație cu tehnologia CMOS actuală ar duce la mărirea performanțelor de prelucrare a datelor și ar asigura o reducere a consumului de energie al dispozitivelor.

- Sensibilitatea materialului aero-GaN este descrisă conform efectului piezorezistiv intrinsec în material și prin elaborarea modelului ce descrie dinamica legăturilor fizice dintre microtetrapozii de GaN.

- Elaborarea senzorilor de presiune ultra-ușori în baza aero-GaN cu sensibilitate înaltă și un curent de ieșire de ordinul mA permite încorporarea acestor senzori în echipament portabil. Datorită stabilității materialului la radiație cu frecvențe înalte, acesta poate fi folosit de asemenea și în aplicații aerospațiale.

- Caracterizarea electrodinamică, optică și chimică a aeromaterialelor din GaN și Ga₂O₃ demonstrează posibilele mecanisme de absorbție, reflexie sau transmisie în material într-un diapazon larg de frecvențe.

- A fost demonstrat că aero-GaN este efectiv în ecranarea radiației electromagnetice cu frecvențe înalte, pe când aeromaterialul în baza aero-Ga₂O₃ posedă o reflectivitate ultra-joasă și transparență înaltă într-un diapazon ultra-larg de frecvențe ce ar permite utilizarea materialului în diverse aplicații în electronică sau IoT.

Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere

1. Rețelele de nanotuburi din TiO₂ cu diametrul extern de 200 nm și cel intern ce variază de-a lungul tubului de la 120 nm la 50 nm sunt capabile de autopropulsie prin soluție apoasă la iradierea cu lumină UV cu densitatea puterii minime de 0,02 mW/cm².

2. Viteza de propulsie a micromotoarelor pe baza rețelelor de nanotuburi din TiO₂ este de în jur de 5,4 μm/s în cazul soluției ce conține H₂O₂ și scade de aproximativ 5 ori în cazul utilizării apei deionizate.

3. Micromotoarele din TiO₂ ce presupun efectul colectiv a mai multor nanotuburi, sunt capabile de a transporta microparticule prin lichid în urma activării fotocatalitice cu lumina UV,

viteza de propulsie rămânând nemodificată, iar timpul de răspuns la pornirea/oprirea luminii fiind scurt.

4. Tratamentul termic al nanotuburilor din TiO_2 la $450\text{ }^\circ\text{C}$, $650\text{ }^\circ\text{C}$ și $850\text{ }^\circ\text{C}$ duce la modificarea structurii cristaline a materialului (rutil, faza mixtă, anatas) și respectiv la activitatea fotocatalitică mai intensă, acestea fiind capabile să degradeze circa 85 % din compusul organic MB timp de 25 min sub iradierea cu lumină UV în cazul probelor tratate la $650\text{ }^\circ\text{C}$ și circa 50 % în 25 min din MB la iradierea cu lumină vizibilă în cazul probelor tratate la $850\text{ }^\circ\text{C}$.

5. Doparea nanotuburilor din TiO_2 cu Ag rezultă în eficiență mai mare de degradare a compusului organic Rhodamina B timp de 5h în comparație cu materialul inițial cu faza anatas, dopat cu alte metale nobile (Au sau Pt), sau materialul funcționalizat cu metale nobile.

6. Configurația în conexiune paralelă a membranelor de GaN cu grosimea de 15 nm ce posedă efectul memristiv, duce la reducerea timpului necesar de învățare a stimulului electric cu aproximativ 30 % în cazul utilizării a 3 membrane comparativ cu una singură.

7. Senzorii de presiune în baza aeromaterialului ultra-ușor din GaN posedă o sensibilitate neliniară ce variază de la $16,2 \cdot 10^{-3}$ la presiune joasă (5 atm) la $7,4 \cdot 10^{-3}$ la presiune înaltă (40 atm), datorită proprietății piezorezistive a materialului și a dinamicii legăturilor dintre microtetrapozi odată cu modificarea presiunii.

8. Aeromaterialul din GaN elaborat permite o protecție eficientă împotriva radiației în diapazonul de frecvențe până la 3 THz, grație efectelor de absorbție în material, în timp ce aeromaterialul din Ga_2O_3 este unul complet transparent în diapazonul de frecvențe bandă X (8,2 – 12,4 GHz) și THz, până la 3 THz.

9. Proteinele BSA posedă o afinitate scăzută pe suprafața nanoparticulelor comerciale din GaN comparativ cu cele de ZnO. Complexele date din nanoparticule cu coroană de proteine s-au dovedit a fi toxice la concentrații de 25 $\mu\text{g/ml}$ în cazul NP de ZnO și de 70 $\mu\text{g/ml}$ în cazul NP de GaN.

Aprobarea rezultatelor științifice

Rezultatele de bază ale tezei au fost prezentate la următoarele conferințe internaționale și expoziții:

1. „The 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering”, November 3 - 5, 2021, Chisinau, Moldova;
2. Bristol Center for Functional Nanomaterials Annual Conference, September 17 - 18, 2020, Bristol, UK;

3. „The 4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering”, September 18 - 21, 2019, Chisinau, Moldova;

4. „Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților”, 26 – 29 martie 2019, Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Moldova;

5. Training School „Nanomaterials synthesis and advanced characterization techniques at nanometer and atomic scale”, June 4 - 7, 2019, Bucharest, Romania;

6. Evolutionary Computing in Optimization and Data Mining, JUNE 24 - 27, 2019, Alexandru Ioan Cuza University of Iasi, Romania;

7. „The 3rd International Conference on Health Technology Management” 6-7 octombrie 2016, Chisinau, Moldova;

8. „The 3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Sept. 20 – 24, 2015, Chisinau, Moldova;

9. „The 11th International Conference on Optics. Micro- to Nano-Photonics IV”, 1-4 Septembrie 2015, București, Romania;

10. International Scientific Conference Light and Photonics: Science and Technology, 22th May, 2015, Alecu Russo Balti State University, Balti, Moldova;

- Medalie de argint la expoziția „**EUROINVENT - 2022**” cu lucrarea “Large-Sized Nanocrystalline Ultrathin β -Ga₂O₃ Membranes Fabricated by Surface Charge Lithography”, Iași, Romania, 26 – 28 Mai 2022;

- Medalie de aur la expoziția “**EUROINVENT**” – **2020**. Micromotors driven by UV light based on advanced hybrid GaN/ZnO nanoarchitected microtubes, Iasi, Romania, 21 – 23 May 2020;

- Medalie de aur la salonul „**INVENT-INVEST**” **2017**. Cargo effect in micromotors based on networks of nanotubes, Ungheni, Moldova, 5 Februarie 2017.

Investigațiile din teză se înscriu în direcțiile prioritare de cercetare-dezvoltare ale Republicii Moldova: Proiectele „Program de Stat #20.80009.5007.20” (2020-2023) și „#16.00353.50.08.A” (2016-2017); Proiectul „NanoMedTwin #810652” (2018-2022); Proiectele „Bilaterale #19.80013.50.07.03A/BL” (2019-2020) și „#16.80013.5007.07/Ro” (2016-2018); Proiectul „Tineri Cercetători #19.80012.50.03A” (2019-2020); Proiectul „SCOPES #IZ73ZO_152273/1” (2014-2017), Proiectul „Instituțional #15.817.02.29A” (2015-2018).

Publicații la tema tezei

Rezultatele principale ale tezei au fost publicate în 23 lucrări științifice, dintre care 9 articole în reviste internaționale, 2 articole în reviste naționale și 12 lucrări la conferințe naționale și internaționale, lista cărora este prezentată la sfârșitul tezei în Anexa 1.

Volumul și structura lucrării

Teza constă din introducere, patru capitole, concluzii generale și bibliografie (278 titluri), fiind expusă pe 146 pagini de text de bază, conținând 110 figuri și 8 tabele.

Conținutul tezei

Capitolul 1 constă din analiza literaturii referitor la proprietățile nitrurii de galiu și oxidului de titan, metodele actuale de creștere a acestor materiale, dar și referitor la descrierea succintă a metodelor de nanostructurare. Sunt prezentate unele aplicații practice ale materialelor nanostructurate în baza acestor semiconductori. Totodată este relatată descrierea literaturii ce ține de elaborarea micro- și nanomotoarelor prin diferite tehnici, materialele folosite și investigarea efectelor fizico-chimice în baza cărora are loc mecanismul de propulsie prin lichide. Un alt compartiment descris în acest capitol constă în studiul literaturii în domeniul memristorilor, al tipurilor de materiale ce posedă proprietăți memristive, descrierea metodelor de obținere a acestora și a efectelor fizice cărora poate fi atribuit comportamentul memristiv. De asemenea, este analizată literatura actuală în dezvoltarea și elaborarea aeromaterialelor, tehnicile de elaborare a acestora și unele exemple de aplicații ale aeromaterialelor.

În **capitolul 2** sunt descrise succint tehnicile utilizate pentru elaborarea și caracterizarea nanomembranelor din nitrură de galiu, nanotuburilor din oxid de titan, precum și a aeromaterialelor elaborate în baza nitrurii de galiu și a oxidului de galiu. Sunt ilustrate schematic majoritatea echipamentelor utilizate în creșterea nanostructurilor așa ca: epitaxia din faza hidridă de vapori, corodarea electrochimică, fotoelectrochimică sau litografia cu sarcină de suprafață, și pentru caracterizarea materialelor precum microscopia electronică, caracterizarea structurală și optică, caracterizarea în domeniul de frecvențe înalte cu o descriere succintă a principiilor de funcționare a acestora.

În **capitolul 3** sunt descrise detaliat caracterizările nanotuburilor de oxid de titan și nitrură de galiu utilizate ca micro- și nanomotoare. Utilizând tehnica corodării electrochimice, a fost posibil de a obține rețele din nanotuburi de oxid de titan. În urma caracterizărilor structurale a fost dovedit că nanotuburile sunt transformate în diferite faze cristaline atunci când acestea sunt expuse

la tratament termic cu regimuri diferite. S-a demonstrat că nanotuburile individuale de TiO_2 cu diametrul intern ce scade gradual de la 120 nm la 80 nm, se pot autopropulsa prin lichid cu un conținut redus de peroxid de hidrogen atunci când acestea sunt iradiate cu lumină UV. De asemenea, efectul dat a fost observat și utilizând apă pură, însă, viteza de propulsie în acest caz a fost mai mică. Autopropulsia prin lichid este cauzată de reacțiile chimice ce au loc la interfața materialului cu lichidul prin descompunerea H_2O_2 și formarea bulelor de gaz, care datorită geometriei tuburilor, vor tinde să iasă prin capătul cu diametru mai mare. Astfel, eliberarea acestor bule va crea o forță care va împinge nanotuburile prin lichid. Un alt efect interesant observat constă în posibilitatea de transport a microparticulelor prin lichid de către rețelele de nanotuburi ce lucrează colectiv în captare și transportare la conectarea luminii UV, transportul și eliberarea particulelor fiind efectuat în momentul stingerii luminii UV. Nanotuburile de TiO_2 s-au dovedit a fi eficiente în degradarea compușilor organici precum Albastru de metilen sau Rhodamina B, atât la iradierea cu lumină UV, cât și vizibilă. De asemenea, microtuburile de GaN funcționalizate cu dote de Au pe interior, ce duc la crearea unei arhitecturi mai complexe în interiorul tuburilor, au fost capabile în autopropulsie prin lichid, odată ce acestea sunt iradiate cu o sursă slabă de lumină UV. O analiză detaliată structurală a morfologiei tuburilor este descrisă în acest capitol.

În **capitolul 4** sunt descrise detaliat procesele de obținere a structurilor 2D din GaN, caracterizarea structurală, elaborarea memristorilor în baza structurilor date și caracterizarea electrică a memristorilor în diferite configurații. Este descris procesul de elaborare a aeromaterialelor din GaN și Ga_2O_3 , caracterizarea acestora prin diferite tehnici ca: SEM/TEM, XRD, XPS, micro-Raman, fotoluminescența și caracterizarea în diapazonul de frecvențe înalte. Sunt demonstrate diferite aplicații ale aeromaterialelor create precum senzori de presiune ultra ușori, cu posibilități de măsurare până la 40 atmosfere, ecranarea de radiație cu frecvențe înalte. La finele capitolului 4 este studiată interacțiunea nanoparticulelor comerciale de ZnO și GaN cu proteine, folosind diverse tehnici, precum și interacțiunea acestora cu linii de celule HaCaT în vederea determinării citotoxicității a acestor nanoparticule.

1. PROPRIETĂȚILE NANOSTRUCTURILOR DIN GaN ȘI TiO₂. ANALIZA LITERATURII ÎN DOMENIUL MEMRISTORILOR ȘI A MICROMOTOARELOR.

1.1 Nitrura de Galiu. Proprietăți fizico-chimice. Aplicații ale nitrurii de galiu.

Nitrura de galiu (GaN) reprezintă un semiconductor cu banda interzisă largă de 3,4 eV la 300 K și cu tranziția electronică directă, ce posedă proprietăți optice, electrice, chimice excelente pentru o gamă largă de aplicații în domeniul electronicii de frecvențe și temperaturi înalte, fabricarea dispozitivelor de putere [10,41–44], optoelectronică – la fabricarea diodelor laser, diode LED cu emisie albastră, violetă și ultravioletă [45–48], fotodetectori în domeniul de unde scurte [6,49,50], și alte domenii. Din grupa semiconductorilor III-V, GaN este cunoscut ca cel mai promițător material din semiconductorii din generația a treia datorită proprietăților sale: bandă interzisă largă, constanta dielectrică mică, rezistență la coroziune, rezistență la radiație, eficiență înaltă de fotoluminescenței [51,52]. În plus, GaN manifestă proprietăți magnetice atunci când este dopat cu Mn sau alte elemente cu proprietate magnetică și este considerat ca fiind potrivit pentru dispozitivele spintronice [53,54].

Pe lângă proprietățile enumerate, GaN posedă proprietatea piezoelectrică pronunțată ceea ce deschide o gamă largă de aplicații în piezotronică, nanogeneratori, senzori SAW, sisteme micro-electro-mecanice [55–57]. La moment, datorită proprietăților pe care le posedă și gamei largi de utilizare, este considerat al doilea cel mai important semiconductor după Siliciu. În Tabelul 1.1 sunt reprezentați câțiva parametri specifici ai GaN de tip Wurtzite [58].

Tabelul 1.1. Parametrii principali ai materialului GaN.

Banda interzisă	$E_g(300\text{ K}) = 3,42\text{ eV}$ $E_g(4\text{ K}) = 3,505\text{ eV}$
Dimensiunile celulei elementare	$a = b = 3,189\text{ \AA}$ $c = 5,186\text{ \AA}$
Constantele de dilatare termică	$\Delta a/a = 5,59 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ $\Delta c/c = 3,17 \cdot 10^{-6} / \text{K}$
Constanta dielectrică statică	$\epsilon_r = 10,4$
Indicele de refracție	$n(1\text{ eV}) = 2,35$ $n(3,42\text{ eV}) = 2,85$
Conductivitatea termică	$1,3\text{ W/cmK}$
Mobilitatea electronilor	$1000\text{ cm}^2/\text{Vs}$
Mobilitatea golurilor	$350\text{ cm}^2/\text{Vs}$
Densitatea materialului	$6,15\text{ g/cm}^3$

Cu toate proprietățile și beneficiile enumerate ale GaN, dispozitivele în baza acestui material pot ajuta la compensarea deficiențelor dispozitivelor în baza Si și îmbunătăți

performanțele acestora. În figura 1.1 sunt comparate proprietățile semiconductorilor GaN și Si din punct de vedere al aplicațiilor în dispozitivele de putere.

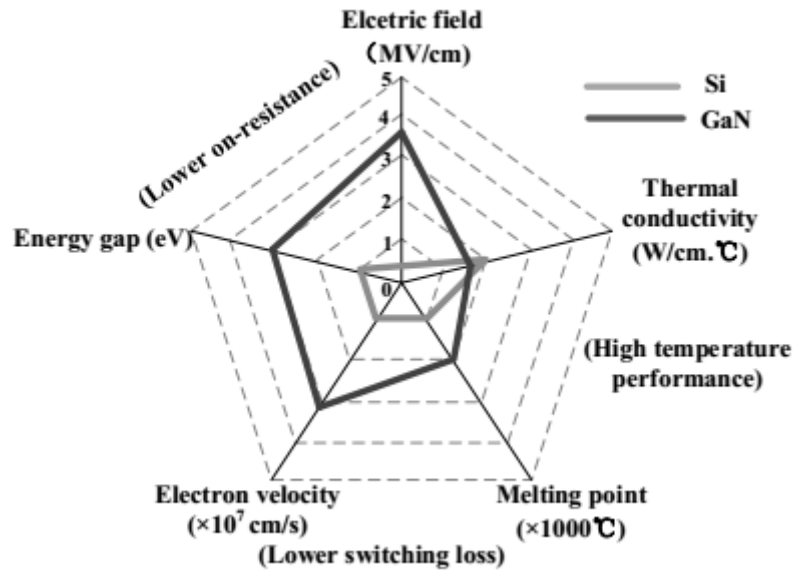


Fig. 1.1. Diagrama comparativă a proprietăților semiconductorilor GaN și Si [59].

Din figura 1.1 se poate observa că GaN are o gamă mai largă de aplicații în domeniul electronicii de putere, de asemenea fiind o cale efectivă în reducerea consumului de energie la nivel global.

Stabilitatea termică și la radiații este datorată legăturilor puternice dintre atomii de Ga și N, aceștia având o diferență mare de electronegativitate, iar contribuția ionică fiind semnificativă în aceste tipuri de legături. GaN poate fi întâlnit cu structurile cristalografice de tip Wurtzite hexagonală sau blendă de zinc cubică. Acest politipism este adesea întâlnit la semiconductorii cu bandă largă. Aceste structuri cristalografice sunt reprezentate în figura 1.2.

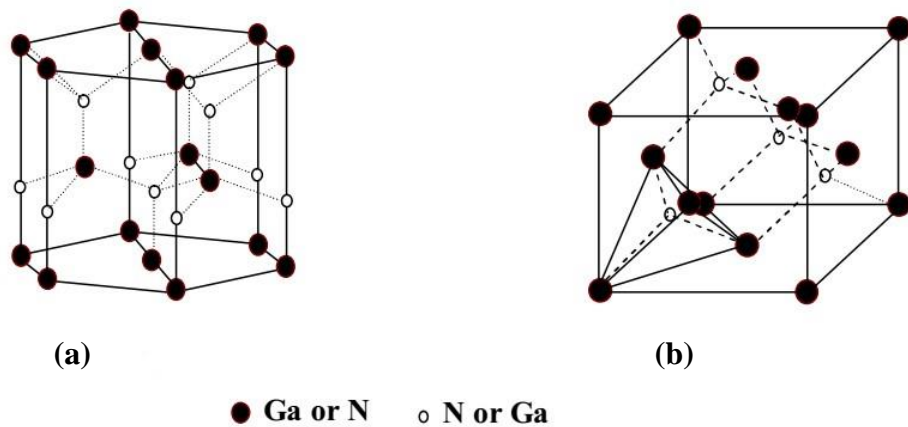


Fig. 1.2. Structura cristalografică a GaN (a) Wurtzite și (b) blendă de zinc.

Nitrurile din grupa a III-a se cristalizează de obicei în structura Wurtzite, care este mai stabilă termodinamic la temperatura mediului ambiant. Structura Wurtzite are celulă elementară hexagonală cu două constante ale rețelei cristalografice a și c . Aceasta conține câte 6 atomi de fiecare tip. Grupul spațial din care face parte structura Wurtzite GaN este P_{63mc} (C46V).

Structura blendă de zinc are celula elementară de tip cubică și conține 4 atomi din grupa III și 4 atomi de N. Ea face parte din grupul spațial T_{2d} (F43M).

Este de așteptat că proprietățile structurilor blendă de zinc și Wurtzite să fie foarte similare, cu excepția faptului că GaN cu structură cubică are împrăștierea fononică mai mică din cauza izotropismului și benzii interzise diferite, precum și nivelului de impurități.

La etapa actuală există diferite tehnici de creștere a GaN, precum depunerea chimică din vapori metal-organici (MOCVD) [60], epitaxia din faza hidridă de vapori (HVPE) [61], epitaxia cu fascicul molecular (MBE), depunerea straturilor atomare (ALD) [62], creșterea amono-termală [63] sau în flux de Na [64]. Tehnicile date permit de a crește material cu calitate superioară ce poate fi utilizat în aplicații optoelectronice sau pentru fabricarea componentelor electronice de dimensiuni sub-micronice cu precizie înaltă.

Nanostructurarea GaN a deschis calea spre o gamă mult mai largă de aplicații, datorită efectelor și proprietăților ce nu pot fi observate în cazul materialului masiv. Structuri precum nanofire, nano-piramide, nanotuburi, nanoparticule, rețele din astfel de nanostructuri sau straturi de dimensiuni nanometrice s-au dovedit a fi mult mai eficiente decât straturile masive, în primul rând datorită suprafeței active enorme sau efectelor cuantice când structurile ajung la dimensiuni de câteva straturi atomare. Pentru elaborarea nanostructurilor din GaN sunt utilizate diverse tehnici, precum creșterea din fază vapori-lichid-solid (VLS), care de obicei este inițiată de un metal catalizator pentru creșterea nanofirelor, HVPE pentru creșterea structurilor tri-dimensionale pe șabloane cu geometrie complicată, dar și tehnici de nanostructurare “top-down”, precum corodarea selectivă pentru obținerea nano-piramidelor, nanotuburilor, corodarea chimică, electro-chimică sau foto-electro-chimică pentru obținerea structurilor poroase, nanoparticulelor sau dotelor cuantice.

În baza nanofirelor de GaN a fost deja demonstrată posibilitatea de a elabora diferite nano-dispozitive precum nanolasere, detectori sau senzori [65]. Laserele în baza acestor structuri au atras o atenție sporită pentru surse ultra-mici de lumină coerentă cu posibilă utilizare în spectroscopie sau transmițători on-chip [66]. De asemenea a fost demonstrată elaborarea tranzistorilor în baza nanofirelor de GaN cu frecvența de comutare mai mare de 10^8 Hz și tensiunea de străpungere de 140 V. Avantajele principale ale acestor tipuri de tranzistori în baza nanofirelor

aranjate vertical pe substrat este integrarea la scară mai mare decât cea actuală și puterea de lucru înaltă [8].

Structuri nanoporoase de GaN precum cele din figura 1.3 s-au dovedit a fi eficiente pentru producerea hidrogenului [7], în optoelectronică ca reflectoare Bragg [1], microLED-uri cu eficiență sporită [4], catozi pentru celule solare în baza perovskite-ului [14].

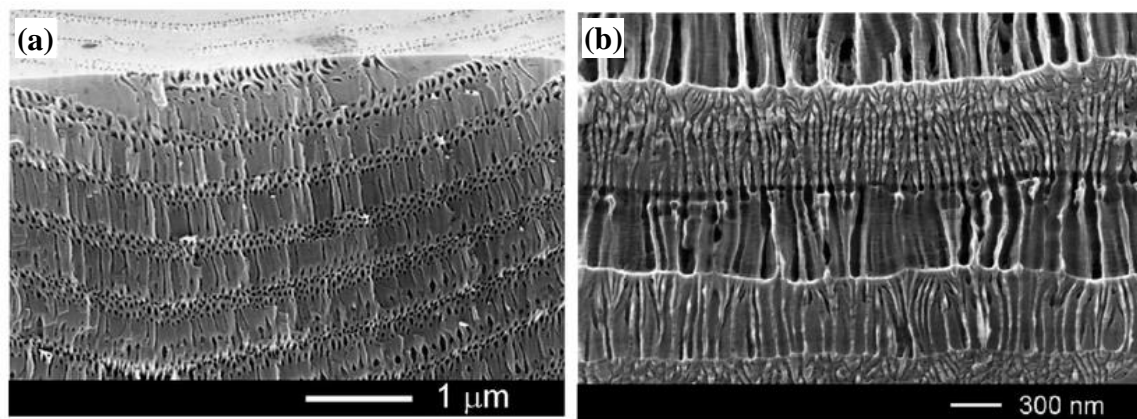


Fig. 1.3. Imagini (la diferite mărimi) ale structurilor poroase de GaN obținute prin corodarea electrochimică și utilizate ca reflector Bragg [1].

Obținerea structurilor tri-dimensionale în baza GaN a fost posibilă prin alegerea substraturilor compatibile sau prin ingineria acestora cu scopul de a permite creșterea ulterioară a GaN cu calitate înaltă. Alegerea Si ca substrat este dificilă datorită diferenței mari a constantelor rețelei precum și a expansiunii termice, ce duce ca rezultat la reducerea calității cristalului de GaN. Prin urmare, s-au încercat diverse tehnici pentru a îmbunătăți calitatea GaN, spre exemplu, prin creșterea unor straturi de nucleiere pe Si ca AlN [67], 3C-SiC [68], sau GaN buffer de o calitate mai joasă. O altă tehnică folosită pentru creșterea GaN cu calitate înaltă pe Si este posibilă prin creșterea GaN pe suprafața firelor de Si cu dimensiuni sub-micrometrice în formă de piramide trigonale (figura 1.4). Acest proces de creștere a GaN a demonstrat o scădere a stresului în material și o calitate îmbunătățită, respectiv. Folosind această tehnică, au fost elaborate micro-nano-LED-uri GaN-on-chip cu posibilitatea emisiei diferitor lungimi de undă [69].

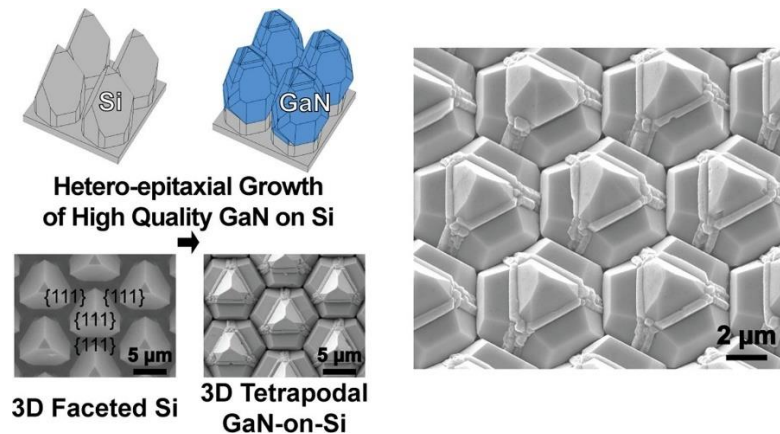


Fig. 1.4 Creșterea hetero-epitaxială a GaN pe nanostructuri de Si pentru rețele de LED-uri GaN-on-Si [69].

O altă strategie de creștere a GaN calitativ este alegerea unui substrat cu care ar avea o diferență mică dintre constantele rețelei. Un astfel de material este ZnO, care se poate crește prin diverse tehnici și în diferite structuri. Avantajul acestei tehnici este că GaN va repeta în totalitate geometria substratului de ZnO, fiind posibil de obținut structuri core-shell ca nanoparticule, nanofire, tetrapozi, precum și structuri tubulare cu geometrii 3D complexe. Un exemplu de structuri tubulare de GaN este prezentat în figura 1.5, unde GaN a fost crescut epitaxial pe nanofire de ZnO, care la finalul procesului sunt corodate în atmosferă de amoniac la temperaturi înalte. Structurile obținute sunt demonstrate a fi monocristaline conform analizei cristalografice [16].

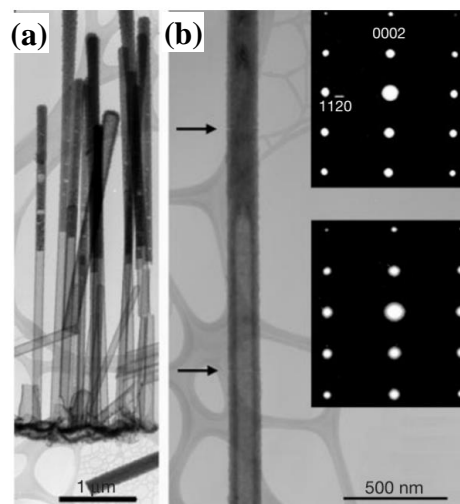


Fig. 1.5. (a) Structuri tubulare de GaN obținute prin creșterea epitaxială a GaN pe substrat de ZnO, (b) și cristalinitatea acestora [16].

Un alt aspect important al GaN este biocompatibilitatea cu celulele vii. Cercetătorii de la Universitatea Carolina de Nord au demonstrat că GaN este material non-toxic ce poate fi utilizat

pentru implanturi biomedicale de la electrozi pentru terapia neuro-stimulativă a pacienților cu Alzheimer, până la tranzistori pentru monitorizarea chimiei sângelui [17]. Acest grup de cercetători au folosit diverse tehnici pentru studiul eliberării ionilor de Ga când GaN este expus în diverse medii care mimează mediul biologic. Ei au observat că GaN este stabil din punct de vedere chimic, ce demonstrează non-toxicitatea acestuia. În plus, funcționalizarea GaN cu diferite proteine sau enzime duc la o selectivitate de legare cu celulele, astfel, funcționalizarea cu anumite proteine a implanturilor în baza GaN le-ar face mult mai stabile decât cele existente la moment [70]. Biocompatibilitatea nanoparticulelor în bază de GaN a fost demonstrată și prin cercetarea interacțiunii directe a acestora cu celulele endoteliale [71]. Autorii au demonstrat că celulele endoteliale porcine pot înghiți particulele de GaN, dar chiar și la concentrații mari în interiorul celulelor, acestea își continuă activitatea metabolică, proliferarea celulară nefiind observată, doar o mobilitate puțin mai scăzută a celulelor fiind observată.

1.2 Oxidul de Titan. Proprietăți fizico-chimice. Aplicații ale TiO₂.

Printre semiconductorii din familia oxizilor metalici, nanomaterialele în baza TiO₂ au atras mult atenția în cercetare și este considerat drept un semiconductor cu potențial aplicativ înalt datorită proprietăților acestuia ca stabilitatea structurală, optică și electronică, non-toxicitatea, rezistența la coroziune, etc. TiO₂ poate fi găsit în 3 forme naturale cristalografice numite *anatas*, *rutil* și *brukit*. În cazul formei brukit, conform literaturii de specialitate, acesta este dificil de sintetizat, în consecință este mai puțin studiat.

În figura 1.6 sunt reprezentate structurile celulelor elementare ale formelor rutil și anatas ale TiO₂ [72]. Ambele forme au structura cristalografică de tip tetragonală legată de un lanț de octaedre de TiO₆, adică fiecare celulă este alcătuită din 6 atomi de oxigen în jurul unui atom de Ti. Aceste structuri cristalografice sunt diferite după modul de împachetare a lanțurilor de octaedre și după modul de distorsiune al octaedrului. În TiO₂ rutil, octaedrul de TiO₆ prezintă o distorsiune ortorombică neregulată, cu o simetrie mai joasă decât în cazul fazei anatas.

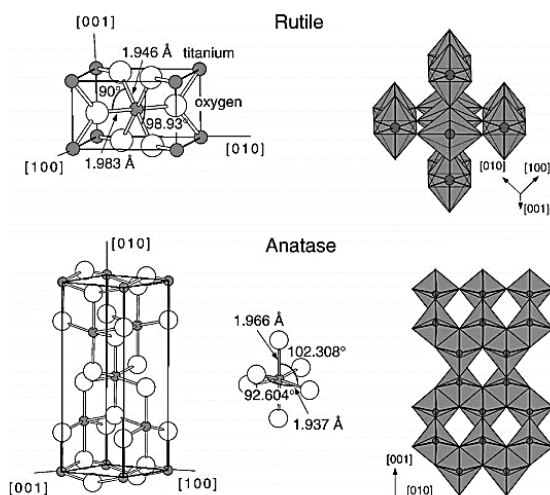


Fig. 1.6. Structurile celulelor elementare ale fazelor rutil și anatas. Celula elementară tetragonală a formei rutil are dimensiunile $a = b = 4.587 \text{ \AA}$, $c = 2.953 \text{ \AA}$, și cea a fazei anatas având dimensiunile celulei $a = b = 3.782 \text{ \AA}$, $c = 9.502 \text{ \AA}$. În ambele structuri, octaedrele cu o distorsiuni slabe sunt unitățile de bază. Dimensiunile legăturilor și unghiurile atomilor de Ti aranjați în octaedru sunt indicate [72].

Oxidul de titan este un semiconductor cu stabilitate chimică înaltă, non-toxic, posedă activitate fotocatalitică și eficiență de conversie fotoelectrică înaltă, este de asemenea un material cu un preț mic de producere. Aceste proprietăți fizice și chimice unice, îl fac drept material excelent pentru conversia energiei solare [73], celule solare funcționalizate cu coloranți [74,75], în celule solare cu heterojoncțiuni [76,77], fotocataliză [78,79], biomedicină [21] și multe alte aplicații [80,81]. În Tabelul 1.2 sunt reprezentați parametrii principali ai oxidului de titan cu fazele anatas și rutil.

Tabelul 1.2. Principalele proprietăți ale materialului TiO_2 .

	Anatas	Rutil
Densitatea materialului, g cm^{-3}	3,83	4,24
Banda interzisă, eV	3,2	3,0
Constantele rețelei, Å	indirect	indirect
Indicele de refracție, n	$a = b = 3,782 \text{ Å}$, $c = 9,502 \text{ Å}$	$a = b = 4,587 \text{ Å}$, $c = 2,953 \text{ Å}$
Mobilitatea electronică, μ (cm^2/Vs)	10	1
Constanta dielectrică	10 - 85	160, perpendicular axei c 100, de-a lungul axei c
Conductibilitatea termică, W/mK	0,62, în nanofire [82]	8,0 [83]

Pentru creșterea straturilor de TiO_2 , sunt utilizate tehnici precum depunerea prin împrăștierea magnetron, metoda sol-gel, depunerea asistată de ioni, depunerea straturilor atomare, depunerea chimică din vapori, sinteza din aerosol, sinteza electrochimică, depunerea electroforetică, creșterea hidrotermală, depunerea chimică din vapori metal-organici, epitaxia asistată de un flux molecular, depunerea cu laserul în impulsuri [84].

Dintre toate aceste tehnici, sinteza electrochimică reprezintă o tehnică relativ simplă, utilizând echipament cu cost redus și timp de sinteză relativ mic. Creșterea are loc prin imersia foliilor de Ti în soluție electrolică și aplicarea unui potențial. În dependență de electrolitul ales, temperatura acestuia, precum și parametrii electrici setați, se pot obține straturi planare, structuri poroase sau nanotuburi auto-ordonate cu lungimi ce variază de la câțiva nanometri până la zeci sau sute de micrometri.

În comparație cu alte forme ale TiO_2 nanostructurat, nanomaterialele uni-dimensionale precum nanotuburile, în special nanotuburile fabricate electrochimic, sunt cele mai potrivite structuri pentru conversia energiei solare, datorită efectului de împrăștiere înaltă a luminii în interiorul structurilor și raportului mare suprafață/volum. Nanotuburile cu orientarea verticală sunt foarte potrivite pentru mobilitatea electronilor de-a lungul tuburilor, care, în consecință, reduc considerabil recombinația la suprafață.

În figura 1.7 este reprezentată calea de transfer a electronilor în straturile subțiri de TiO_2 nanocrystalin și în rețelele de nanotuburi cu orientarea verticală. Structurile tubulare ordonate îmbunătățesc eficiența de colectare a sarcinilor datorită conducției electronice direcționate cu o recombinație minoră a sarcinilor în comparație cu straturile subțiri din nanoparticule de TiO_2 [74].

În cazul elaborării fotoelectrozilor în bază de structuri nanotubulare utilizate pentru fabricarea celulelor solare [85], extinderea suprafețelor interne și externe a materialului duc la mărirea cantității de colorant încorporat, astfel mărindu-se eficiența de conversie a energiei.

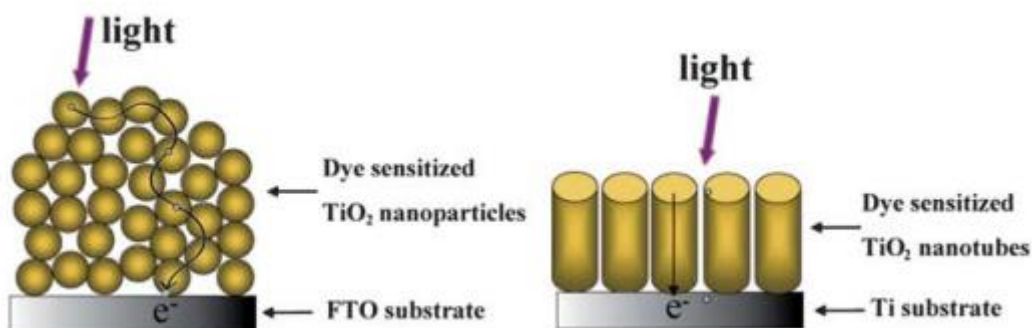


Fig. 1.7. Comparație a traseului electronilor în cazul straturilor din nanoparticule și în cazul nanotuburilor de TiO_2 [18].

Materialul TiO_2 cu structura cristalină nemodificată este capabil să absoarbă o cantitate mică de lumină din spectrul vizibil datorită mai multor aspecte fizice, precum prezența fazelor cristaline mixte anatas și rutil [86], combinarea fețelor cristalelor cu energii de suprafață mari și mici [87], precum și prezența defectelor, ca vacanțele de oxigen sau alte tipuri de defecte structurale [88].

Pentru creșterea performanțelor nanomaterialelor din TiO_2 , s-a încercat de a introduce diferite modificări structurale ale materialului prin diferite tehnici, precum doparea, combinarea cu alte materiale sau modificarea auto-structurală. Doparea cu metale sau nemetale a dus la o considerabilă atracție în cercetare în ultimii ani, deoarece în acest fel are loc reducerea pragului de absorbție spre domeniul vizibil. Îngustarea benzii interzise are loc datorită suprapunerii nivelelor energetice ce promovează o absorbție într-un diapazon mai larg de frecvențe. Formarea nivelelor acceptoare sau donoare în regiunea benzii interzise după doparea materialului de asemenea crește eficiența de absorbție. Doparea cu elemente anionice din blocul-p precum azotul, fosforul sau sulfurul a făcut posibilă îngustarea benzii interzise până la 2,5 – 2,9 eV [89]. Cu toate acestea, astfel de dopări au dezavantajul în recombinația rapidă a golurilor și electronilor datorită vacanțelor de oxigen din material. O separare eficientă a sarcinilor a fost observată când TiO_2 este dopat cu fluor, datorită electronegativității ionilor de F, ce modifică suprafața TiO_2 . Încorporarea ionilor de F ca dopant catalizează formarea planurilor cu energie mare de suprafață relativ cu planurile cu energie joasă de suprafață în TiO_2 . Formarea heterojuncțiilor dintre planurile cu energii joase și energii mari de suprafață îmbunătățesc mobilitatea electronilor și golurilor fotogenerați. În TiO_2 ce constă din familia planurilor {001} și {101}, electronii fotogenerați sunt transferați preferențial de la planurile {001} către {101}, iar golurile de la planurile {101} la {001}.

Dezvoltarea heterojuncțiilor dintre TiO_2 și alte materiale reprezintă un avantaj major al tehnicii de modificare/dopare a TiO_2 cu alte materiale precum semiconductori, materiale carbonice, metale, oxizi metalici, această tehnică favorizând separarea purtătorilor de sarcină fotoexcitați favorizând și respectiv îmbunătățirea reacțiilor fotocatalitice. Conform grupului *Dahl*, procesele fotocatalitice au loc în 3 etape: 1) absorbția fotonilor la suprafața materialului și producerea perechilor electron-gol; 2) separarea purtătorilor de sarcină și migrarea către suprafață; 3) reacțiile de oxido-reducere prin adsorbția reactanților. Mecanismul de fotocataliză la suprafața materialului este reprezentat în figura 1.8 [90].

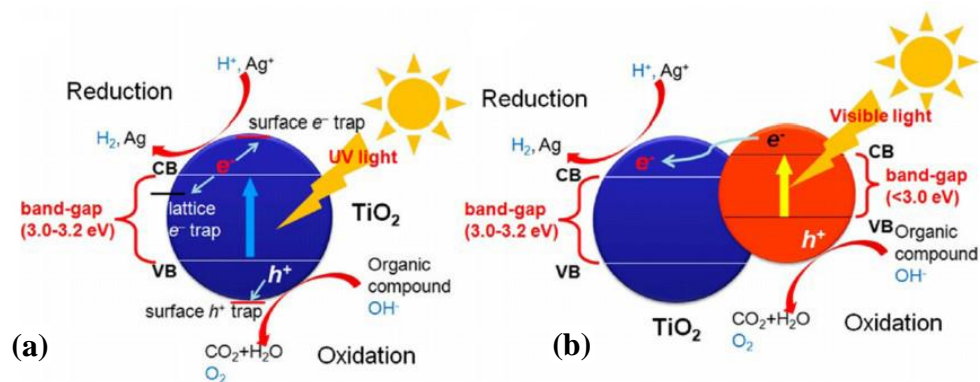


Fig. 1.8. Modelul general al procesului de fotocataliză a materialelor: a) TiO₂ inițial și b) TiO₂/compozit prezentând o heterojuncțiune și captarea sarcinii în TiO₂ și materialul compozit [90].

1.3 Memristorii

Până nu demult se considera că există 3 elemente pasive fundamentale de circuit: rezistorul (1827), condensatorul (1745) și inductorul (1831). În anul 1971, *Dr. Leon Chua* a prezis teoretic al patrulea element în baza simetriei ecuațiilor care descriu teoria circuitului pasiv [91]. *Dr. Chua* a denumit acest circuit ca memristor.

Memristorul este un dispozitiv la scară nanometrică care are proprietăți unice ce pot fi utilizate pentru dezvoltarea sistemelor electronice actuale și a arhitecturilor computerizate. Memristorii reprezintă elemente de circuit pasive cu 2 electrozi la care starea rezistenței depinde de istoria dinamicii tensiunii aplicate sau a curentului. Descrise ca rezistențe cu memorie, memristorii sunt circuite echivalente cu comutatoarele de rezistență cu comutarea a 2 stări, starea cu rezistență înaltă (HRS) când circuitul este deschis, și starea cu rezistență joasă (LRS) când circuitul este închis.

Mai mult decât atât, dinamica unui memristor poate fi asociată cu cea a unei sinapse biologice. Precum mărimea unei sinapse se modifică odată cu aplicarea unui impuls neuronal, valoarea rezistenței memristorului poate fi modificată cu aplicarea unui impuls de tensiune. Acest lucru ne dovedește avantaje importante în domeniul computerizării neuromorfice prin utilizarea memristorilor, densitatea cărora poate ajunge aproape cu cea a sinapselor din creierul uman.

Efectul de comutare a rezistenței apare într-o multitudine de materiale la scară nanometrică ca rezultat al unor fenomene fizice, așa ca redistribuirea ionilor de către câmpul electric aplicat, conducția neuniformă [92], tranziția fazei metal-izolator [93], mișcarea vacanțelor de oxigen [94], mișcarea dopanților de argint [95] și schimbarea stării în materialele calcogenuri [96], captarea sarcinilor în nanostructurile de dimensiuni mici. Diferite structuri de dispozitive sunt încă în

dezvoltare pentru a demonstra care tip de memristor ar fi cel mai optim pentru utilizare comercială. Acest lucru are la bază mai mulți factori precum mărimea dispozitivului, viteza de comutare, puterea consumată, durata de viață și compatibilitatea cu sistemele actuale CMOS. Elaborarea memristorilor, modelarea și design-ul circuitelor vor servi drept primi pași în dezvoltarea sistemelor electronice și arhitecturilor computerizate în baza memristorilor.

Primul memristor experimental a fost elaborat de către o echipă de cercetători de la HP Labs condusă de *Dr. Stanley Williams* [97]. Memristorul dat avea structura crossbar, iar structura pentru comutare la fiecare joncțiune "crossbar" a servit un strat de dioxid de platină, urmat de un monostrat de molecule comutatoare, iar în final un strat de titan. Atunci când au fost utilizate structuri "crossbar" cu electrozi de platină, dispozitivul trebuia elaborat între aceste cinci straturi. După studiul mecanismului intern de funcționare a dispozitivului, a devenit clar că atomii de oxigen din structura dispozitivului migrează prin monostrat și formează oxidul de titan în partea opusă. De asemenea, ei au observat că oxidul de titan s-a format în două structuri diferite, un strat stoichiometric și un strat cu deficiențe de oxigen. Ulterior a fost propusă o metodă nouă de fabricare, având ambele straturi de oxid de titan, stratul cu vacanțele de oxigen și stratul stoichiometric [25]. Testarea acestor dispozitive a arătat că rezistența dispozitivului nu se schimbă atunci când sursa de tensiune este înlăturată, dispozitivele având o caracteristică curent-tensiune în formă de buclă histerezis [97]. În urma acestor descoperiri, HP Labs a realizat o cercetare de lungă durată pentru elaborarea și modelarea dispozitivelor memristive în baza dioxidului de titan [98–103].

1.3.1 Memristorii în baza dioxidului de titan

Structura memristorilor în baza straturilor subțiri de oxid de titan a fost constituită din stratul stoichiometric de TiO_2 și un strat cu vacanțe de oxigen (TiO_{2-x}), ambele fiind plasate între doi electrozi de platină. Dispozitivul elaborat funcționează datorită proceselor de migrare a vacanțelor în stratul cu vacanțe de oxigen. Atunci când se aplică o tensiune pozitivă, numărul vacanțelor de oxigen se mărește. Acest lucru duce la mărirea stratului cu vacanțe de oxigen, iar în consecință are loc micșorarea rezistenței. Când este aplicată o tensiune negativă, se reduce numărul vacanțelor de oxigen și ca urmare, rezistența va crește [97].

1.3.2 Memristori în bază de straturi subțiri

De când echipa de cercetători de la HP Labs a fabricat primul memristor, numeroase grupuri de cercetători au publicat rezultate cu materiale elaborate ce au comportamentul identic

cu cel al memristorilor. Un studiu complet cu referire la identificarea materialelor optimale pentru elaborarea memristorilor încă nu a fost publicat.

Sung Hyun Jo și *Wei Lu* de la Universitatea din Michigan au elaborat memristori în baza siliciului amorf și argint [96]. Odată ce este aplicată o tensiune, ionii de Ag sunt împinși spre Si amorf pentru a scădea rezistența dispozitivului. Grosimea stratului de Si este în acest caz de 120 nm, iar aria însăși a dispozitivului este de $100 \times 100 \text{ nm}^2$. *Sung Hyun Jo* și echipa sa au elaborat memristori utilizând metode speciale [104]. În acest caz, Si amorf și Ag sunt depuși cu o rată ce se schimbă odată cu formarea stratului care are în structura sa o concentrație mică de Ag la un capăt și o concentrație mare de Ag la celălalt capăt. Aceste dispozitive, cu aria de $100 \times 100 \text{ nm}^2$, au o durată de comutare mică, de numai 5-10 ns în comparație cu alte tipuri de memristori descriși în referința [96].

Antonio S. Oblea și echipa sa au elaborat memristori în bază de calcogenuri în care straturile de Ge_2Se_3 , Ag_2Se și Ag au fost plasate între electrozi de Wolfram [95]. Dispozitivele în acest caz au un diametru de 180 nm și au fost elaborate prin depunerea mai întâi a unui substrat de Si_3N_4 , urmat de un proces de corodare a unor ferestre, prin care mai apoi urma depunerea straturilor active pentru dispozitiv. În acest caz, electrozii de W au dimensiunea de $80 \times 80 \text{ }\mu\text{m}^2$.

Nadige Gergel-Hacklet și echipa sa au elaborat memristori flexibili care au fost depuși pe peliculă transparentă [105]. Dispozitivul este elaborat prin lăsarea unei soluții de titanium izopropoxid să se hidrolizeze pentru formarea unui strat de 60 nm de TiO_2 amorf între doi electrozi de Al. Acest dispozitiv, având o suprafață de 4 mm^2 demonstrează o rată on/off mai mare de 10000:1 și are capacitatea retenției datelor de 14 zile.

Memristori în baza TiO_2 au fost de asemenea elaborați folosind un strat suplimentar de TiO_{2+x} la stratul stoichiometric. În acest caz, abundența atomilor de oxigen va încărca negativ stratul, care teoretic va produce un memristor cu sarcini care vor migra în direcție opusă stratului de TiO_{2-x} . *Prodomakis* și echipa sa au elaborat memristori în baza $\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2+x}$ care posedă efect memristiv cu o arie activă de la 1 la $25 \text{ }\mu\text{m}^2$ [94].

1.3.3 Aplicații ale memristorilor

Cele mai promițătoare aplicații ale memristorilor sunt memoriile non-volatile [27], [26], [106], [107], arhitecturile neuromorfice [96], [108], [109], [110] și implementarea circuitelor logice pentru design-ul circuitelor digitale [111].

Memoriile non-volatile pot fi elaborate în baza dinamicii rezistenței memristorului. Pentru stocarea unui singur bit de informație, rezistența înaltă ar reprezenta „0” logic, rezistența joasă ar

reprezenta „1” logic. Memoriile non-volatile în baza memristorilor ar putea stoca o cantitate mult mai mare de informație pe o unitate de suprafață în comparație cu tehnologia actuală [25]. O densitate și mai mare poate fi obținută prin utilizarea memristorilor ce pot memora mai multe stări logice [28]. Mai multe publicații au arătat elaborarea memristorilor, unde acesta este capabil să mențină câteva stări a rezistenței la aplicarea unui număr de impulsuri de tensiune [95].

Sistemele neuromorfe în baza memristorilor ar putea fi dezvoltate, unde memristorul menține o valoare ce ar reprezenta mărimea unei sinapse într-o rețea neuronală. Ideea utilizării dispozitivelor cu rezistență care poate fi modificată în rețelele neuronale artificiale (RNA) are o istorie lungă și a început în anii 1960 [112]. Lucrul de mai devreme a fost totuși pus în viziune mai clară în ultimele 3 decenii, necesitatea fiind elaborarea unor microprocesoare performante ce ar substitui pe cele din tehnologia actuală. O altă elaborare semnificativă în acest context au fost memristorii în baza peliculelor subțiri de oxid de wolfram și siliciu amorf, însă rezultatele nu au fost suficient de convingătoare pentru o continuă dezvoltare și investigare [92]. Mai târziu, acest subiect a apărut în viziune prin câteva publicații pe tema memristorilor în baza oxidului de titan și demonstrarea proceselor de dependență a plasticității de frecvența semnalului de intrare a memristorului, precum și potențarea pe termen scurt sau lung („spike time dependence plasticity și short- and long-term potentiation”) [96], [113] în dispozitive cu rezistența comutabilă [114], identic cu mecanismele observate în neuroni. Astăzi, principalul motiv/idee al dezvoltării rețelelor neuronale artificiale reiese din faptul că creierul rămâne cel mai eficient, conform vitezei de procesare a informației și consumului de energie, pentru un număr mare de operațiuni, precum recunoașterea și clasificarea obiectelor, în comparație cu tehnologia computerizată actuală.

În cel mai simplu model abstract, RNA pot fi reprezentate printr-un grafic cu nodurile ce ar reprezenta neuronii și marginile graficului ce ar reprezenta sinapsele (figura 1.9). În paralel, fiecare nod procesează informația de la intrare ce vine de la neuronul precedent, iar apoi este transferată următorului nivel de neuroni. De exemplu, un neuron poate procesa sumarea semnalului de intrare, fiecare având o manșă de mărime, urmată de o funcție de prag a nodului. Dându-se o structură specifică a rețelei, funcționalitatea acesteia poate fi definită de mărimea sinapselor, care se pot ajusta în timpul procesului de învățare. Pentru a avea o complexitate ca cea a creierului uman, ar trebui să avem aproximativ 10^{11} noduri în rețea, iar fiecare nod să fie conectat cu circa alte 10^4 noduri în rețea. Acest lucru ar mima un sistem biologic. Cu toate acestea, o astfel de rețea este foarte greu de realizat, deoarece performanța soft-urilor de emulare sau a părții hardware adaptate iese din funcțiune la un număr cu multe ordine mai mic decât cel din sistemele biologice.

Dezvoltarea tehnologiei cu memristori ar putea schimba situația dramatic. Structura rețelei neuronale ar putea fi implementată prin conceptul tehnologiei hibride CMOS/memristori, structura CMOS reprezentând un neuron, iar memristorii reprezentând sinapsele artificiale (figura 1.9). Având un număr mare de sinapse, orice implementare practică a unei rețele neuronale ar permite schimbarea dimensiunii sinapselor în paralel, altfel procesul învățării ar fi prea lent. Mecanismul principal de învățare eficientă în rețelele biologice a fost postulat de către Hebb în anul 1949, care a observat că schimbarea dimensiunii sinapsei depinde de durata impulsului/impulsurilor de la neuronii precedenți sau următori [115]. Ponderele unei sinapse va fi mai mare dacă doi neuroni sunt activați simultan, și se micșorează când aceștia sunt activați separat. Proprietățile analogice ale dispozitivelor memristive permit o mimare eficientă a procesului de învățare Hebbiană în RNA.

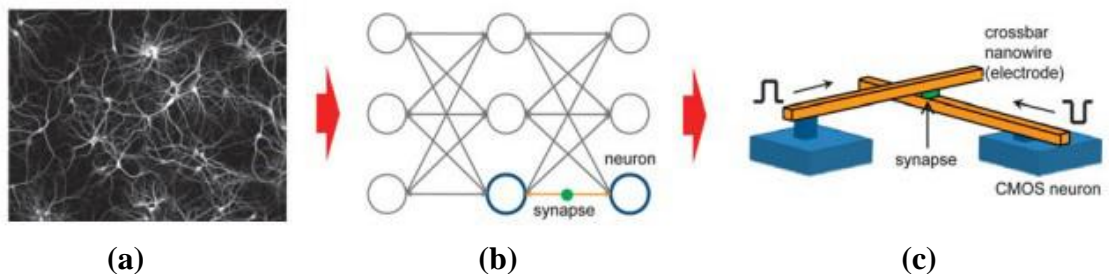


Fig. 1.9. Rețele neuronale: (a) imagine a unei rețele de neuroni din hipocamp, (b) modelul grafic corespunzător, și (c) ideea principală de implementare în comun cu tehnologia CMOS actuală, circuit CMOS/memristor [116].

1.4 Micro- și nanomotoare. Tipuri și aplicații.

Micro- și nanomotoarele sunt dispozitive la scară micro-, respectiv nanometrică, elaborate pentru a efectua o anumită mișcare mecanică, precum rotația, rularea, transportul, contracția, sau un comportament colectiv, ca răspuns la anumiți stimuli. Acestea sunt construite din câteva componente la scară micro- sau nanometrică, fiecare din ele putând fi funcționalizate biologic sau chimic și opera utilizând aceeași sursă de energie. De fapt, aceste dispozitive sunt în principal caracterizate în funcție de tipul energiei folosite pentru activare, deoarece mecanismul de lucru este strâns legat de sursa de energie, care poate fi carburant (natural sau sintetic), sau o sursă fizică (lumina, câmpul magnetic, câmpul electric, undele acustice ultrasonore). Atunci când se elaborează micro/nanomotoarele sintetice, cercetătorii sunt de obicei inspirați din natură, precum în cazul realizării motoarelor biologice. Printre aspectele cele mai des studiate ale motoarelor

biologice sunt simplitatea cu care acestea produc o anumită sarcină complexă și diferite aspecte fizice legate de procesul de propulsie a lor.

Mișcarea autonomă a micro- și nano-obiectelor în mediul lichid este un subiect intens studiat la etapa actuală, [29–33], având un potențial aplicativ înalt în biologie și medicină [34–36], spre exemplu, pentru manipularea celulelor sau bacteriilor patogene circulatorii din corpul uman [37]. Transportul medicamentelor [36], hipertermia [38] pentru tratarea cancerului și chirurgia autonomă [39] reprezintă la fel subiecte cu perspectivă.

Dintre conceptele posibile pentru mișcarea autonomă determinată a obiectelor la scară micro- și nanometrică, propulsia catalitică a particulelor elaborate artificial este cea mai dinamică arie în dezvoltare în domeniul nano-motoarelor inteligente sintetice [32,33], [39,117–120]. Micro- și nanomotoarele catalitice capabile de propulsie au fost demonstrate prin micro- și nanoparticule Janus [119], [121],[122], nanofire [123], structuri tubulare [34], [35], [117], [124].

Micromotoarele tubulare cunoscute ca cele mai rapide și eficiente micromotoare [125], de obicei au o structură cu pereți multipli [126]. Pentru elaborarea lor, sunt necesare câteva etape iterative și de durată, de asemenea și tehnologii la scară mică trebuie adaptate, precum tehnica înfășurării, depunerea straturilor subțiri din fază de vapori [126] sau metoda electrodepunerii strat-cu-strat. În plus, micromotoarele tubulare, în special cele cu propulsie datorată formării bulelor de gaz, raportate până în prezent, sunt elaborate în baza metalelor nobile precum Pt, Ag [127], care au ca dezavantaj principal prețul mare de producție sau stabilitatea slabă.

Micromotoarele artificiale, mișcarea cărora este determinată de efectele catalitice, au dezavantajul incompatibilității reacțiilor în baza H_2O_2 cu sistemele biologice, deoarece peroxidul de hidrogen este un agent oxidant puternic și este periculos pentru țesuturile biologice și celulele vii. Prin urmare, mecanismul de mișcare catalitică prin țesuturile vii trebuie optimizat din punct de vedere al biocompatibilității. Mișcarea obiectelor prin mediul lichid poate fi obținută prin diverse efecte fizice, precum electroforeza, [128] difuzoforeza [129] sau magnetoforeza [130], [131].

Tipuri de nanomotoare

Nanomotoare catalitice cu activare chimică

Nanomotoarele care utilizează “combustibili” chimici sunt propulsate de reacțiile chimice ce au loc la interfața dintre materialul catalitic (parte a micromotorului) și însăși carburantul, care poate fi adăugat în mediul lichid. În dependență de reacția ce are loc, propulsia poate avea loc în urma producerii bulelor sau stabilirii unui gradient de concentrație ce implică mecanisme de auto-

foreză. Dintre diferiții carburanți raportați până în prezent pentru micro- și nanomotoarele sintetice autonome, cel mai des utilizat este peroxidul de hidrogen. Peroxidul de hidrogen a fost utilizat pe larg nu numai ca carburant pentru propulsia micro/nanomotoarelor dar și pentru studiul mecanismelor de bază ce produc mișcarea acestora. Sunt cunoscute două clase de micro/nanomotoare autonome consumatoare de peroxid de hidrogen ce corespund a două mecanisme primare de propulsie: motoare auto-foretice și motoare activate de bulele de gaz formate în urma reacțiilor chimice.

Totuși, carburanți alternativi precum apa sau combinații specifice acizi/baze au atras o atenție sporită datorită biocompatibilității și toxicității joase asupra organismelor și mediului înconjurător, calități care sunt esențiale pentru utilizarea biomedicală *in-vivo* și monitorizarea mediului.

Motoare auto-foretice

După raportarea primelor micro/nanomotoare acum mai mult de un deceniu în urmă, cercetătorii au propus un singur mecanism care ar descrie perfect mișcarea motoarelor, un mecanism ideal care ar putea fi aplicat la toate sisteme de propulsie autonomă. Cu toate că primele motoare autonome au fost raportate ca având propulsie datorată formării bulelor la componenta catalitică a motorului [132], studiile ulterioare pe structurile bimetalice de forma unor nanofire au demonstrat că mecanismul de mișcare, direcția și viteza, toate depind de structura motorului și compoziția acestuia. *Sen, Malouk, Crespi* și echipele acestora au sintetizat nanofire bimetalice din Au/Pt prin depunerea electrochimică a componentelor acestora în membranele de alumina și au observat că nanofirele se mișcă autonom în soluția de peroxid de hidrogen [133]. Ei au determinat că mișcarea firelor nu este de tip Browniană și că aceasta este direcționată spre capătul cu Pt. Cu toate acestea, pentru nanomotoarele catalitice în formă de nanofire descrise anterior, modelul tensiunii de suprafață nu poate explica direcția mișcării, care cercetătorii au considerat-o a fi din cauza polarității suprafeței cu Au. Inspirați de faptul cum celulele își mențin câmpul electric dinamic, același grup de cercetători au propus mai târziu un mecanism de auto-foreză ce implică descompunerea electrochimică a peroxidului de hidrogen la ambele capete, cu Au și Pt [134]. Acest mecanism implică fluxul de electroni și protoni în interiorul particulei, împreună lucrând ca o celulă galvanică scurtcircuitată. Conform acestui mecanism, oxidarea peroxidului de hidrogen are loc preferențial la capătul cu Pt, care servește drept secțiunea catodică, în timp ce reducerea peroxidului de hidrogen și oxigenului are loc la capătul cu Au, ce servește drept secțiunea anodică (figura 1.10). Combinând diferite metale în structură și studiind reacțiile care au loc la fiecare capăt

metalic ca o reacție de jumătate de celulă, autorii au conchis că mișcarea direcționată este întotdeauna corelată cu potențialele metalelor catalitice individuale [135]. Prin urmare, pentru oricare nanofir cu structura bimetalică, ei puteau să prezică perfect nu numai direcția mișcării nanofirului, dar și rata de reacție, astfel că având o diferență de potențial mai mare dintre metale va rezulta și o viteză de propulsie mai mare.

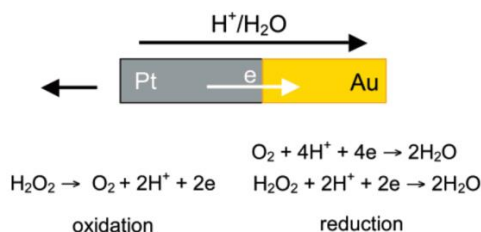


Fig. 1.10. Procesul de descompunere electrochimică bipolară a unui nanofir din Pt/Au [135].

Forma și simetria micro- și nanomotoarelor este crucială pentru determinarea mecanismului de mișcare. De exemplu, un gradient al nanofirelor de Au/Pt descrise anterior, ar duce la o mișcare de-a lungul axei lungi, care implică o forță minimă de tragere [133], în timp ce în cazul nanoparticulelor sferice, având o simetrie totală, forța sumară creată de un astfel de gradient ar fi zero. Este de asemenea interesantă mișcarea particulelor Janus, care este determinată de asimetria suprafeței [122]. Prin urmare, asimetria reprezintă un element critic de design al micro- și nanomotoarelor.

Direcționarea nanomotoarelor cu formă sferică a fost pentru prima dată descrisă de către echipa lui *Ke*. Aceștia au studiat particule de oxid de siliciu care au fost acoperite asimetric cu platină, în soluție de H_2O_2 [136]. Ei au observat că regiunea acoperită cu Pt era orientată în sens opus direcției de mișcare a nanomotoarelor (figura 1.11) și că orientarea particulelor nu a fost afectată de către interacțiunile particulă-suprafață.

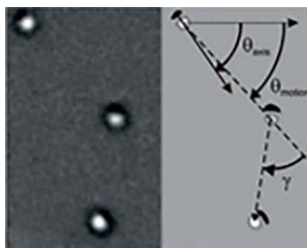


Fig. 1.11. Nanomotoare în baza nanoparticulelor de oxid de siliciu acoperite neuniform cu un strat subțire de Pt [136].

În micro- și nanomotoarele care se mișcă datorită mecanismelor de electroforeză sau difuzoforeză, mișcarea este în special determinată de către puterea ionică și viscozitatea mediului lichid. De fapt, viscozitatea este elementul decisiv pentru nanomotoare, pentru că mișcarea la scară nanometrică este determinată de dinamica fluidului la valorile mici Reynolds [137]. Valoarea Reynolds reprezintă raportul dintre forțele de inerție și forțele de frecare vâscoasă. Expresia sa matematică este:

$$Re = \rho\omega l/\mu \quad (1.1)$$

unde ω este viteza fluidului, în [m/s], l este dimensiunea caracteristică în [m], ρ este masa volumică a fluidului, în [kg/m³], iar μ este viscozitatea dinamică a fluidului, în [Pa•s]

Micromotoare cu propulsie în baza bulelor de gaz

Propulsia în baza bulelor a fost primul mecanism raportat al micro/nanomotoarelor. Formarea bulelor are loc datorită ruperii moleculelor de peroxid de hidrogen în apă și oxigen de către nanomotoare în prezența unuia sau mai multor metale de tranziție (de exemplu Pt, Ag, Mn, sau Ni). Primul micromotor cu mișcare în baza bulelor a fost elaborat de către grupul *Ismagilov* și era în formă de plăci semicilindrice cu o regiune mică de Pt pe suprafață. În prezența peroxidului de hidrogen, aceste motoare propulsau evident datorită generării bulelor în regiunea unde era depus Pt. Inițial, această clasă de micro/nanomotoare avea dezavantaje precum mișcarea dictată de limitarea puterii ionice. Totuși, optimizând parametrii experimentali, precum geometria motoarelor, cercetătorii au reușit să depășească unele din aceste probleme, creând tipuri de traiectorii noi, care permit noi funcții mecanice la scară nanometrică.

Tehnici litografice au fost implementate mai apoi pentru elaborarea micromotoarelor cu mișcarea de rotație mai eficiente. De exemplu, lucrând cu nanofire bimetalice din Au/Ni, care era deja cunoscut de a avea mișcarea după sau împotriva acelor ceasornicului în prezența peroxidului de hidrogen, grupurile de cercetători *Fournier – Bidoz* au obținut micromotoare cu viteze înalte de rotație depunând un segment de Au pe alt segment de Ni într-o membrană poroasă de oxid de aluminiu (figura 1.12) [138].

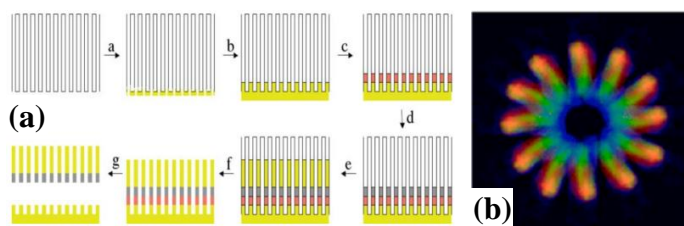


Fig. 1.12. (a) Procesul de fabricare a nanofirelor cu structura Au/Ni și (b) direcția de mișcare după sau împotriva acelor ceasornicului în soluție de H_2O_2 [138].

Grupul *Qin* a adaptat arhitecturile în formă de nanofire folosind litografia pe fire (OWL) în sinteza directă pe șablon a nanomotoarelor de Au/Pt, care permitea acoperirea unei fețe a nanomotoarelor cu Au (figura 1.13) [139]. În această configurație, nanomotoarele trebuiau ancorate pentru a produce rotația.

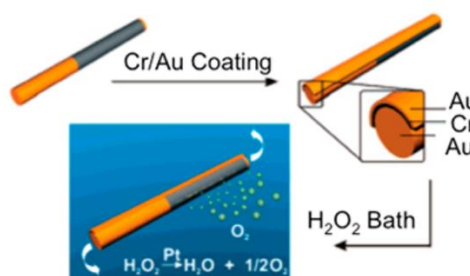


Fig. 1.13. Nanomotoare fabricate prin metoda litografiei pe fir [139].

O tehnică litografică abilă, care a fost pe larg utilizată pentru fabricarea micro/nanomotoarelor heterogene cu autopropulsie, este creșterea prin umbrire dinamică, prezentată în figura 1.14. Prin această tehnică de depunere asimetrică a secțiunii catalitice a nanomotoarelor, grupul *He* au creat nanofire din Si/Pt (figura 1.14a), Si/Pt cu forma geometrică de tip L (figura 1.14b), nanofire și nanoarcuri rulante din Si/Ag, care se puteau mișca autonom în prezența H_2O_2 [140]. Motoarele de forma L se puteau mișca în ambele direcții ale acului de ceasornic, dar în toate cazurile acestea erau împinse din regiunea unde era depusă Pt.

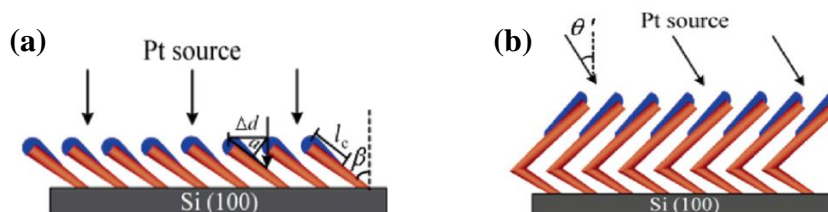


Fig. 1.14. Procesul de litografie prin umbrirea dinamică pentru producerea nanomotoarelor în baza nanofirelor de (Si/Pt) (a) drepte și (b) în forma L cu acoperire de Pt pe unul din capete [140].

Grupul *Mei* au deschis calea cea mai avansată în micro/nanomotoarele activate de bule prin dezvoltarea micromotoarelor tubulare catalitice, fabricate prin metoda rulării nanomembranelor anorganice datorită stresului format în material (figura 1.15) [124]. Cu toate că alegerea materialelor este limitată de parametrii ce definesc relaxarea și generarea stresului în material în procedura de rulare, această tehnică simplă și reproductibilă permite elaborarea diferitor geometrii tubulare, toate acestea incluzând un strat catalitic în interior, și este justificabil pentru producerea în masă.

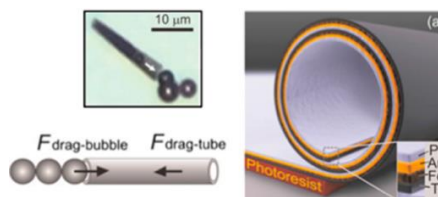


Fig. 1.15. Procesul de elaborare a micro/nanomotoarelor din câteva straturi subțiri ce se auto-rulează datorită stresului creat, unde un strat de material catalitic se află în interiorul tubului [124].

Primul micromotor tubular raportat în baza structurii nanotubulare Ti/Fe/Au/Ag ce folosea Ag ca strat catalitic în interiorul structurii era propulsat datorită mecanismului de replicare produs de către microbulele eliberate și a demonstrat viteze de propulsie de până la 720 nm/ms [124]. Versiunile ulterioare a acestor micromotoare tubulare elaborate foloseau Pt ca strat în interior, care este superior Ag în descompunerea peroxidului de hidrogen, și includea un strat magnetic care permitea controlul direcționat al micromotoarelor utilizând un câmp magnetic din exterior [141]. Cu toate că micromotoarele tubulare de acest tip sunt mult mai lungi decât cele de tip nanofir descrise anterior, acestea pot căpăta viteze de până la 2 mm/s și pot fi elaborate pentru a urma anumite traiectorii specificate (rotații, curburi, sau mișcări de rotație).

Micro/nanomotoare cu propulsia indusă de moleculele de apă

Mișcarea indusă de moleculele de apă este interesantă pentru micro/nanomotoarele destinate aplicațiilor biologice, deoarece apa, de obicei este prezentă în mediul biologic. Ideal, motoarele autonome propulsate cu ajutorul apei ar capta direct energia chimică din mediul în care se află cu convertirea în energie mecanică (mediul ar servi drept sursă de energie). Acest lucru ar putea fi obținut prin reacția apei cu anumite metale non-nobile în motoare prin unul din următoarele mecanisme: propulsia prin împingere în urma detașării bulelor de gaz sau propulsia pură difuzoretică.

Grupul *Gao* au raportat primul micromotor catalitic care folosește apa drept carburant, care era elaborat din microsferă parțial acoperite cu aliaj Al/Ga (figura 1.16) [142]. Structura asimetrică permite generarea spontană a bulelor de hidrogen pentru propulsie și atinge o viteză de 3 mm/s. Reacția Al cu apa este bine cunoscută: în acest caz, are loc generarea bulelor, dar de asemenea duce la pasivarea rapidă a suprafeței Al.

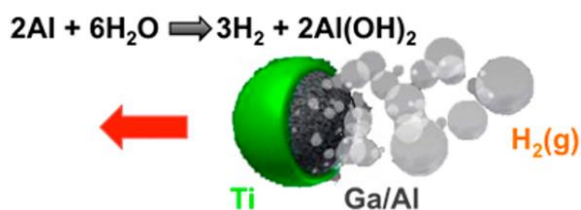


Fig. 1.16. Micromotor catalitic din Ga/Al ce folosește apa drept combustibil [142].

Implementarea micro- și nanomotoarelor ce folosesc apa drept combustibil are ca dezavantaj principal timpul scurt de viață. Totuși, acestea reprezintă punctul de start pentru dispozitivele autonome biocompatibile de viitor, a căror energie necesară pentru propulsie va fi generată direct din mediul în care se află dispozitivul.

Micromotoare în baza „combustibililor” acizi și baze

Micro- și nanomotoarele care utilizează acizii sau bazele ca carburant sunt foarte importante datorită omniprezenței mediului acid și bazic în sistemele biologice (ca de exemplu mediul acid din stomac) și în procesele industriale. La fel ca și în cazul utilizării apei ca carburant, cu acizii și bazele carburantul la fel se află în mediul înconjurător micromotoarelor. Grupul *Dey* au testat și propus modele pentru mișcarea verticală dependentă de pH în baza descompunerii peroxidului de hidrogen alcalin de către cristale polimerice funcționalizate cu particule de Au, în rezultat, bulele de oxigen formate ducând la propulsia cristalelor [143]. În baza acestor teste, ei au elaborat ulterior „micro-roboti catalitici inteligenți” formați din microsferă polimerice modificate cu nanoparticule de Pd, care se mișcă diferit în dependență de pH-ul mediului, analog cu multe microorganisme [144]. Cu toate că sunt simetrice, micromotoarele posedă o mișcare neomogenă, în pași, de translație, verticală și chiar mișcare în impulsuri, mișcarea fiind optimă în domeniul pH-ului de 7,1 – 10,1. Viteza motoarelor este direct proporțională cu pH-ul.

Grupul *Gao* au creat “micro-rachete” tubulare în bază de polianilină, care propulsează autonom în mediul puternic acid [145]. Ei au elaborat micromotoarele prin metoda electrodepunerii [146], obținând un strat de Zn pe suprafața interioară, care, în mediul acid provoacă reacții de oxido-reducere în urma cărora are loc eliberarea bulelor de hidrogen (figura

1.17). Aceste micromotoare ating viteza de mișcare de până la 1050 $\mu\text{m/s}$, însă reacțiile catalitice au o durată de viață foarte scurtă (20 secunde – 2 minute).

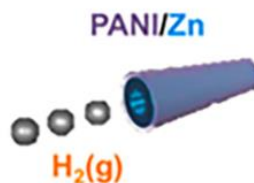


Fig. 1.17. Micromotor în baza PANI/Zn ce poate propulsa în mediu acid [145].

Pe lângă micro/nanomotoarele care utilizează ca carburanți acizii sau bazele, cercetătorii au elaborat dispozitive care pot utiliza multiple tipuri de carburanți. De exemplu, grupul *Gao* au elaborat micromotoare de tip Janus ce pot utiliza carburanți multipli, aceste micromotoare sunt elaborate din particule sferice de Al parțial acoperite cu Pd, care sunt propulsate de către bulele de hidrogen prin împingerea înainte în mediul acid sau bazic, și împingerea înapoi de bulele de oxigen în mediul ce conține H_2O_2 (figura 1.18) [147].

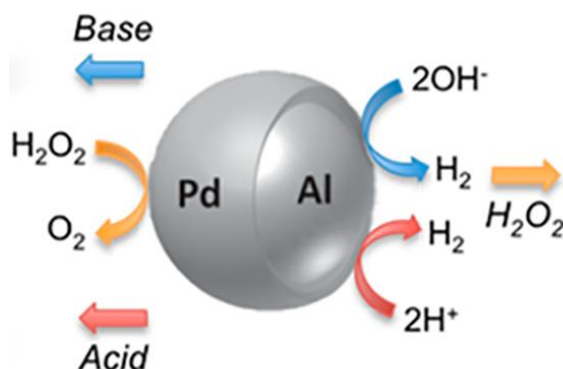


Fig. 1.18. Micromotor în baza nanoparticulei sferice de Al cu acoperire parțială cu Pd ce poate propulsa în mediu acid, bazic sau în H_2O_2 [147].

Aceste realizări au permis pentru prima dată o vizualizare clară sub microscopul optic a bulelor create de către micromotoarele autonome de tip Janus. În condiții extreme acide sau bazice, stratul de oxid de Al extern se descompune, lăsând stratul de Al expus mediului. Reacția dintre Al și mediul acid sau bazic duce la generarea spontană a bulelor de hidrogen. Aceste micromotoare multilaterale utilizează unul sau mai multe surse de carburanți în dependență de mediul în care se află și se propulsează rapid și într-un diapazon larg de pH, astfel având o perspectivă înaltă pentru aplicațiile de viitor.

Motoare activate cu lumină

Lumina este unul dintre cei mai atractivi carburanți pentru micro- și nanomotoare, deoarece este o sursă de energie regenerabilă care se poate controla ușor, nu necesită conexiuni fizice la micromotoare, și de obicei nu duce la formarea impurităților. Lumina este radiația electromagnetică esențială care, în dependență de lungimea de undă, prezintă diferite caracteristici și poate induce anumite stări de excitare în structurile fotosensibile. Lumina poate fi polarizată, care permite utilizarea acesteia într-un domeniu spectral foarte îngust și domenii de timp foarte mici. De fapt, tehnicile moderne permit manipularea luminii la rezoluție nanometrică. Până la moment, cele mai multe micro/nanomotoare propulsate cu ajutorul luminii utilizează lumina din spectrul ultraviolet sau vizibil.

Printre diferitele mecanisme de propulsie, lumina reprezintă unu dintre cele mai interesante surse de energie și are perspective importante pentru aplicații ce implică micro/nanomotoarele fotoactivate și controlabile. De exemplu, grupul *Mou* a demonstrat micromotoare propulsate de bule prin activarea cu lumină [148]. Grupul *Esplandiu* a elaborat de asemenea un tip de sistem de micro-pompe din materiale semiconductoare, la fel activate de lumină [149]. Grupul *Dong* au demonstrat propulsia eficientă a micromotoarelor de tip Janus cu structura TiO_2/Au activate de lumina UV în mediul lichid [150]. Grupul *Xuan* au elaborat nanomotoare în bază de oxid de siliciu care pot fi activate cu ajutorul luminii în infraroșu apropiat (NIR) [151]. Grupul *Palacci* au realizat particule coloidale care sunt auto-organizate prin fotoactivare [152]. Grupurile *Chen* și *Dai* au propus diferite metode de control al direcției de mișcare a micromotoarelor activate cu lumină [153,154]. Micro/nanomotoarele activate cu lumină, posedă în principal două avantaje majore: viteza motoarelor poate fi controlată prin intensitatea luminii și mecanismul de comutare on/off este rapid. Cele mai multe micro/nanomotoare activate de lumină raportate până în prezent sunt activate cu lumina UV sau NIR, care limitează utilitatea acestora, în special pentru mediul ambiant, senzori și aplicații în diagnostica biomedicală. Grupul *Zhou* au elaborat micromotoare de tip Janus în baza $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Au}$ activate cu ajutorul luminii vizibile și care au demonstrat mișcare autonomă în soluție cu concentrația mică de H_2O_2 . Prin controlul intensității luminii aplicate, viteza micromotoarelor poate fi ajustată, iar mișcarea poate fi începută sau oprită brusc controlând sursa de lumină, timpul de comutare fiind rapid [155].

1.5 Aeromateriale. Tehnologii de producere a aeromaterialelor și aplicații.

Până nu demult se credea că materialele trebuie să fie elaborate din material dur sau chiar din metal, pentru a asigura stabilitate și potențial performant. În ultimele decenii a apărut o nouă

tendință de fabricare a materialelor. Materialele moderne sunt ultra-ușoare și se dovedesc a fi extrem de performante. Flexibilitatea și procesul de producere cost-efectiv a dus la apariția materialelor care combină avantajele a diferitor tipuri de materiale, de exemplu materiale compozite elaborate din fibre naturale sau sintetice cu plastic, sau compozite polimeri - nanostructuri ceramice.

Aeromaterialele, precum sunt aerogelurile, reprezintă materiale tri-dimensionale ultra-ușoare cu porozitatea foarte mare, formate din rețele de nanostructuri de diferite dimensiuni și forme precum nanofire, nanotuburi sau nanopelicle. Grupul *Jung* a reușit să creeze aerogeluri în bază de nanotuburi și nanofire de Ag, Si sau MnO₂. Ei au observat că, dacă o suspensie coloidală din astfel de structuri 1D este amestecată cu apă, la o anumită rată de amestec structurile se vor interconecta formând un aerogel atunci când apa este extrasă/evaporată, de cele mai dese ori la punctul supercritic (CPD) (figura 1.19). Ca rezultat, aceste obiecte 1D reprezintă ramuri ale unei structuri 3D. Dacă structurile folosite au forma 2D, atunci acestea vor avea o contribuție și mai mare la viscozitatea gelului inițial, iar transformarea în aerogel este de asemenea posibilă. Conform autorilor, aerogelurile de MnO₂, elaborate de către ei, au o suprafață activă de 82,2 m²/g, iar în cazul celor din nanotuburi de carbon suprafața activă este de 1011 m²/g [156].

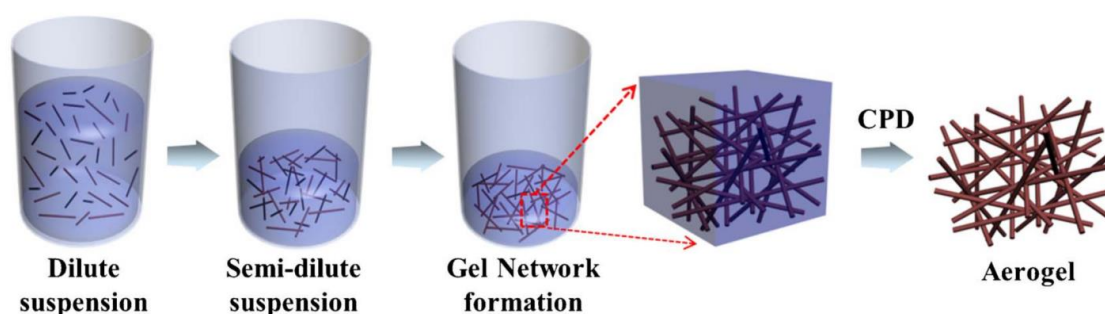


Fig. 1.19. Reprezentarea schematică de obținere a aeromaterialului din nanotuburi de carbon [156].

De asemenea este posibilă obținerea aerogelurilor din oxizi metalici precum Al₂O₃, TiO₂ sau SiO₂. Grupul *Moner-Girona* au elaborat aerogel în baza nanoparticulelor de SiO₂ utilizând tehnica de hidroliză și condensare ulterioară dintr-un alcoxid de Si într-un fluid supercritic. Ei au elaborat aerogeluri în baza particulelor de diferite morfologii, precum structuri sferice și fibre, reușind în același timp să controleze și dimensiunile particulelor, controlând cantitatea de alcoxilan, apă și acetonă ce a fost folosită ca solvent în procesul sol-gel (figura 1.20) [157].

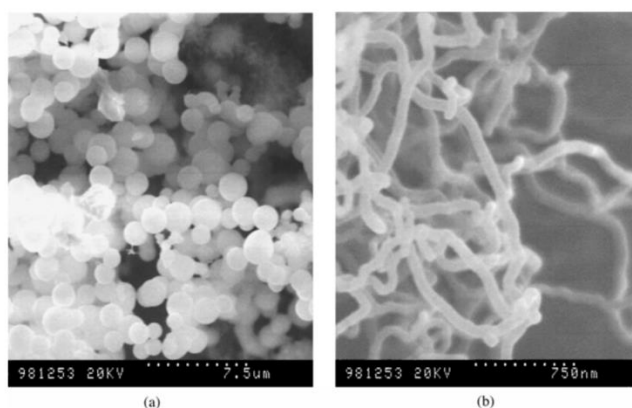


Fig. 1.20. Aerogel din SiO₂ format din nanoparticule sferice și fibre de SiO₂ [157].

Aeromaterialele în baza SiO₂ se dovedesc a fi eficiente și în industria aerospațială. Valoarea mică a conductibilității termice și densitatea foarte mică fac aceste aeromateriale să fie optime pentru multe aplicații aerospațiale unde sunt necesare materiale cu izolare termică. Un astfel de exemplu este izolarea termică a bateriilor mașinilor cu destinație de studiu al planetei Marte. Aceste aeromateriale s-au dovedit a fi eficiente protejând echipamentele electronice și bateriile pe o perioadă de mai mult de trei luni, mult mai mult decât se preconiza inițial [158].

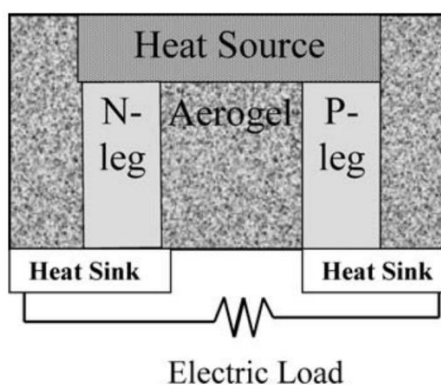


Fig. 1.21. Diagrama schematică simplificată a unui generator termoelectric cu radioizotop ce are în componență un aeromaterial din SiO₂ [158].

Tot datorită conductibilității termice joase, aeromaterialele în baza SiO₂ sunt folosite pentru generatoarele termoelectrice radioizotopice. În calitate de exemplu pot servi generatoarele produse pentru sondele spațiale Voyager care funcționează deja de câteva decenii. Aceste generatoare sunt importante pentru explorarea în continuu a spațiului în jurul altor planete, precum Marte, deoarece aici nu este suficientă radiație solară pentru generarea puterii fotovoltaice necesară pentru conversia energiei. Generatoarele date folosesc un radioizotop ca sursă de energie

termică, și necesită materiale speciale pentru a converti energia termică în electrică. Aeromaterialul este folosit ca canal pentru energia termică și menținerea gradientului termic (figura 1.21).

Grupul *Nagahara* au elaborat traductoare cu ultrasunete în baza aeromaterialului din SiO_2 . Conform rezultatelor descrise de aceștia, sensibilitatea a astfel de traductoare este de aproximativ 20 de ori mai mare decât a traductoarelor convenționale. În plus, ei au demonstrat că și spectrul de frecvențe de lucru a acestor traductoare este în jur de trei ori mai larg decât al traductoarelor convenționale. Structura unui astfel de traductor este ilustrată în figura 1.22 [159].

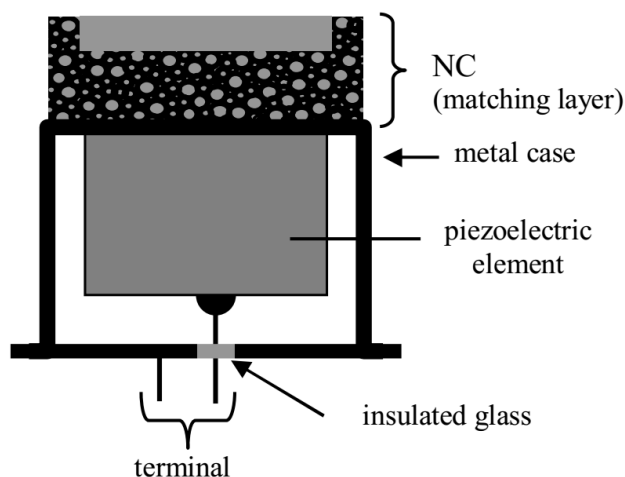


Fig. 1.22. Structura unui traductor cu ultrasunete în baza unui aeromaterial [159].

Aerogelurile s-au dovedit a fi eficiente și ca sisteme de transport a medicamentelor pe cale orală. Grupul *Smirnova* a demonstrat că aeromaterialul în baza SiO_2 poate fi încărcat cu diferite substanțe medicamentoase, precum ketoprofenul sau griseusolvinul, prin adsorbția substanței pe suprafața materialului, iar acestea nu suportă careva modificări în structură [160].

Datorită proprietăților sale fizice, aeromaterialele sunt candidați ideali pentru crearea substraturilor în ingineria tisulară. Matricea extracelulară are un grad de porozitate mare, de aceea este dificil de a o mima cu multe biomateriale, care pot avea o porozitate înaltă însă sunt foarte fragile la acțiuni mecanice. Acest lucru împiedică creșterea celulelor și migrarea prin scheletul artificial creat, deoarece rigiditatea matricei extracelulare native este de ordinul a 100 MPa. Un alt parametru important ce trebuie luat în considerare la crearea substraturilor artificiale este compoziția chimică a acestuia.

La moment, înlocuirea oaselor este una dintre cele mai investigate subiecte în ingineria tisulară. Aceste înlocuiri pot fi făcute pentru pacienții ce suferă de osteoporoză severă sau cei ce au suferit careva distrugerii a unei părți a osului. Deoarece oasele au proprietatea de a se remodela

constant, straturile create artificial pentru ingineria tisulară a oaselor trebuie să relice aceste proprietăți. Recent, grupul *Toledo-Fernandez* a investigat bioactivitatea aerogelurilor din wolastonit, compozit care posedă proprietăți identice cu osul, precum porozitatea și rigiditatea mecanică în mediu lichid identic cu cel din corpul uman [161]. După circa 25 de zile de incubare, ei au observat formarea unui strat uniform de apatit pe suprafața aerogelului. Acest strat este folosit adesea ca aditiv pentru dispozitivele implantabile pentru a induce creșterea celulelor osoase pe substrat. Demonstrarea formării acestui strat pe suprafața aerogelului, face acest substrat ca fiind un candidat ideal pentru ingineria țesutului osos [161].

Grupul *Bauman* au elaborat aerogel în baza Al_2O_3 prin adăugarea oxidului propilenic în soluție apoasă sau etanolică a unei săruri dehidrate a Al precum $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ sau $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Procesul este urmat de uscarea lichidului cu CO_2 la punctul supercritic. Astfel, ei au obținut aerogel cu densitatea de 60 – 130 kg/m^3 și o suprafață activă de 600 – 700 m^2/g [162].

De asemenea pot fi create aeromateriale în baza materialelor calcogenuri. Grupul *Jaya* au elaborat aerogel în baza nanostructurilor mesoporoase metal - calcogenuri precum CdS, ZnS, PbS sau CdSe prin procedeul de asamblare a nanoparticulelor discrete în structuri 3D. Metodologia creării aerogelului este simplă și include trei pași: formarea nanoparticulelor, crearea gelului prin pierderea controlată a grupurilor de suprafață și uscarea supercritică în CO_2 . Pierderea controlată a grupurilor de suprafață necesară pentru procesul de condensare a nanoparticulelor a fost făcută prin oxidarea chimică a grupărilor tiol. Aerogelurile obținute au suprafețe active de 120 – 250 m^2/g și sunt comparabile cu cele în baza oxizilor [163].

În ultimul timp, tot mai multe tipuri de aeromateriale sunt elaborate de către diferite grupuri de cercetători, în special cele în bază de carbon, precum nanotuburile de carbon, grafenă, aerografită sau alte materiale organice și anorganice. Această creștere continuă de dezvoltare și elaborare a aeromaterialelor este atribuită numărului impresionant de aplicații, precum stocarea energiei, protecția mediului înconjurător, aplicații biomedicale, ecranarea electromagnetică, unde aeromaterialele ultra-ușoare ar putea înlocui materialele grele folosite în acest sens în multe industrii precum aeronautică sau automobilistică.

Aerogelurile în baza grafenei au devenit un subiect foarte important în ultimul timp, deoarece acest material, având o conductibilitate electrică și termică înaltă, absorbție optică ultra-joasă (2,3 %), poate avea o gamă vastă de aplicații precum stocarea energiei. Aerogelurile robuste în baza grafenei posedă stabilitate chimică și fizică, acestea putând fi utilizate pentru super-capacități, baterii sau pentru aplicații catalitice, unde adițional se mai folosesc dote din metale nobile (Au, Pd, Pt), oxizi ai metalelor de tranziție (TiO_2 , RuO_2) cu scopul de a îmbunătăți eficiența

dispozitivelor sau a materialului. Pentru crearea aerogelului, este necesar inițial de a avea nanoparticule carbonice, ce se pot obține prin exfolierea inițială a straturilor individuale de pe substraturi grafite. Tehnici precum oxido-reducerea, sau depunerea chimică din vapori sunt de asemenea cunoscute pentru crearea nanomaterialelor de carbon. Sunt mai multe metode de creare a aerogelurilor din nanoparticule inițiale precum tehnica hidrotermală prezentată în figura 1.23a sau reducerea chimică lentă a oxidului de grafenă cu diferiți agenți de reducere la presiunea atmosferică în sistem deschis (figura 1.23b) [164,165].

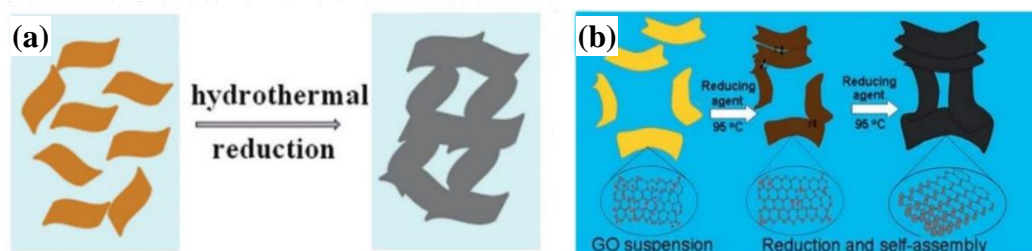


Fig. 1.23. Procesul de formare a aerogelului din structuri uni- sau bidimensionale de carbon: (a) tehnica hidrotermală și (b) reducerea chimică a oxidului de grafenă [164,165].

Strategiile de elaborare a aerogelurilor prin tehnica auto-ordonării, precum a celor enumerate anterior, oferă avantajul de creștere cu cost redus, scalabilitate înaltă, stabilitate termică și conductibilitate termică înaltă a materialului.

Aeromaterial din microtuburi de BN (figura 1.24) a fost recent demonstrat de către grupul *Schutt* cu potențial aplicativ optic drept difuzor de lumină.

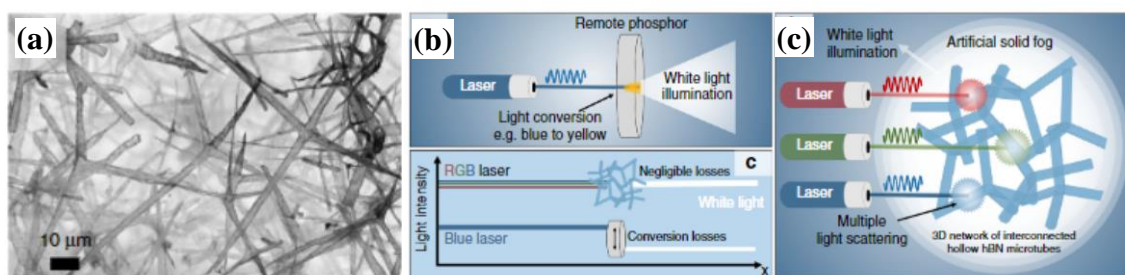


Fig. 1.24. Reprezentarea schematică a conceptului de iluminare cu surse laser. a) imagine SEM a aeromaterialului BN, b) generarea luminii albe cu implicarea unui fosfor care convertește o parte a lumii albastre în lumină galbenă ce rezultă în lumină albă și c) generarea luminii albe în baza unui aero-BN numit și ceață artificială solidă în combinație cu un sistem laser cu trei surse de lumină R+G+B. Materialul poros din BN este utilizat în conversia luminii directe de la laser într-o sursă de lumină albă [166].

Avantajul acestui material este banda largă pe care o posedă de 6,5 eV, coeficientul de absorbție optică mic (sub 1 %), transmisia optică în diapazonul 200 – 900 nm de 99 %. Procesul de sinteză a acestui aeromaterial constă în creșterea unui strat de 25 nm de BN prin tehnica depunerii chimice din fază de vapori pe un substrat de sacrificiu, care în acest caz este ZnO. Odată cu creșterea stratului de BN, are loc și corodarea selectivă a ZnO la temperaturi înalte. În final, este obținut un material semitransparent cu porozitatea de 99,99 % a cărui suprafață activă este de 900 m²/g [166]. Aeromaterialul nou creat demonstrează că nanoarhitecturile ceramice cu densitatea controlabilă pot fi utilizate drept difuzoare optice într-o bandă largă (450 – 640 nm) cu eficiență de 98 %, care în combinație cu un sistem laser RGB poate fi o alternativă a fosforilor convenționali cu un singur laser (figura 1.24a, b). În plus, acești difuzori sunt mai stabili la iradiere decât fosforii utilizați la moment și permit crearea unui sistem de iluminare a cărui eficiență este dictată de dioda laser folosită datorită efectelor de conversie (figura 1.24c). Difuzorul optic din aero-BN permite distribuția luminii izotropice de la câteva surse de lumină coerentă totodată reducând contrastul luminii concentrate la valori mult sub limita de detectare a ochiului uman (sub 4%).

Concluzii la capitolul 1

1. Cu toate că memristorul a fost prezis teoretic încă în anii 1980, primul memristor experimental a fost demonstrat abia după anii 2000. Analizând actualitatea științifică, s-a constatat că la moment există o gamă largă de tipuri de memristori, ce au la bază fenomene fizice, precum redistribuirea ionilor de către câmpul electric aplicat, conducția neuniformă, tranziția fazei metal-izolator, mișcarea vacanțelor de oxigen, mișcarea dopanților de argint și schimbarea stării în materialele calcogenuri, captarea sarcinilor în nanostructurile de dimensiuni mici sau curentul limitat de sarcinile spațiale. Până la etapa actuală, o singură publicație ce reflectă fabricarea memristorilor în baza GaN a fost raportată în literatură. În aceste tipuri de memristori, mecanismul fizic ce descrie comportamentul memristiv este migrarea sarcinilor negative prinse în capcanele adânci din material. Pe de altă parte, comportamentul memristorilor conectați în configurație paralelă nu este complet înțeles, întrucât memristorii sunt elemente de circuit nelineare. Memristorii în baza GaN cu posibilitatea de lucru la puteri mari (până la câteva sute de mW) [13] ar deschide potențial nou de aplicare în electronică sau circuite neuromorfice de putere.

2. În urma analizei literaturii de specialitate au fost descrise metodele de producere a micromotoarelor actuale, tipurile de combustibili pe care acestea le folosesc pentru producerea propulsiei/mișcării prin lichid și potențialul aplicativ ale acestora. Au fost evidențiate avantajele și

dezavantajele diferitor tipuri de micromotoare, problemele existente în domeniul de utilizare, precum și unele soluții în acest sens. Un interes deosebit reprezintă micromotoarele în baza micro- sau nanotuburilor din materiale biocompatibile precum TiO_2 sau GaN. Acestea au potențial aplicativ înalt în biologie și medicină, spre exemplu, pentru manipularea celulelor sau bacteriilor patogene circulatorii din corpul uman, transportul medicamentelor, hipertermia pentru tratarea cancerului sau chirurgia autonomă.

3. A fost realizată și prezentată o sinteză a procedeelelor de elaborare a aeromaterialelor actuale. Acestea reprezintă materiale ultra-ușoare și se dovedesc a fi extrem de performante. Flexibilitatea și procesul de producere cost-efectiv au sporit apariția materialelor care combină avantajele a diferitor tipuri de materiale, de exemplu materiale compozite elaborate din fibre naturale sau sintetice cu plastic, sau compozite polimeri - nanostructuri ceramice. Cu toate acestea, aeromaterialele în baza materialelor inteligente precum este GaN sau Ga_2O_3 , deschid noi posibilități de utilizare datorită proprietăților piezoelectrice, optice sau o combinație a acestora în dispozitive noi.

2. METODE ȘI DISPOZITIVE UTILIZATE LA FABRICAREA ȘI CARACTERIZAREA NANOMATERIALELOR

2.1 Echipament pentru elaborarea nanotuburilor din TiO₂

2.1.1 Corodarea electrochimică

Pentru elaborarea nanotuburilor din TiO₂, a fost utilizată tehnica de corodare electrochimică. Această tehnică reprezintă o metodă relativ simplă, cost-eficientă, ușor controlabilă ce poate fi folosită pentru obținerea nanostructurilor din oxizi metalici, materiale dielectrice sau semiconductoare. Instalația pentru anodizare constă dintr-o celulă electrochimică, anodul, catodul, o sursă de tensiune sau curent și un electrolit specific materialului pentru corodare. În cazul oxidului de titan, drept anod, a fost utilizat o folie de Ti cu puritatea de 99,7%. Procesul de corodare electrochimică poate fi realizat foarte simplu și într-un sistem cu doi electrozi. Totuși, în acest caz pot apărea multe neomogenități în stratul poros produs. Pentru obținerea suprafețelor omogene, este necesar de a folosi un sistem cu minimum trei electrozi, unul dintre ei servind drept electrod de referință (RE) și astfel valoarea curentului sau tensiunii se va ajusta automat. Electrocul de referință poate fi realizat din fir de Pt sau, pentru o calitate mai bună, este folosit electrodul de Ag/AgCl. Electrocul de lucru (WE) este electrocul pe care este montată folia de Ti, contra electrocul (CE) este realizat dintr-o plasă de Pt. Reprezentarea schematică a procesului de corodare electrochimică este ilustrată în figura 2.1.

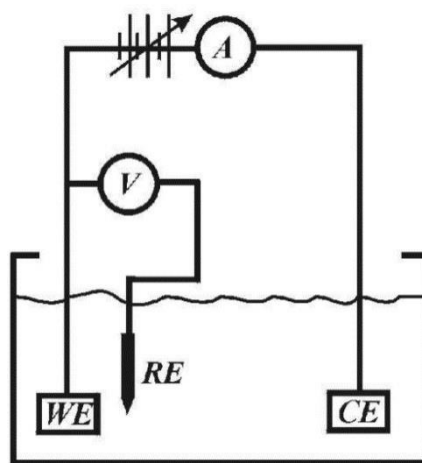


Fig. 2.1. Reprezentarea schematică a procesului de corodare electrochimică în sistemul cu 3 electrozi [167].

Datorită faptului că, odată cu aplicarea tensiunii, la interfața electrolit/WE are loc schimbarea concentrațiilor speciilor reactive, este recomandat ca sistemul să posede și un

mecanism de amestecare sau pompare a lichidului într-un rezervor pentru a asigura reînnoirea electrolitului. În cazul când se aplică o tensiune de la sursă, ea este distribuită pe joncțiunea electrolit/WE, precum și electrolit/CE, iar tensiunea finală va fi $U = U_{WE} + U_{CE}$, unde U_{WE} este căderea de tensiune pe joncțiunea electrolit/WE, iar U_{CE} este căderea de tensiune pe electrolit/CE. Deoarece în timpul procesului de corodare are loc emanarea energiei termice datorată reacțiilor electrochimice, adesea este utilizat un sistem adițional de răcire a electrolitului.

2.1.2 Corodarea uscată

Corodarea cu ioni reactivi (RIE) este o tehnologie de corodare foarte des folosită în procesele de microfabricare. RIE folosește plasma combinată cu reacții chimice pentru a coroda selectiv și anizotropic materialele depuse pe un substrat sau însăși pentru corodarea substratului.

Un sistem RIE tipic constă dintr-o cameră care se videază, unde suportul pentru plachete (materialul necesar de corodat) este situat în partea de jos a camerei. Suportul este izolat electric de întreaga cameră. Gazele necesare reacțiilor chimice pătrund în cameră prin niște valve situate în partea de sus a camerei, fluxul de gaz este controlat prin intermediul calculatorului, iar eșaparea acestora se face prin pompa de vid. Tipurile și cantitatea de gaze variază în dependență de materialul supus corodării: de exemplu, SF_6 este un gaz foarte des folosit pentru corodarea siliciului. Presiunea gazului este menținută în diapazonul între câțiva militorri și câteva sute de militorri prin intermediul unor flowmetre, de asemenea controlabile de calculator.

Există și alte tipuri de sisteme RIE, așa cum ar fi Plasma - Cuplată Inductiv (ICP-RIE). În astfel de sisteme se poate obține plasmă cu densitate înaltă, ca rezultat obținându-se profiluri mult mai anizotropice.

Este posibilă de asemenea combinarea plăcilor paralele și a plasmei cuplate inductiv RIE. În astfel de sisteme, ICP joacă rolul de sursă de ioni care măresc rata de corodare, în timp ce tensiunea RF este aplicată pentru a crea un câmp electric direcționat în apropiere de substrat pentru a obține profiluri de corodare mai anizotropice.

Plasma este creată în sistem prin aplicarea unui câmp electromagnetic puternic RF la catodul pe care este plasat substratul/placheta. Câmpul este de regulă setat la 13,56 MHz, aplicat de regulă la câteva sute de Wați. Câmpul electric ce oscilează, ionizează moleculele de gaz decuplând electronii și formând plasma. Din cauza diferenței mari de tensiune, ionii pozitivi vor tinde să se îndrepte spre catod, unde aceștia vor bombarda suprafața probelor supuse corodării.

Condițiile de corodare în sistemele RIE depind de mulți parametri ai procesului, așa ca presiunea în camera de lucru, cantitatea și tipul de gaz reactant, puterea RF, dimensiunea

electrozilor de lucru. În figura 2.2 este ilustrată structura sistemului RIE și a procesului de corodare.

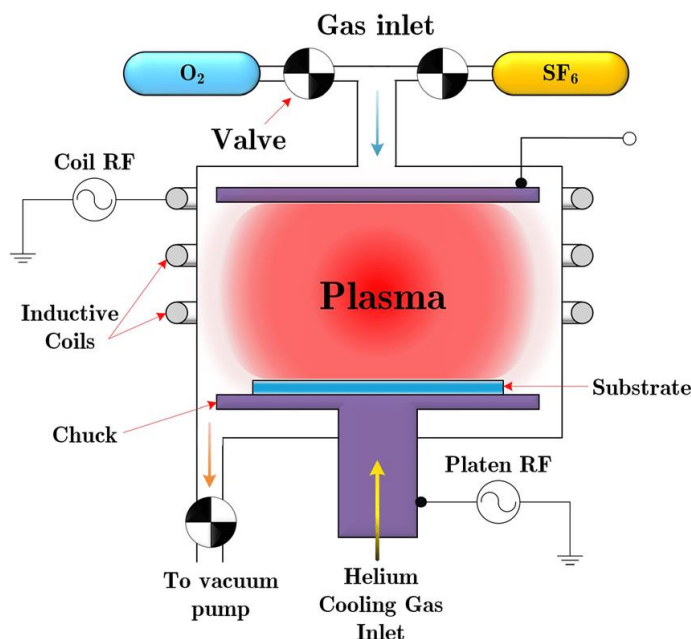


Fig. 2.2. Reprezentarea schematică a unei instalații pentru corodare uscată asistată de plasmă cuplată inductiv [168].

2.2 Echipament pentru elaborarea microtuburilor și aeromaterialelor din GaN și Ga₂O₃.

Creșterea epitaxială din fază de vapori (HVPE) este o metodă de creștere cunoscută de mult timp, unde un precursor gazos halogenură precum GaCl și o hidrură precum NH₃ sunt utilizați ca precursori pentru elemente ai grupeii III și respectiv V. Creșterea HVPE poate atinge viteză mare de creștere precum și o calitate înaltă a cristalelor, datorită stabilității termice a halogenurii, utilizării substraturilor de calitate înaltă ce nu conțin Carbon, și o migrare rapidă a moleculelor sursei halogene. Prin urmare, creșterea HVPE a atras atenția ca fiind o metodă de creștere a straturilor de dimensiuni relativ mari. Creșterea HVPE a fost pentru prima dată raportată de către grupul *Maruska* în anul 1969, unde în calitate de substrat a fost utilizat safirul [169]. În anii 1990, creșterea HVPE a GaN a atras o atenție sporită în special pentru creșterea plachetelor free-standing. Primele straturi masive de GaN, cu grosimea de aproximativ 400 μm și cu o suprafață netedă, au fost raportate în 1992 de către grupul *Detchprohm*, utilizând un strat de ZnO ca strat buffer deșus pe un substrat de safir [170]. Cu toate că stratul epitaxial de GaN pe ZnO era transparent și neted, stratul de ZnO era atât de subțire încât nu putea fi corodat. De la sfârșitul anilor 1990, o atenție sporită a fost deșusă pe creșterea heteroepitaxială a GaN pe substraturi precum safir, Si, NdGaO₃ și GaAs, pentru producerea plachetelor free-standing de GaN. O caracteristică importantă a GaN

constă în faptul că, în dependență de configurația atomică a substratului, GaN se poate cristaliza fie în faza wurtzite având simetrie hexagonală, fie blendă de zinc, cu simetria cubică.

Creșterea epitaxială din fază de vapori implică precursori gazoși pentru Ga și N și o reacție chimică pentru formarea compusului solid GaN. HVPE implică o reacție *in-situ* dintre Ga și Cl la temperaturi înalte pentru crearea compusului Ga-Cl. În urma reacției de clorinare, se pot forma două tipuri de compuși Ga-Cl: Ga monoclorid (GaCl) și Ga triclorid (GaCl₃). În condiții tipice de creștere HVPE, GaCl este compusul dominant în următoarele reacții. Clorinarea are loc conform următoarei reacții utilizând clorura de hidrogen:



Eficiența reacției dintre HCl și GaCl este de 80 – 96%, așadar, reacția dintre HCl și Ga este aproape completă. La temperaturile de creștere HVPE, GaCl este în fază gazoasă, compus metastabil, și este ușor descompus în Ga și Cl, făcându-l un precursor ideal pentru speciile de Ga. Compusul GaCl în formă gazoasă este transferat cu ajutorul unui gaz de transport din zona de clorinare, cunoscută de asemenea ca zona sursă, în zona de reacție, unde acesta intră în reacție cu azotul având loc formarea compusului solid GaN. În majoritatea cazurilor, în calitate de gaz de transport este utilizat H₂. Ca precursor pentru reacția de nitrare este folosit amoniacul (NH₃). Atunci când precursorul ajunge la suprafața substratului, are loc următoarea reacție chimică:



În figura 2.3 este reprezentat schematic procesul de creștere a GaN prin metoda HVPE.

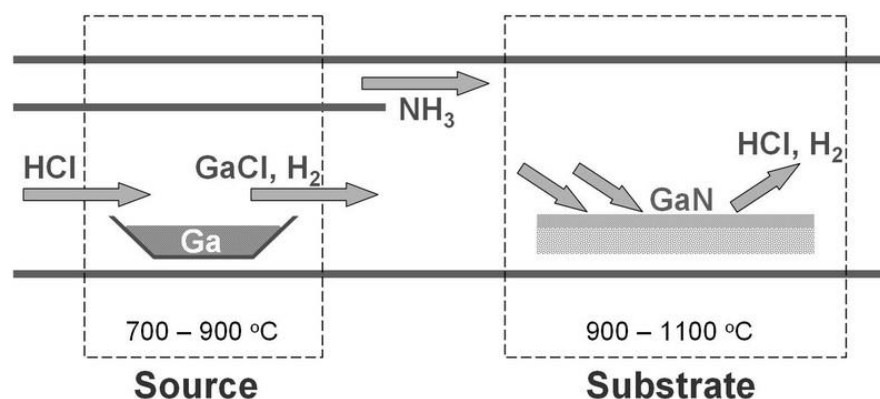


Fig. 2.3. Reprezentarea schematică a procesului de creștere HVPE a GaN [171].

Creșterea HVPE a aeromaterialelor GaN și Ga₂O₃.

Aeromaterialul folosit în teză pentru studiu a fost crescut prin metoda epitaxiei hidride din fază de vapori pe microtetrapozi interconectați de ZnO ce servesc drept substrat de sacrificiu. Rețeaua de tetrapozi de ZnO a fost obținută prin tehnica sintezei transportului din flacără (FTS) [172]. Sistemul HVPE este alcătuit dintr-un reactor orizontal cu 2 zone de temperaturi controlate

independent, sursa de Ga metalic, și sursele de gaz NH_3 , HCl și H_2 ca gaz de transport. Este important ca fluxurile de gaze și temperatura substratului să fie controlabile, iar suprafața acestuia să fie necontaminată, pentru a obține straturi calitative de GaN. În zona sursei, are loc formarea GaCl datorită reacției dintre HCl și Ga la temperatura de $850\text{ }^\circ\text{C}$. GaCl și NH_3 vor interacționa în zona de reacție, unde temperatura este menținută la $600\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 10 minute pentru a începe nucleerea GaN pe suprafața tetrapozilor de ZnO, iar apoi temperatura este ridicată până la $850\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 10 minute pentru a crește stratul de GaN. În timpul procesului de creștere a GaN, ratele de scurgere a gazelor HCl , NH_3 și H_2 au fost stabilite respectiv ca 15 sml/min, 600 sml/min și 3600 sml/min. Simultan cu depunerea GaN la $850\text{ }^\circ\text{C}$, are loc descompunerea graduală a ZnO. Totuși, este necesar de menționat că un strat ultrasubțire de ZnO cu o stabilitate chimică înaltă tinde să rămână la interfața cu GaN, cu o concentrație de aproximativ 7% conform analizei EDX. Acest strat este posibil de a-l înlătura în urma unui post-tratament la $900\text{ }^\circ\text{C}$ în atmosferă de hidrogen, cantitatea de ZnO scăzând până sub 0,5% în dependență de timpul tratamentului.

Pentru obținerea aeromaterialului Ga_2O_3 , în ultima etapă tehnologică aero-GaN este tratat termic în aer la temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 60 minute, iar ca rezultat aero-GaN este transformat în aero- Ga_2O_3 . Schematica procesului de obținere a aero-GaN și aero- Ga_2O_3 este prezentată în figura 2.4.

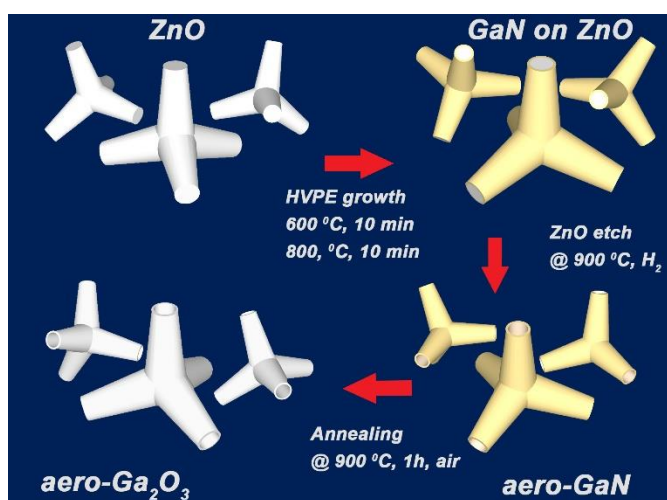


Fig. 2.4. Reprezentarea schematică a rutei tehnologice de obținere a aero-GaN și aero- Ga_2O_3 [173].

2.3 Echipament pentru elaborarea nanomembranelor din GaN.

Litografia cu sarcină de suprafață.

Pentru elaborarea membranelor ultrasubțiri de GaN a fost utilizată tehnica litografiei cu sarcină de suprafață. Această tehnică a fost pentru prima dată propusă și dezvoltată în cadrul

Centrului Național de Studiu și Testare a Materialelor cu câțiva ani în urmă [174]. Metoda dată constă în introducerea unor defecte pe suprafața în materialul de GaN prin tratamentul în plasmă de Ar^+ sau în urma scanării cu un flux focusat de ioni de Ga cu ajutorul instrumentului FIB echipat cu o sursă de ioni de Ga. Este necesar de menționat că ionii de Ar^+ sau Ga^+ cu energie joasă vor crea la suprafața materialului un strat ultrasubțire cu defecte, care ulterior vor capta sarcinile negative la suprafață. Acest strat cu sarcini negative captate va fi ulterior chimic stabil în procesul de corodare fotoelectrochimică (PEC). Procesul de formarea a stratului cu sarcini negative de suprafață este urmat de corodarea fotoelectrochimică pentru a înlătura materialul ce nu a fost expus iradierii cu ioni de Ar^+ sau Ga^+ . Decaparea PEC are loc în soluție de hidroxid de potasiu cu concentrația de 0,1 M. Schematica procesului de litografie cu sarcină de suprafață este ilustrat în figura 2.5.

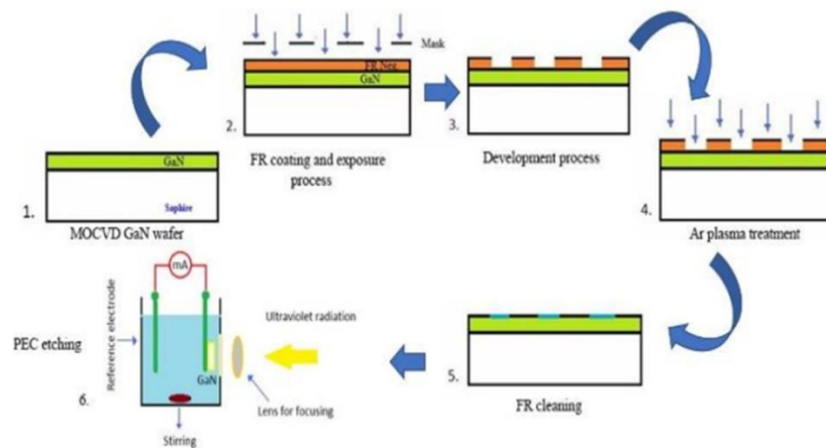


Fig. 2.5. Schematica procesului de litografie cu sarcină de suprafață.

Procesul de decapare PEC este ilustrat în figura 2.6. Instalația este compusă dintr-un vas de sticlă ce dispune de o fereastră din safir, în care se plasează electrodul pregătit dintr-o plasă de Pt pentru a mări suprafața activă și electrodul pe care se fixează proba. Contactul electric este realizat cu pastă de Ag, iar pentru crearea circuitului închis și pentru a putea citi valoarea curentului, este folosit un miliampermetru.

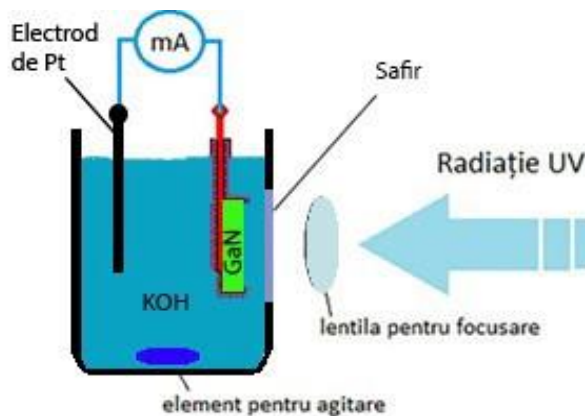
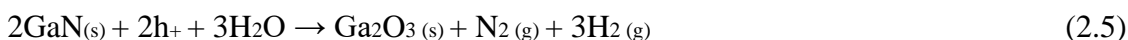


Fig. 2.6. Reprezentarea schematică a instalației pentru decaparea fotoelectrochimică.

Illuminarea cu sursa de lumină UV duce la generarea perechilor electron-gol la suprafața materialului GaN la interfața cu electrolitul. Sub influența câmpului electric intern are loc acumularea golurilor din material la suprafață. Golurile la rândul său inițiază oxidarea GaN în Ga₂O₃, iar oxidul se dizolvă în soluția alcalină de KOH.

Reacțiile de oxidare a GaN au loc conform următoarelor reacții chimice:



2.4 Caracterizarea proprietăților morfologice, structurale, optice, electromagnetice ale nanostructurilor din TiO₂, GaN și Ga₂O₃

2.4.1 Caracterizarea SEM/TEM

Morfologia suprafeței materialelor organice sau anorganice de la scară nanometrică la scară micrometrică poate fi investigată prin microscopia electronică. Microscopia electronică a devenit o componentă de bază în caracterizarea materialelor în multe din industriile existente. Avantajul principal al microscopiei electronice este obținerea imaginilor cu rezoluție înaltă. Acestea oferă posibilitatea de a obține imagini cu mărimi de până la 800000 în cazul microscopiei SEM și până la 1,5 milioane în cazul microscopiei TEM.

Există două clase generice de microscopii electronice, SEM și TEM. În figura 2.7 este reprezentat schematic structura coloanei microscopului SEM și TEM. Microscopul SEM constă în general dintr-o sursă de electroni primari precum și electrodul de accelerare, lentilele electromagnetice folosite pentru focusarea fluxului de electroni, camera cu vid înalt unde este plasată proba, precum și detectoarele pentru colectarea semnalului emis și crearea imaginilor.

Microscopul TEM, spre deosebire de SEM, are mult mai multe lentile electromagnetice aranjate secvențial de-a lungul fluxului de electroni. Lentilele de condensare din fața probei, focusează electronii într-un flux cu diametru dorit. Lentilele obiectiv focusează electronii transmiși pentru a crea pata de difracție. Lentilele de proiecție măresc apoi imaginea/pata de difracție în sistemul de detecție.

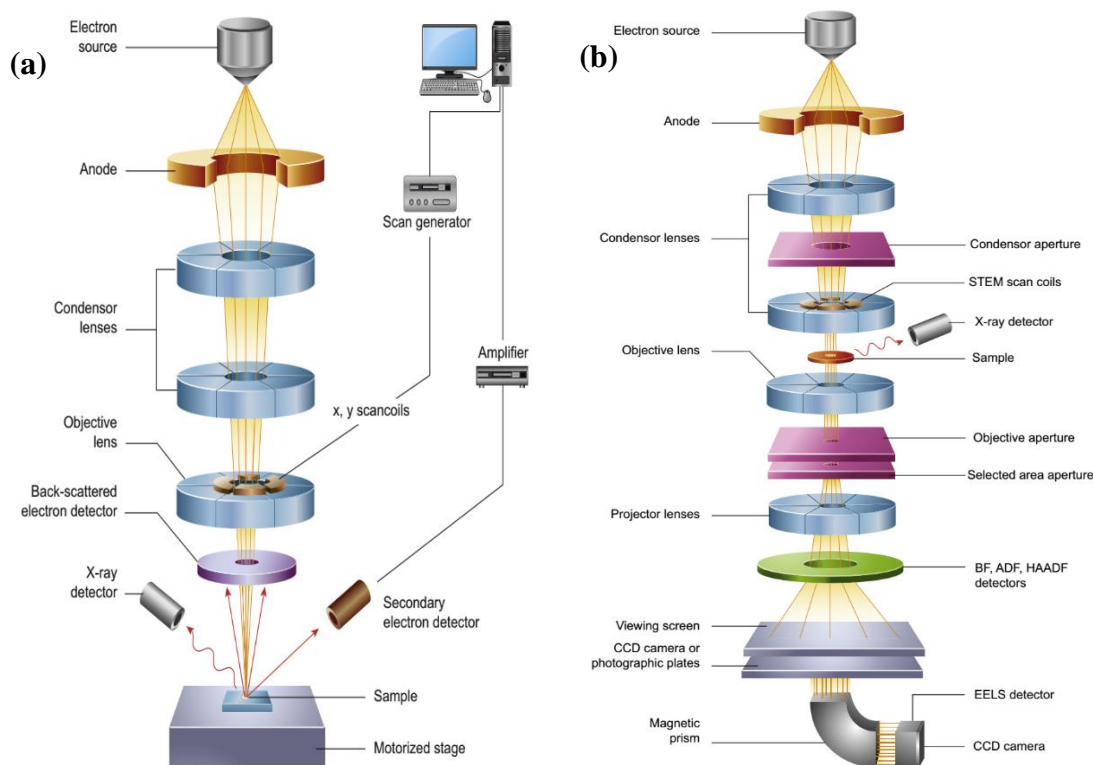


Fig. 2.7. Diagrama schematică a componentelor de bază a unui SEM (a) și TEM (b) [175].

Un avantaj major al microscopiei electronice constă în faptul că datorită utilizării fluxului de electroni, aceștia având sarcina negativă, interacționează puternic cu atomii materialului ce urmează a fi studiat. Această interacțiune duce la apariția unor noi fenomene care generează emisii de semnale specifice de la material. Aceste semnale pot fi detectate și folosite pentru crearea imaginilor structurale sau chimice de pe suprafața probelor.

Microscopul SEM este perceput pentru examinarea suprafeței materialului, în timp ce TEM este folosit pentru examinarea structurii cristaline a materialului (figura 2.8). În SEM, fluxul de electroni este focusat într-o pată care scanează secvențial suprafața probei. De la fiecare locație este emis semnal specific de la probă care ulterior este colectat de către detectori. Energia electronilor folosiți în cazul SEM este de ordinul 100 eV – 30 keV.

În cazul TEM, fluxul de electroni este incident pe o suprafață mică de interes. Electronii ce trec prin probă sunt focuși de către lentile și colectați de către un detector paralel pentru a forma imaginea. Imaginea poate fi monitorizată în regim real pe un ecran fosforescent sau utilizând o cameră CCD cu un câmp larg de vedere. Energiile electronilor în cazul TEM sunt mult mai mari decât în cazul SEM și sunt de ordinul 80 – 300 keV pentru a permite acestora să penetreze materialul.

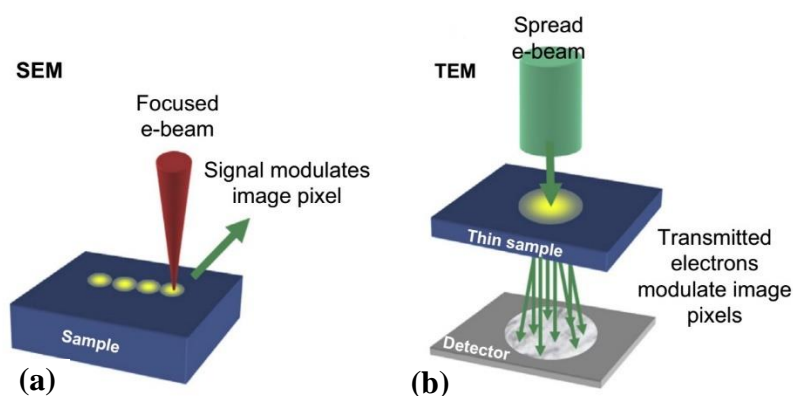


Fig. 2.8. Schematica metodologiei de colectare a imaginilor SEM, TEM. (a) colectarea în serie a punctelor de referință în SEM, (b) achiziția în paralel a imaginilor cu ajutorul TEM [176].

În urma interacțiunii electronilor primari cu materialul, se pot genera și alte surse de semnal precum electroni secundari SE, radiație X, electroni împrăștiați înapoi BSE, electroni Auger, fononi, fotoni, care la rândul lor pot fi colectați cu detectori specifici pentru a face un studiu avansat al probelor (figura 2.9).

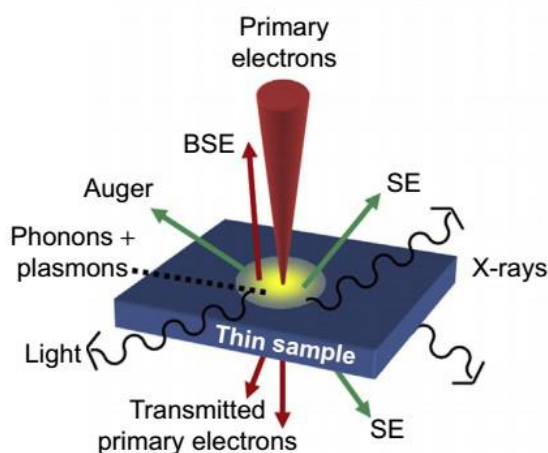


Fig. 2.9. Interacțiunea electronilor primari cu proba. Semnalele utile generate în urma interacțiunii electronilor primari cu proba de interes [176].

2.4.2 Caracterizarea XRD

Difracția XRD este o tehnică nedistructivă de caracterizare, prin care se obțin informații detaliate, precum compoziția chimică, structura cristalografică, cristalinitatea, stresul, informații despre defectele din cristal, dimensiunea cristalitelor. Maximele difracției razelor X sunt produse datorită interferenței constructive a fluxului de raze X monocromatice difractate sub un anumit unghi de la fiecare set de planuri ale rețelei din material conform relației Bragg $n\lambda = 2d\sin\theta$ (figura 2.10), unde n este indicele de difracție, λ este lungimea de undă, d este distanța dintre plane, și θ este unghiul de difracție. Intensitatea maximelor este determinată de distribuția atomilor în structura materialului. Prin urmare, paternul de difracție a razelor X este o amprentă a ordonării periodice a atomilor în material.

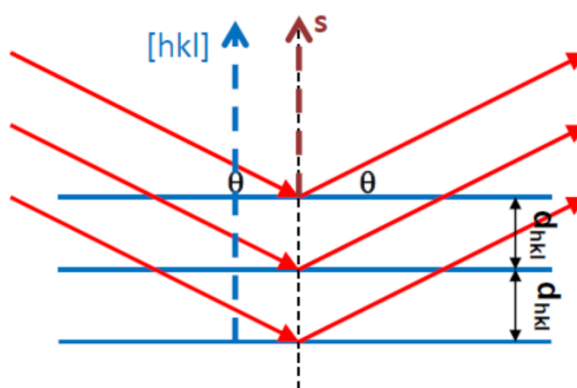


Fig. 2.10. Difracția razelor X de la mai multe planuri atomare ale materialului analizat [177].

Componentele de bază a unui spectrometru XRD sunt prezentate în figura 2.11. Pentru generarea radiației X, este necesară o accelerare a electronilor cu o tensiune de 20 – 60 kV. Pentru obținerea unui flux focalizat de radiație X, un set de lentile este folosit, iar în caz de necesitate și filtre specifice pentru a proteja detectorul. Proba este plasată într-un goniometru care se rotește permanent și este expusă radiației concomitent.

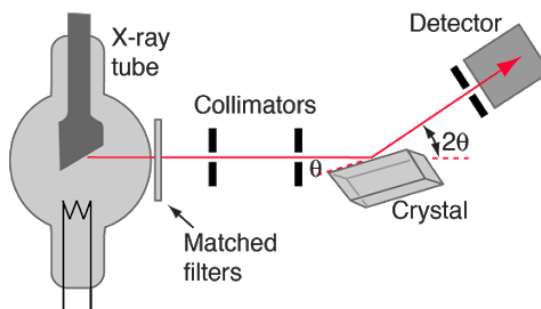


Fig. 2.11. Ilustrarea schematică a procesului de înregistrare a semnalului cu echipamentul XRD [177].

Structura cristalină și fazele straturilor subțiri de GaN și Ga₂O₃ au fost investigate prin tehnica XRD folosind instrumentul Bruker AXS D8 Advance X-Ray în configurația Bragg–Brentano $\theta - 2\theta$, ce folosește ca sursă de radiație Cu K α 1 ($\lambda = 0,15406 \text{ \AA}$) monocromatic. Tensiunea și curentul au fost setați 40 kV și 40 mA respectiv. Pentru achiziția semnalului, a fost utilizat un detector LYNXEYE, Bruker în modul 0D, iar pentru partea optică a fost utilizat o oglindă Göbel, 6 mm slit, Soller 2,5°; iar optica pentru detector a fost constituită dintr-un slit de 6 mm, Soller 2,5°. Spectrul de difracție a fost colectat în intervalul 20° - 50° cu pasul de 0,025°.

2.4.3 Spectroscopia Raman

Spectroscopia Raman este o tehnică de analiză chimică nedistructivă bazată pe efectul de împrăștiere a luminii. Aceasta are la bază efectul Raman ce apare în urma interacțiunii luminii incidente cu moleculele materialului studiat. Aceste molecule pot împrăști lumina în mod diferit. O parte foarte mare a luminii incidente este împrăștiată fără a-i produce careva schimbări, însă doar aproximativ 0,0000001% din lumina incidentă va suporta mici schimbări în lungimea de undă. Adesea în calitate de sursă de lumină incidentă sunt utilizați laseri cu diferite lungimi de undă. Împrăștierea luminii cu aceeași lungime de undă este cunoscută ca împrăștiere Rayleigh, pe când împrăștierea luminii cu frecvență diferită de cea incidentă este cunoscută ca împrăștiere Raman (figura 2.12).

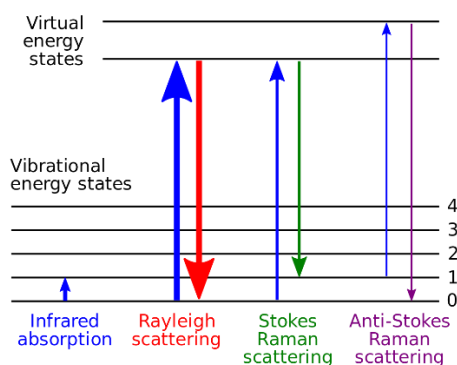


Fig. 2.12. Diagrama benzilor energetice ce ilustrează stările energetice implicate în spectrul Raman.

Atunci când lungimea de undă a luminii de la laser este mai mare decât a luminii împrăștiate, în spectrele Raman apar liniile Stokes, iar când este mai mică, apar liniile anti-Stokes. Benzile Raman Stokes deplasate sunt datorate tranzițiilor de la nivelele vibraționale cu energii mai mici la energii mai mari, de aceea liniile Stokes sunt mai des întâlnite decât cele Anti-Stokes și

sunt folosite pentru crearea spectrelor Raman convenționale, iar cele anti-Stokes sunt folosite pentru crearea spectrelor în cazul probelor fluorescente. Schimbarea polarizabilității în timpul vibrației moleculare este o necesitate esențială pentru obținerea spectrelor Raman. Schematic, componentele de bază ale unui spectrometru Raman sunt ilustrate în figura 2.13.

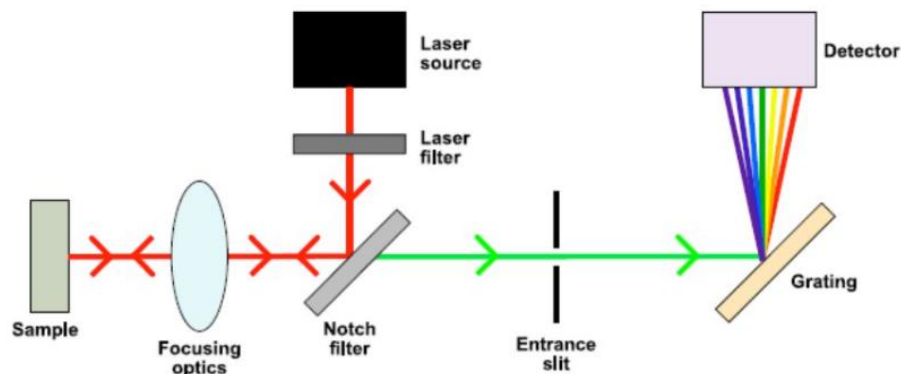


Fig. 2.13. Componentele de bază a unei instalații de colectare a spectrelor Raman [178].

Ca surse de lumină incidentă pot fi folosite laseri precum cei cu ioni de Ar (488 nm și 514,5 nm), cei cu ioni de Kr (530,9 nm și 647,1 nm), He-Ne (632,8 nm), laser IR pe bază de diode (785 nm și 830 nm) și alte tipuri de lasere. O serie de filtre este de asemenea necesar pentru a opri liniile de la laser precum și lungimea de undă ce aparține laserului la semnal de ieșire. În calitate de detectoare pot fi utilizate camere CCD cu sensibilitate înaltă sau detectori fotomultiplicatori de electroni.

2.4.4 Spectroscopia Fotoluminescenței și Catodoluminescenței

Spectroscopia fotoluminescenței (PL) este o metodă non-contact și nedistructivă de studiu a proprietăților electronice ale materialului. O sursă de lumină este direcționată spre probă unde este absorbită, iar excesul de energie induce efectul de fotoexcitare. Excesul de energie poate fi disipat de către probă prin efectul de luminescență sau emisie a luminii. Fotoexcitarea va induce migrarea electronilor în stări excitate permisibile. Atunci când electronii revin în starea de echilibru, energia în exces este eliberată în formă de proces radiativ sau non-radiativ. Energia luminii emise de către probă va fi egală cu diferența în nivelele energetice dintre stările tranzitorii ale electronilor. Cantitatea luminii emise este legată de contribuția relativă a procesului radiativ.

Emisia catodoluminiscentă (CL) poate fi folosită pentru studiul proprietăților fundamentale ale materialelor precum structura electronică, fenomenele rezonante, efectele de împrăștiere și alte proprietăți. Catodoluminiscenta folosește un flux de electroni pentru a excita perechile electron –

gol, pentru a determina prezența stărilor capcane, defectelor în material și stărilor energetice asociate acestora. Când electronii incidenti pe probă interacționează cu materialul, au loc mai multe procese, care pot fi studiate în mai multe scopuri. În afară de electronii retroîmprăștiați de la probă, precum în cazul studiului SEM, un spectru larg al radiației electromagnetice este produs printr-o varietate de procese de emisie coerentă sau incoerentă, precum este ilustrat în figura 2.14.

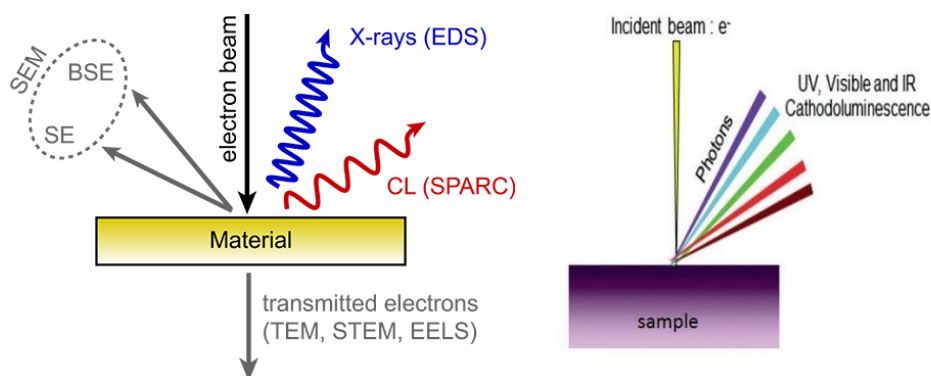


Fig. 2.14. Procesul de formare a semnalului CL în interiorul unui echipament SEM [179].

Lumina care este emisă este mai apoi colectată printr-o serie de lentile, oglinzi și filtre către un detector pentru crearea spectrului CL. Acest detector ne oferă informația despre lumina emisă de probe precum intensitatea, lungimea de undă sau alte aspecte.

2.4.5 Spectroscopia XPS

Spectroscopia fotoelectronică de raze X (XPS) este bazată pe efectul fotoelectric. Atunci când materialul este iradiat cu raze X, electronii ai atomilor din apropierea suprafeței sunt evacuați. Energia cinetică a electronilor emiși este egală cu diferența dintre energia fotonului incident și energia de legătură ($K.E. = h\nu - B.E.$). Pentru măsurarea energiei electronilor emiși, este folosit un analizator de energie a electronilor. Având informația despre energia de legătură și intensitatea maximului, identitatea elementului chimic, starea chimică și cantitatea elementului detectat pot fi determinate. În calitate de radiație incidentă pentru excitare pot fi utilizate surse monocromatice precum $Al K\alpha$ sau non-monocromatice precum $Mg K\alpha$. Această tehnică de caracterizare este una sensibilă de suprafață deoarece energia radiației X este mică (<1500 eV). Majoritatea semnalului detectat provine de la o adâncime de 1 – 10 nm de la suprafața materialului. Spectrele obținute conțin informații despre compoziția materialului, concentrațiile, mediul chimic (stările oxidative) a suprafeței și a atomilor din apropierea suprafeței. În plus, această tehnică, de asemenea poate

oferi informații despre compoziția chimică în profil, utilizând concomitent corodarea cu ioni de Ar sau alți ioni grei.

Instrumentele XPS funcționează într-o manieră similară cu microscopia SEM ce utilizează un flux focalizat de electroni pentru a crea imagini a morfologiei suprafeței sau imagini pentru analiza compoziției. În cazul XPS, un flux focalizat de raze X interacționează cu suprafața materialului pentru a produce electroni secundari ale căror energie cinetică este determinată de către un analizator de energie pentru a obține în final informația despre compoziția chimică, structura electronică și densitatea stărilor electronice în material. Dimensiunea fluxului de raze X poate fi mărită pentru a scana suprafețe mai mari ale probelor cu compoziția omogenă.

În figura 2.15 este ilustrat schematic structura unui instrument XPS folosit pentru analiza chimică a materialelor. Trebuie de specificat că astfel de analize au loc în camera instrumentului cu vacuum ultra-înalt, pentru a exclude interferența cu alte molecule și pentru a mări timpul de viață al sursei de radiație.

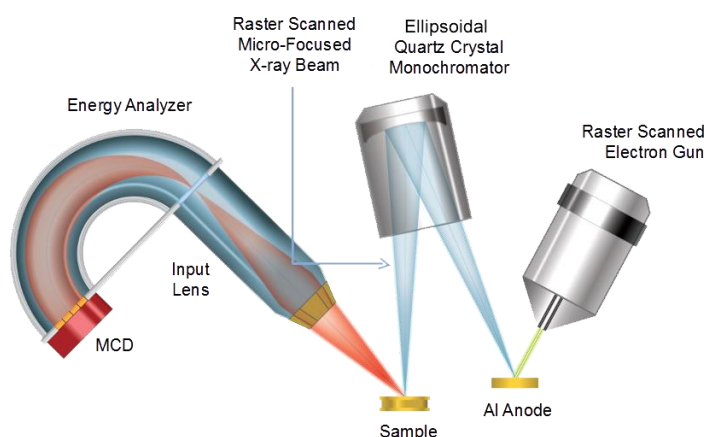


Fig. 2.15. Diagrama componentelor de bază ale unui spectroscop XPS [180].

Analiza chimică de suprafață a fost studiată prin tehnica spectroscopiei fotoemisie de raze X cu instrumentul AXIS ULTRA, DLD Kratos Analytical ce este echipat cu o sursă monocromatică Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486,6$ eV) ce operează la puterea de 150 W. Înregistrarea spectrelor a avut loc de pe o regiune de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, iar energia de trecere a fost 160 eV, în timp ce spectrele nivelelor nucleelor au fost înregistrate cu energia de trecere de 20 eV. Presiunea de lucru a fost 6×10^{-7} Pa. Înainte de a colecta spectrele, suprafața materialului a fost tratată cu un flux de ioni de Ar ce operează la tensiunea de 2 kV și $0,84 \mu\text{A}$, timp de 2 minute. Pentru fiecare probă în parte au fost colectate spectrele din 3 regiuni diferite. Toate spectrele au fost procesate în softul CasaXPS (ver. 2.3.20). Spectrele au fost calibrate setând energia hidrocarbunii C 1s la 285,0 eV. Compoziția chimică a suprafeței a fost evaluată după extracția semnalului de fundal prin modelul

Tougaard U3, folosind factorii de sensibilitate relativi aprovizionați de către producător. Pentru aproximarea profilurilor liniilor componentelor de interpolare a fost utilizată funcția simetrică Gaussian–Lorentzian (70% Gaussian și 30% Lorentzian).

2.4.6 Absorbția UV/Vis

Spectroscopia UV/Vis este utilizată pentru obținerea spectrelor de absorbție a unui compus într-o soluție sau într-un material solid. Practic este observată absorbția luminii care excită electronii din starea de bază în prima stare de excitare a compusului sau materialului dat. Regiunea UV-Vis a spectrului de energie electromagnetică acoperă spectrul 200 - 800 nm și corespunde energiilor 1,5 – 6,2 eV. Pentru calculul absorbției este folosită relația Beer – Lambert:

$$A = \varepsilon lc, \quad (2.6)$$

unde, A este absorbția (unități arbitrare), c este concentrația (M), l este lungimea pe care lumina o parcurge prin probă (cm), iar ε este absorbția molară a compusului sau moleculei din soluție ($M^{-1}cm^{-1}$).

Instrumentele folosite pentru spectrometria UV/Vis, de obicei, au ca sursă de lumină o lampă de Xenon sau Deuteriu, suportul pentru probă și un detector. De asemenea, pentru a selecta doar anumite lungimi de undă, ele pot avea anumite filtre. Instrumentele ce folosesc un singur flux de lumină posedă un monocromator între sursa de lumină și probă pentru a analiza o singură lungime de undă în același timp. În cazul instrumentelor ce folosesc două fluxuri de lumină, acestea sunt echipate și cu o serie de oglinzi semitransparente pentru a aduce fluxul de lumină concomitent și pe o probă de referință, ce permite obținerea unui rezultat cu erori mai mici de măsurare. Instrumentele cu măsurarea simultană nu posedă monocromator între sursă și probă, însă acestea au un detector pe bază de CCD care permite instrumentului să detecteze simultan absorbția în întreg spectrul. Ilustrarea schematică a procesului de achiziție a semnalului cu un spectrometru UV/Vis este reprezentat în figura 2.16.

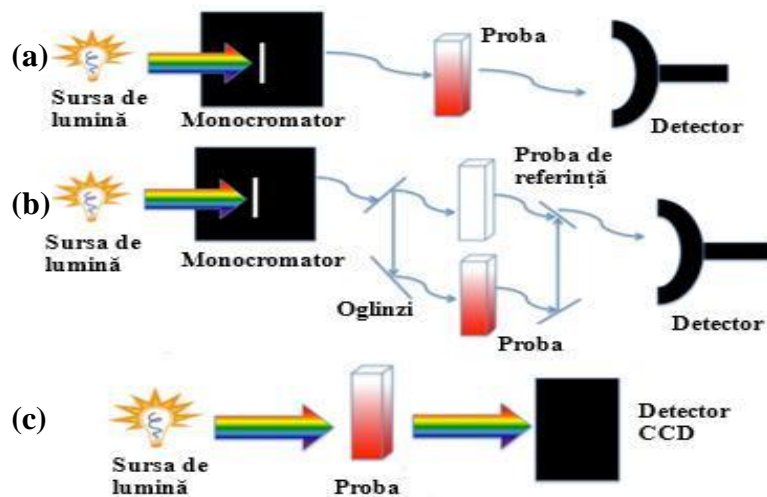


Fig. 2.16. Schematica procesului de colectare a spectrului UV/Vis prin trei tehnici: (a) instrument cu un singur flux de lumină, (b) cu două surse de lumină ce utilizează un analit de referință și (c) instrument ce folosește un singur flux de lumină dar cu CCD [181].

2.4.7 Caracterizarea în domeniul frecvențelor GHz și THz

Pentru caracterizarea transparenței materialelor aero-GaN și aero-Ga₂O₃ în diapazonul microundelor și THz, probele masive au fost pregătite în formă de pelete dreptunghiulare cu dimensiunile de 20 mm × 10 mm × 2 mm. Probele fără suport au fost expuse radiației electromagnetice. Caracterizarea probelor în diapazonul microundelor a fost efectuată utilizând un analizor vectorial de rețea VNA (Vector Network Analyzer) conectat la echipamentul WR90 ce este un ghid de undă compatibil pentru măsurări în diapazonul bandă-X (8,2 – 12,4 GHz) [40]. Schematica ghidului de undă este reprezentat în figura 2.17, unde $a = 22,86$ mm și $b = 10,16$ mm. Deoarece dimensiunile cavității sunt un pic mai largi decât a peletelor de material, a fost utilizat un suport pentru a fixa probele în cavități, pentru a evita trecerea radiației electromagnetice din cauza cuplării necorespunzătoare dintre două ghiduri de undă, prin urmare afectarea rezultatelor măsurătorilor efectuate.

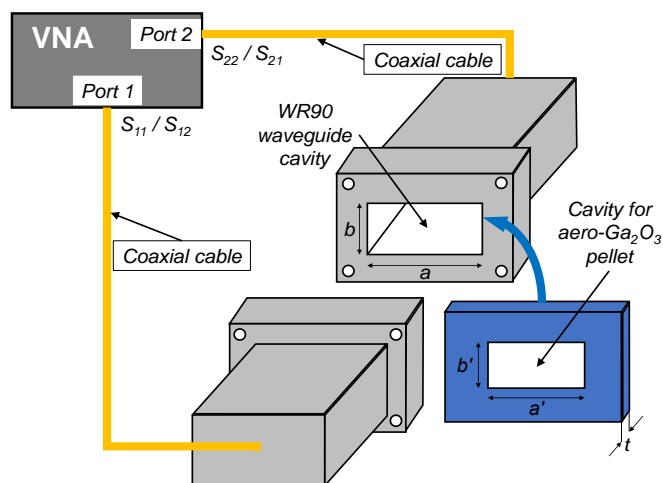


Fig. 2.17. Instalația experimentală de caracterizare a aero-GaN și aero-Ga₂O₃ în diapazonul bandă-X [182].

Pentru măsurătorile în diapazonul THz, probele au fost fixate pe suporturi metalice ce acopereau o apertură de 6 mm, regiune prin care radiația trece liber prin probă în spațiu. Au fost investigate probe cu diferite densități ale materialului de la 70 mg/cm³ la 110 mg/cm³. Spectrele THz ale permitivității $\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon'(\nu) + i\varepsilon''(\nu)$ la temperatura camerei au fost măsurate în diapazonul $\nu = 10 \text{ cm}^{-1} - 100 \text{ cm}^{-1}$ într-un aranjament quasi-optic cu ajutorul unui spectrometru timp-domeniu TeraView TPS 3000. Spectrele părților reale și imaginare ale permitivității dielectrice sunt determinate în geometria de transmisie prin măsurarea coeficientului complex de transmisie (amplitudinea și faza) a probelor plan-paralele; au fost utilizate expresiile standarde pentru electrodinamica straturilor plan-paralele [183]. Spectrele coeficienților de transmisie ale aceluiași probe au fost măsurate la frecvențe de până la 7000 cm⁻¹ folosind un spectrometru standard cu Transformata Fourier de tip Bruker Vertex 80v. În figura 2.18 este ilustrat schematic echipamentul pentru caracterizarea în diapazonul THz.

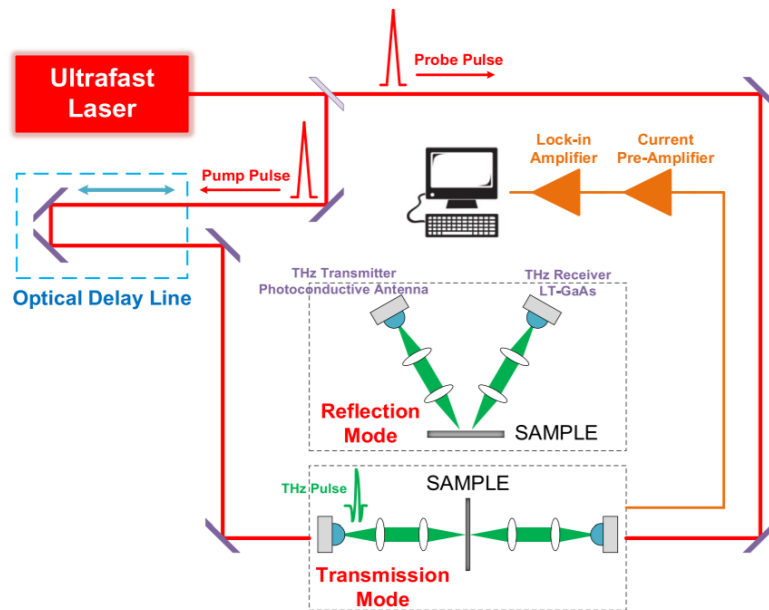


Fig. 2.18. Reprezentarea schematică a sistemului de caracterizare a probelor în diapazonul radiației THz [184].

3. APLICAȚII FOTOCATALITICE ȘI MICROMOTOARE ÎN BAZA NANOSTRUCTURILOR DE TiO₂ ȘI GaN

3.1 Aplicații fotocatalitice ale nanotuburilor din TiO₂. Degradarea compușilor organici.

Nanotuburile din oxid de titan au fost obținute prin metoda corodării electrochimice a foliei de titan [185], [186]. Prin această metodă cost-efectivă, este posibil de a obține un număr foarte mare de nanotuburi per cm² de material.

Folia de titan folosită în cadrul experimentelor a fost procurată de la Sigma Aldrich și are grosimea de 0,25 mm și o puritate de 99,7 %. Înainte de anodizare, folia de Ti a fost degresată în baia cu ultrasunete în acetonă, alcool izopropilic, urmată de o clătire în apă deionizată și uscată sub flux de azot. Electrolițul folosit pentru anodizare este compus dintr-un amestec de 110 ml etilenglicol (99,8 %), 13 ml acid ortofosforic (H₃PO₄ 85 %) și 1 ml HF (48 %). Temperatura electrolițului în timpul procesului de anodizare a fost menținută la 25 °C folosind un criostat. Procesul de nanostructurare este inițiat prin aplicarea tensiunii de anodizare în creștere de la 0 până la 120 V cu rata de 1V/s și menținut la această valoare timp de 90 minute. Ca rezultat, au fost obținute membrane din nanotuburi auto-ordonate cu lungimea de 15 μm, și cu formă conică în interior. Diametrul intern al nanotuburilor este de 120 nm la capătul cu diametrul mai mare și scade gradual până la 50 nm la capătul cu diametrul mai mic. Procesul de corodare electrochimică a avut loc într-o celulă standard cu trei electrozi, unde electrodul de referință a fost din Ag/AgCl (1M KCl). Potențialul dintre electrodul de lucru și electrodul de referință precum și curentul de anodizare a fost monitorizat cu echipamentul digital Keithley 2400. După anodizare, probele au fost clătite în acetonă și apă deionizată, iar apoi stratul format din oxid de titan a fost detașat mecanic de pe suprafața foliei.

Nanotuburile obținute posedă capetele de la interfața cu folia de titan închise, datorită formării unui strat de oxid de barieră [22]. Pentru a deschide aceste capete ale nanotuburilor, probele au fost supuse unui proces de corodare uscată în plasmă cu ajutorul instrumentul PlasmaLab 100-ICP Deep Reactive Ion System, iar în calitate de gaz reactiv a fost folosit un amestec de Ar și SF₆ cu raportul 5:1, timp de 5 minute. În figura 3.1 sunt ilustrate imagini SEM ale unei membrane din nanotuburi de TiO₂ după corodarea electrochimică. Se poate observa că inițial nanotuburile sunt închise (vezi figura 3.1c), iar în urma procesului de corodare uscată în plasmă acestea devin deschise din ambele capete (vezi figura 3.1d), fapt ce face posibilă schimbul lichidului prin interiorul nanotuburilor, respectiv și suprafața activă a materialului se schimbă semnificativ.

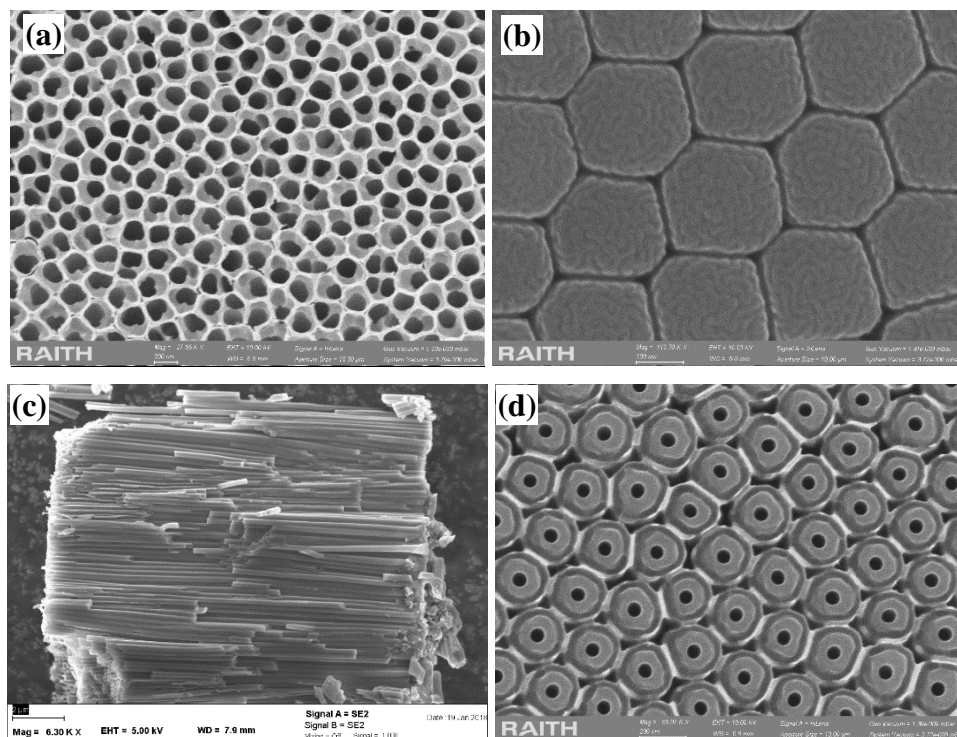


Fig. 3.1. Imagini SEM ale unei membrane compusă din nanotuburi de TiO₂: (a) vedere de sus, (b) vedere în secțiune transversală, (c) capătul de jos, închis al nanotuburilor înainte și (d) după corodarea uscată în plasmă [19].

Din caracterizarea morfologică a probelor prezentate în figura 3.1, se poate observa clar structura tubulară cu diametrul extern de 200 nm și cel intern variând treptat de-a lungul tubului de la 120 nm până la 50 nm, iar lungimea nanotuburilor fiind de 15 μm.

Cu scopul obținerii nanotuburilor cu diferite structuri cristaline așa ca anatas (An), anatas/rutil (An/Ru) și anatas/rutil cu faza rutil mai preponderentă, după procesul de corodare uscată în plasmă probele au fost supuse unui tratament termic timp de 2 ore în aer la diferite temperaturi. Procesul de transformare a materialului din faza anatas în rutil poate fi elaborat într-un diapazon larg de temperaturi (450 – 1000 °C). Acest proces depinde în mare măsură de dimensiunile structurilor, forma acestora, metoda de obținere a acestora, orientările cristalografice, dar și de condițiile de calcinare cum ar fi atmosfera sau timpul [187–189].

3.1.1 Fotodegradarea compusului organic Rhodamina B

Pentru studiul degradării compusului organic Rhodamina B, au fost utilizate nanotuburi din TiO₂ funcționalizate sau dopate cu metale nobile precum Ag, Au sau Pt. Pentru fabricarea membranelor din nanotuburi de TiO₂ dopate, pe folia de Ti au fost depuse initial straturi subțiri de Au, Ag și Pt prin metoda evaporării în plasmă. Depunerea straturilor de metale catalitice cu

grosimea de 500 nm a fost efectuată în instalația Cressington 108 pe folii de Ti. Grosimea stratului depus este controlată prin timpul de evaporare, ceilalți parametri necesari pentru depunere, așa ca distanța de la țintă până la substrat, curentul aplicat, presiunea în interiorul camerei fiind de 48,5 mm, 40 mA și 0,05 mbar, respectiv. Foliile de Ti cu stratul de metal catalitic depus pe suprafață au fost supuse tratamentului termic în atmosferă de Ar la temperatura de 950 °C timp de 2 ore pentru a permite difuzia metalului depus în substratul de Ti. Ulterior, foliile au fost supuse corodării electrochimice.

Pentru obținerea nanodotelor metalice pe suprafața nanotuburilor din TiO₂, este necesar de a determina condițiile experimentale optime. Pe suprafața nanotuburilor obținute prin corodarea electrochimică, a fost depus un strat subțire de metal catalitic (Ag, Au și Pt) cu grosimea de 50 nm. Ulterior, probele sunt supuse unui tratament termic la 500 °C pentru formarea dotelor din aceste metale. Crearea nanodotelor metalice din stratul continuu are loc datorită tensiunii de suprafață create în timpul procesului de tratament termic, care de asemenea duce la tranziția din faza amorfă în faza anatas a nanotuburilor de TiO₂. În figura 3.2 este ilustrată imaginea SEM a suprafeței nanotuburilor funcționalizate cu dote de Au.

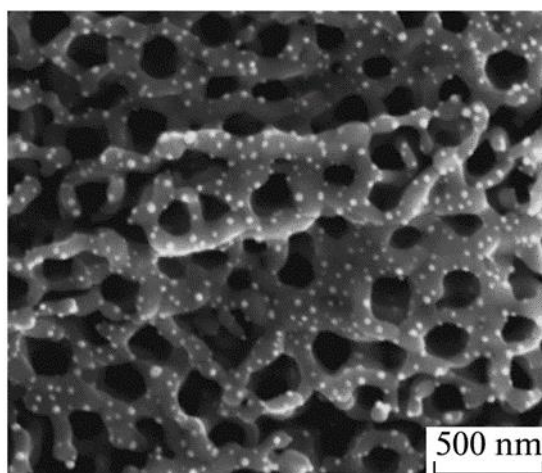


Fig. 3.2. Imagine SEM a nanotuburilor de TiO₂ funcționalizate cu dote metalice catalitice de Au [23].

Proprietățile fotocatalitice ale probelor cu nanotuburi de TiO₂ funcționalizate cu metale catalitice au fost evaluate studiind fotodegradarea compusului organic Rhodamina B sub influența luminii UV [23]. Concentrația inițială de Rhodamină a fost aleasă de 1 μM, iar în calitate de sursă de lumină UV a fost utilizată lampa LAX-Cute Xenon cu puterea de 100 W. Pentru studiul spectrofotometric și evaluarea absorbției la lungimea de undă de 550 nm, un volum fix de soluție a fost extras la fiecare oră în cazul fiecărei probe. În figura 3.3 sunt ilustrate curbele de degradare

fotocatalitică a Rhodaminei B pentru probele de TiO₂ cu diferite faze cristaline. O activitate fotocatalitică mai intensă este observată în cazul probei cu TiO₂ anatas.

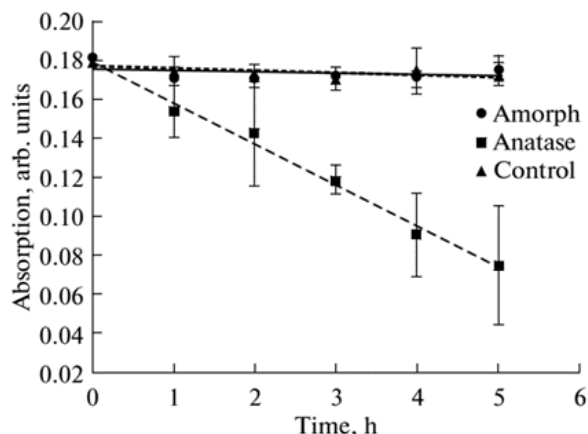


Fig. 3.3. Activitatea fotocatalitică a nanotuburilor de TiO₂ amorf (ce practic nu diferă de proba de control) și anatas la iluminarea cu lumină UV timp de 5 ore [23].

Fotodegradarea Rhodaminei B, evaluată din descreșterea absorbției optice la 550 nm poate fi apreciată doar în cazul nanotuburilor de TiO₂ cu faza cristalină anatas. Valoarea absorbției practic nu se schimbă timp de 5 ore în urma expunerii cu lumină UV în cazul soluției de control în care nu s-au introdus TiO₂, sau în cazul probei cu TiO₂ amorf. Procesul de fotodegradare, de asemenea, poate fi observat și cu ochiul liber. Soluția în care a fost folosit TiO₂ anatas devine aproape complet transparentă după 5 ore, în timp ce soluția de control și cea în care s-a folosit TiO₂ amorf practic nu își schimbă culoarea.

Activitatea fotocatalitică se schimbă în cazul folosirii nanotuburilor de TiO₂ dopate sau pe care au fost depuse nanodote de metale nobile, după cum este reprezentat în figura 3.4. Se poate clar observa că degradarea Rhodaminei B are loc în cazul ambelor tipuri de probe, adică, dopate sau funcționalizate cu nanodote. O activitate fotocatalitică mai intensă a fost observată în cazul probei dopate cu Ag, în timp ce doparea cu Au sau Pt, precum și funcționalizarea suprafeței cu nanodote de Au, Ag sau Pt posedă o activitate fotocatalitică mai lentă. Este cunoscut faptul că doparea sau acoperirea probelor din TiO₂ cu metale nobile duc la schimbarea activității fotocatalitice. Efectele dopării asupra activității catalitice pot fi descrise după cum urmează: (1) separarea mai eficientă a perechilor electron-gol, impuritățile acționând ca capcane și îmbunătățind transferul de sarcini, (2) extensia absorbției luminii în domeniul vizibil și îmbunătățirea excitației electronilor la suprafața materialului datorită efectelor plasmonice, (3) modificarea proprietăților de suprafață ale fotocatalizatorilor, (4) blocarea regiunilor de reacție pe suprafața TiO₂, (5) pasivarea suprafeței fotocatalizatorilor. Primele 2 efecte enumerate, ar trebui să îmbunătățească

activitatea fotocatalitică, iar celelalte efecte ar putea dimpotrivă să reducă substanțial această activitate. Prin urmare, se poate conchide că primele efecte prevalează în cazul probei dopate cu Ag, în timp ce în cazul probelor dopate cu Au sau Pt, precum și a probelor funcționalizate cu dote metalice, prevalează efectele negative enumerate mai sus.

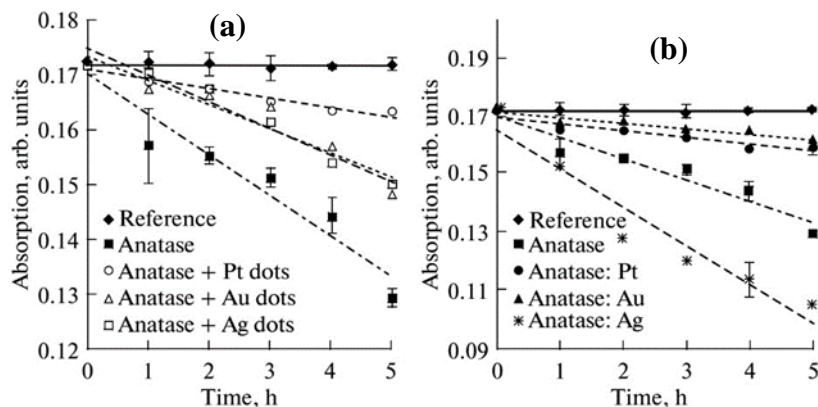


Fig. 3.4. Dependența absorbției în timp în urma iluminării cu lumina UV pentru probele din TiO₂ cu faza anatas: (a) dopate cu Au, Ag sau Pt, și (b) funcționalizate cu nanodote metalice din Au, Ag sau Pt [23].

3.1.2 Fotodegradarea compusului organic Albastru de Metilen

În studiul fotodegradării compusului albastru de metilen (MB “*din engleză methylene blue*”) au fost utilizate două tipuri de probe din TiO₂, și anume, cu faza anatas-rutil obținut după tratamentul termic al probelor la 650 °C și anatas-rutil cu faza rutil preponderentă obținută la tratarea termică la 850 °C. Structura morfologică a probelor este identică cu cele prezentate în figura 3.1.

Soluția ce conține compusul organic a fost pregătită prin diluarea în apă deionizată până la concentrația de 10 μM [190]. O cantitate de 20 mg de nanotuburi de TiO₂ a fost adăugată în 50 ml de soluție contaminată. Soluția a fost iradiată din partea de sus folosind o lampă UV de tip Blak Ray Hg de 100 W cu intensitatea maximă la 365 nm, iar pentru studiul fotocatalitic în spectrul vizibil a fost utilizată o lampă Halogen de 150 W cu densitatea puterii de 100 mW/cm². În timpul experimentelor, soluția a fost amestecată în continuu utilizând un magnet ce se rotește cu viteza de 600 rpm. La fiecare 10 minute, câte 3 ml din soluție a fost colectată, centrifugată la 20000 rpm timp de 15 minute pentru a sedimenta micro/nanoparticulele, transferată într-un tub de cuarț special și supusă măsurării absorbției optice cu ajutorul spectrometrului UV/Vis de tip Perkin Elmer Lambda 750. Experimentele fotodegradării durează până când soluția devine transparentă, timpul maxim fiind de 80 minute. Spectrele de absorbție au fost colectate în diapazonul 450 – 750

nm. În figura 3.5 este ilustrat procesul de fotodegradare a MB în timp, utilizând nanotuburi de TiO₂ tratate termic la temperaturile de 650 °C și 850 °C, având diferite faze cristaline, sub influența luminii UV și vizibilă.

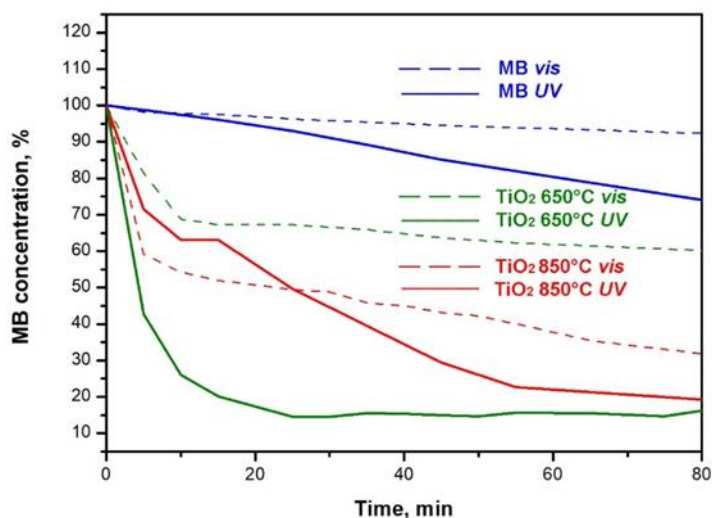


Fig. 3.5. Procesul de fotodegradare a compusului MB în timp de către probele de nanotuburi din TiO₂ cu diferite faze cristaline sub acțiunea luminii UV și vizibilă [19].

Concentrația de MB din soluție a fost calculată folosind relația Beer-Lambert:

$$A = \epsilon lc, \quad (3.1)$$

unde, A este valoarea absorbției optice,

ϵ – absorbția soluției la o anumită lungime de undă (λ),

l – calea optică în timpul măsurărilor exprimată în cm,

c – concentrația soluției.

Valoarea coeficientului ϵ a fost calculată din curba de calibrare a absorbției la concentrația de 100 % a soluției cu MB la 664 nm.

Din figura 3.5 se poate observa că nanotuburile din TiO₂ cu faza rutil sunt cele mai eficiente pentru degradarea MB sub lumina vizibilă, degradând circa 70 % din compusul organic timp de 80 minute, comparativ cu 40 % în cazul TiO₂ cu faza anatas-rutil (preponderent anatas). Activitatea fotocatalitică mai intensă sub lumină vizibilă poate fi datorată densității mare de defecte după cum este redat în spectrele PL din alte lucrări [191]. În schimb, o activitate fotocatalitică mai intensă sub influența luminii UV a fost observată în cazul probelor cu faza anatas, degradând circa 85 % din MB timp de 25 minute comparativ cu 50 % în cazul fazei rutil.

3.2 Micromotoare în baza nanotuburilor din TiO₂

Nanotuburile din TiO₂ au fost obținute conform procedurii descris în compartimentul 3.1. Este necesar de menționat că anume prin această metodă se pot obține nanotuburi cu forma conică internă, un aspect principal pentru elaborarea micro- nanomotoarelor în baza acestui material.

O membrană din astfel de nanotuburi a fost supusă procesului de fărâmițare în baia cu ultrasunete, pentru a obține nanotuburi individuale sau clustere din nanotuburi de dimensiuni micrometrice. Membrana a fost plasată în etanol și supusă tratamentului cu ultrasunete la 37 kHz timp de 15 secunde, în rezultat obținându-se o soluție ce conține clustere din nanotuburi cu dimensiuni de $176 \pm 63 \mu\text{m}^2$. O picătură din această soluție a fost transferată într-o celulă cu spațiu închis pentru a evita evaporarea soluției. În calitate de combustibil al nanomotoarelor a fost folosită soluția apoasă ce constă din peroxid de hidrogen de 15 % wt și 5 wt % Triton-X100. Studiul a fost efectuat pe diferite structuri cristaline a oxidului de titan care au demonstrat diferite viteze ale reacțiilor fotocatalitice ce duc la formarea bulelor cu intensități diferite [24]. Triton X-100 este un surfactant care asigură dispersarea nanotuburilor în soluție. În figura 3.6 este reprezentat schematic structura unui cluster de nanotuburi de TiO₂ ce servește drept micromotor în timpul iluminării cu lumină UV.

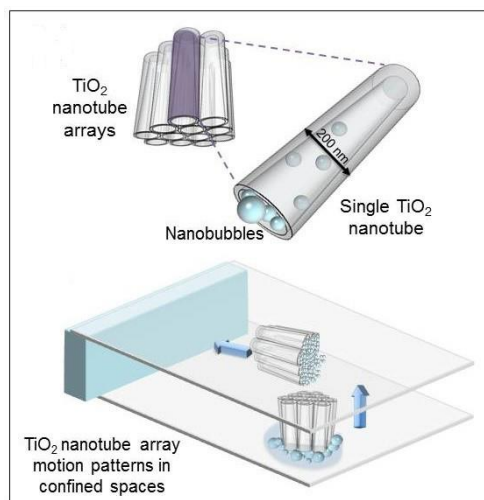


Fig. 3.6. Ilustrarea schematică a unui cluster format din nanotuburi de TiO₂ cu forma conică precum și ilustrarea schematică a platformei utilizate pentru studiul mișcării clusterelor și nanotuburilor de TiO₂ în lichid sub acțiunea luminii UV [24].

Astfel de microstructuri au fost studiate în spațiu închis, unde efectul fluxului asociat cu evaporarea solventului este irelevant, oferind posibilitatea de a investiga îndeaproape mișcările nanomotoarelor în soluție și a fenomenelor ce cauzează aceste mișcări.

Mișcarea determinată de clusterelor din nanotuburi de TiO₂ la iradierea cu lumină UV, poate fi descrisă conform următoarelor două mecanisme: difuziunea și mișcarea asistată de bulele de gaz ce se formează. Primul mecanism, difuziunea, este datorat gradientului de concentrație a speciilor chimice (O₂⁻, H⁺, OH⁻, etc.) ce sunt generate de lumina UV pe suprafața internă a tuburilor [192]. În timpul iradierii cu lumina UV, la suprafața tuburilor au loc următoarele reacții chimice:



Suprafața membranei produce specii ionice care difuzează cu diferite viteze, formând un câmp electric temporar în jurul membranei. Având în vedere că raportul suprafață/volum este mai mare la capătul membranei unde nanotuburile au diametru mai mare, este de așteptat că o densitate mai mare a speciilor ionice să fie fotogenerate în comparație cu celălalt capăt, unde nanotuburile au diametrul intern mai mic. Diferența în densitatea produșilor ionici va duce la o creștere a presiunii chimice care va crea o forță de împingere pentru mișcarea direcționată a nanotuburilor, de la regiunea cu densitatea mai mare a speciilor ionice spre regiunea cu densitatea mai mică.

Al doilea mecanism care contribuie la propulsarea micromotoarelor constă în generarea bulelor de gaz datorită reacțiilor fotocatalitice de descompunere a peroxidului de hidrogen, stimulată de generarea perechilor electron-gol în urma iluminării cu sursa UV, îndeosebi la probele cu structura anatas și rutil [148]. Acest efect apare când energia fotonilor este egală sau mai mare de 3,0 eV în cazul fazei rutil, sau 3,2 eV în cazul fazei anatas. Prin urmare, propulsia micro-clusterelor poate avea loc conform următoarelor scenarii: (a) ejecția bulelor din nanotuburi, (b) creșterea bulelor în nanotuburi și (c) crearea unei forțe capilare care va tinde să miște bulele spre capătul nanotubului cu diametrul mai mare asociat cu transferul momentului în lichid.

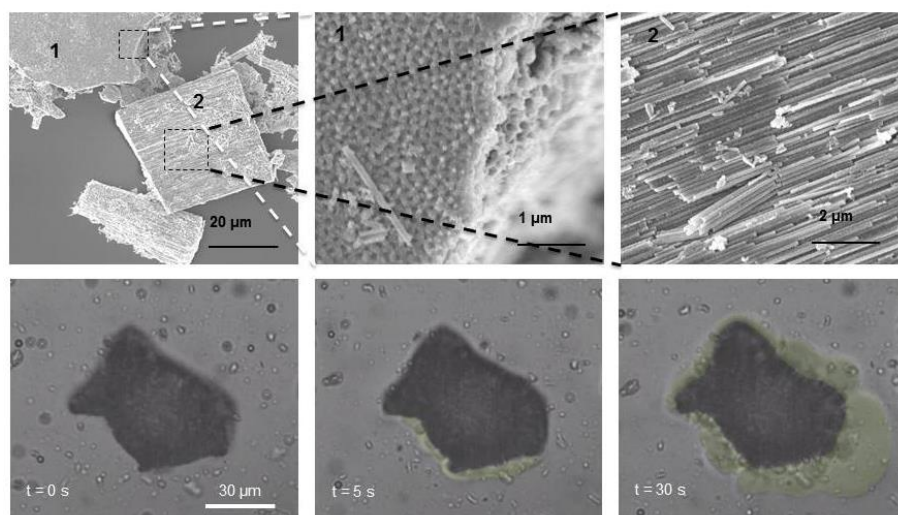


Fig. 3.7. Imagini SEM a câtorva clustere alcătuite din nanotuburi de TiO₂ cu aranjarea spațială perpendicular (1) și paralelă (2) față de platforma în care are loc mișcarea structurilor. În rândul de jos se poate observa formarea bulelor și acumularea acestora în clustere cu dimensiunea mai mare de 100 μm² în timp [24].

În funcție de modul de amplasare a clusterelor în soluție, după cum este ilustrat în figura 3.7, mișcarea acestora poate avea loc în două direcții: (1) în sus și în jos atunci când clusterelor sunt orientate perpendicular cu suprafața platformei sau (2) de-a lungul platformei atunci când clusterelor sunt orientate paralel cu suprafața acesteia.

În cazul când clusterelor din nanotuburi de TiO₂ sunt orientate perpendicular cu suprafața platformei, o mișcare a clusterului este observată în sus și în jos cu o acumulare simultană a bulelor împrejurul clusterului.

La iradierea cu lumina UV, începe generarea bulelor cu o capacitate mai mare la capătul unde tuburile au diametrul mai mare. La fel ca și în cazul tuturor micromotoarelor cu forma tubulară, capătul cu diametrul mai mic servește drept regiune de absorbție a lichidului în interiorul tubului, în timp ce capătul cu diametrul mai mare servește drept regiunea de scurgere înafară a lichidului și eliminarea bulelor de gaz formate în interior. Generarea speciilor ionice are loc și pe suprafețele laterale ale tuburilor, însă, din motiv că tuburile au structura conică, forțele laterale se egalează cu zero permițând tuburilor să se miște doar într-o direcție.

Este important de menționat faptul că forța de împingere pentru mișcarea direcționată în cazul efectului difuzoforetic este mai slabă decât în cazul propulsiei induse de bule. În conformitate cu aceasta, efectul difuzoforetic se poate manifesta și în absența propulsiei induse de formarea bulelor.

S-a demonstrat că mișcarea difuzoforetică a clusterelor din nanotuburi de TiO_2 poate fi modificată variind intensitatea luminii UV. Imaginile de la microscopul optic (figura 3.8a, b, c) corespund punctelor A, B și C, iar în figura 3.8e se arată influența vitezei clusterelor în funcție de intensitatea luminii UV. Intensitatea luminii a fost de $0,02 \text{ mW/cm}^2$, $0,15 \text{ mW/cm}^2$ și $0,3 \text{ mW/cm}^2$ corespunzător imaginilor a, b și c. Valorile intensității luminii UV aplicate sunt relativ slabe, fiind cu unu sau două ordine de mărime mai joase decât valorile minime utilizate în alte lucrări [150]. Din figura 3.8e se poate observa că viteza medie a micromotoarelor crește linear cu mărirea intensității luminii UV. Direcția mișcării micromotoarelor este de asemenea influențată de forma asimetrică a microstructurilor și dimensiunile acestora. A fost observat că, pentru structuri cu arie mai mare, viteza de propulsie tinde să crească. Acest lucru se datorează efectului catalitic colectiv al nanotuburilor ce presupune o arie internă mai mare și generarea bulelor de gaz mai intensă, ce vor acționa mecanic micro-clusterul.

În cadrul studiului micro- nanomotoarelor din TiO_2 cu capacitate Cargo, particule de SiO_2 cu diametrul de $2,34 \mu\text{m}$ încărcate negativ au fost utilizate ca particule de referință. Aceste particule nu au manifestat nici o reacție în soluție în timpul iradierii cu lumină UV, observându-se doar mișcarea Browniană.

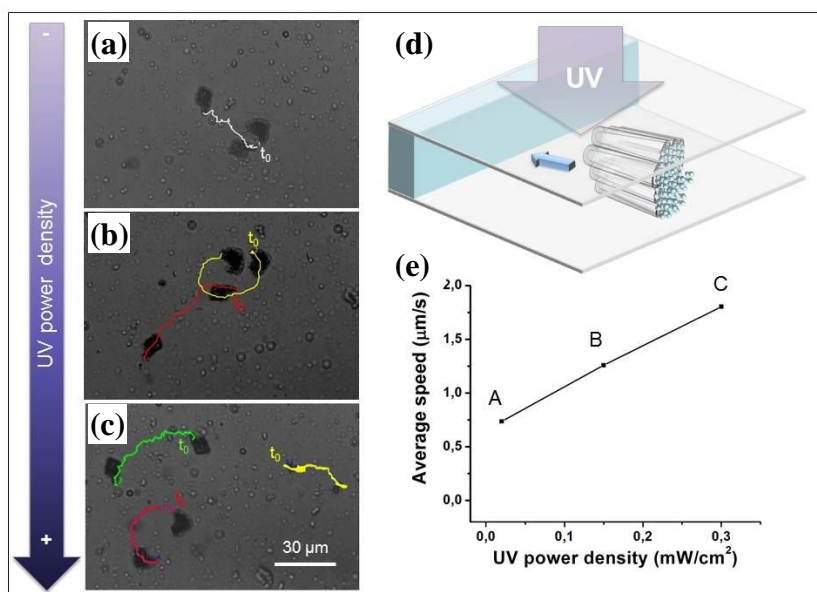


Fig. 3.8. (a, b, c) Imagini de la microscopul optic ale clusterelor din nanotuburi de TiO_2 mișcându-se sub influența iradierii cu lumină UV precum este ilustrat în (d), și schimbarea vitezei medii de propulsie în funcție de intensitatea luminii (e) [24].

În cazul probelor supuse tratamentului termic, a fost observată o schimbare a morfologiei, și anume, nanotuburile inițiale au suprafața netedă cu puține defecte, iar după tratament la 800 °C nanotuburile tind să aibă suprafața laterală porosificată în unele regiuni (figura 3.9). Studiul detaliat al cristalinității materialului cu faze cristaline diferite a fost efectuat cu ajutorul microscopului cu transmisie electronică JEOL JEM-2100F.

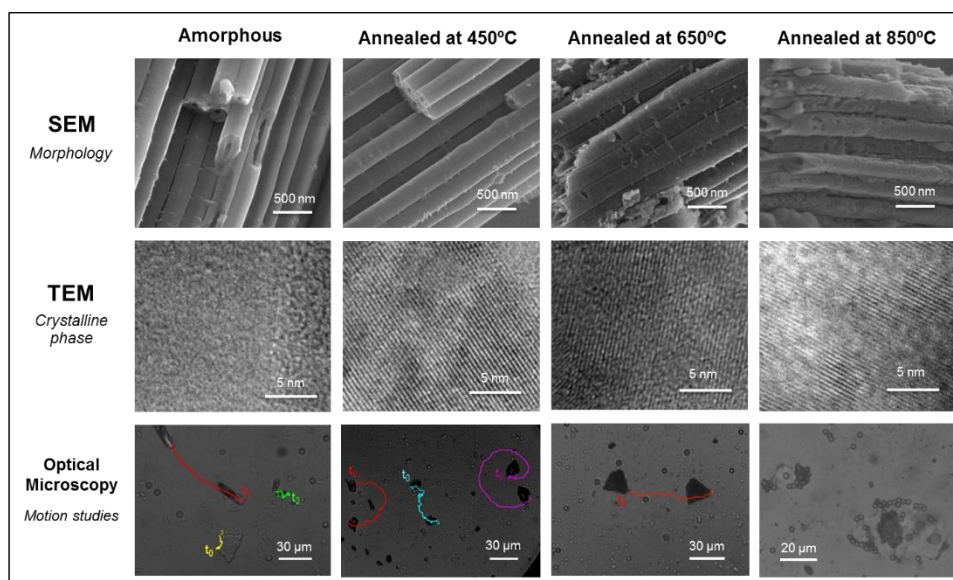


Fig. 3.9. Legătura dintre mișcarea clusterelor din nanotuburi de TiO₂ (cu punctual inițial t_0), morfologia acestora reprezentate prin imagini SEM și TEM și temperatura tratamentului termic la care au fost supuse probele [24].

Analiza petelor de difracție electronică de la TEM sunt ilustrate în figura 3.10, de unde se poate deduce că probele de TiO₂ tratate termic la diferite regimuri își schimbă cristalinitatea.

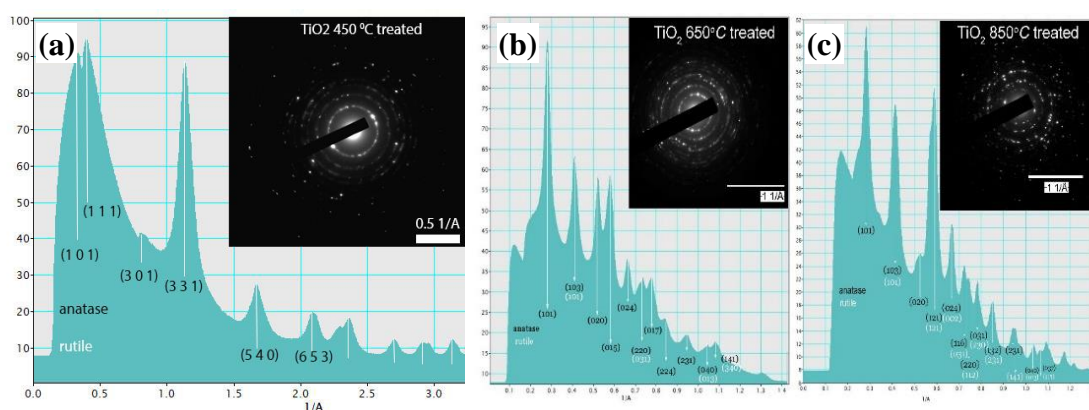


Fig. 3.10. Analiza TEM a cristalinității nanotuburilor de TiO₂: (a) pata de difracție electronică cu aria selectată și diagrama medie rotațională a probelor tratate la (a) 450 °C, (b) 650 °C și (c) 850 °C [19].

Petele de difracție au fost analizate prin metoda mediei rotaționale, care calculează intensitatea medie a reflexiilor electronice la o anumită distanță specifică din centrul petei. Fiecărei reflexii i-au fost atribuite planurile cristalografice corespunzătoare, ce reflectă valorile constantei rețelei d a maximelor. În cazul probelor tratate la 450 °C, analiza cristalografică demonstrează că doar o singură fază a materialului poate fi identificată, iar materialul este nanocristalin. În cazul probelor tratate la 650 °C și 850 °C, toate reflexiile observate pot fi atribuite fazelor anatas și rutil. Rezultatele sunt în concordanță cu rezultatele altor autori, unde concentrația fazelor se schimbă la diferite temperaturi de calcinare [193]. Unele incertitudini în distingerea fazelor anatas $I4/amd$ și rutil $P42/mnm$ pot apărea datorită faptului că ambele faze aparțin grupului spațial tetragonal, iar o parte mare a valorilor constantei d coincid. Ambele structuri cristaline constau din octaedre de TiO_6 ce împart 4 laturi în cazul fazei anatas și 2 laturi în cazul fazei rutil [194,195]. Modelele poliedrale ale structurilor din TiO_2 au fost simulate în softul Diamond (Crystal Impact) și sunt ilustrate în figura 3.11.

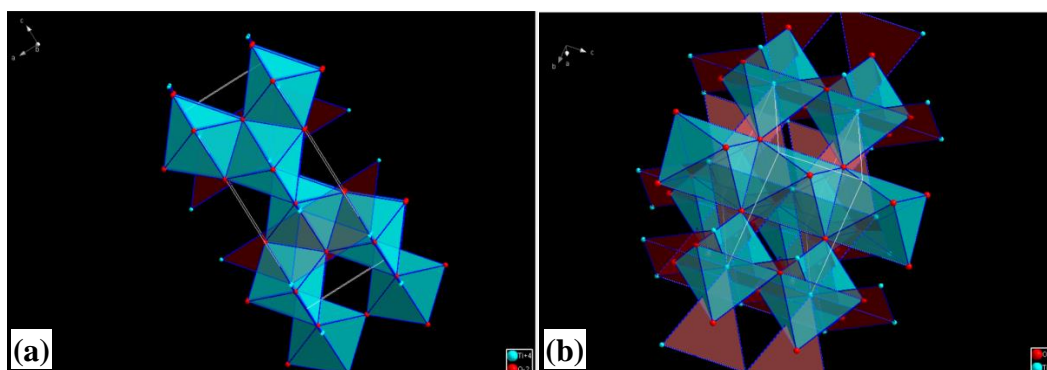


Fig. 3.11. Reprezentarea 3D a aranjamentului octaedrelor de TiO_6 pentru fazele cristaline (a) anatas și (b) rutil [19].

Cu scopul de a demonstra tranziția materialului de la faza amorfă la fazele anatas și rutil, probele au fost supuse caracterizării Raman (figura 3.12). Nanotuburile din TiO_2 care nu au fost tratate termic nu au evidențiat nici un maxim în spectrul Raman, ce dovedește că materialul este amorf. Probele tratate la 450 °C posedă faza cristalină anatas cu maximele la 399, 514 și 639 cm^{-1} [196]. Faza anatas aparține rețelei tetragonale, celula elementară fiind compusă din 2 unități de TiO_2 (6 atomi). Acesta aparține grupului spațial D_{4h}^{19} ($I4/amd$). Această structură posedă 15 moduri optice: $1A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 3E_g + 2E_u$. Dintre acestea, 3 moduri sunt active în IR : $1A_{2u}$ și $2E_u$. Modul B_{2u} este unul silențios. Celelalte 6 moduri ce corespund simetriilor $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ sunt Raman active. Deplasarea Raman pentru acești fononi este după cum urmează: 514 cm^{-1} pentru modul A_{1g} , 399 cm^{-1} și 514 cm^{-1} pentru modurile B_{1g} și 144 cm^{-1} , 197 cm^{-1} și 639 cm^{-1} pentru modurile E_g [23]. În afară de aceste 3 maxime, alte 2 maxime la 612 și 447 cm^{-1} sunt

observate pentru probele tratate la 650 °C, care corespund fazei rutil a TiO₂ [197]. În cazul probei tratate la 850 °C, maximele atribuite fazei rutil sunt mai evidențiate, însă și maximele fazei anatas sunt puțin observate, ce demonstrează faza mixtă și la acest regim de tratament termic.

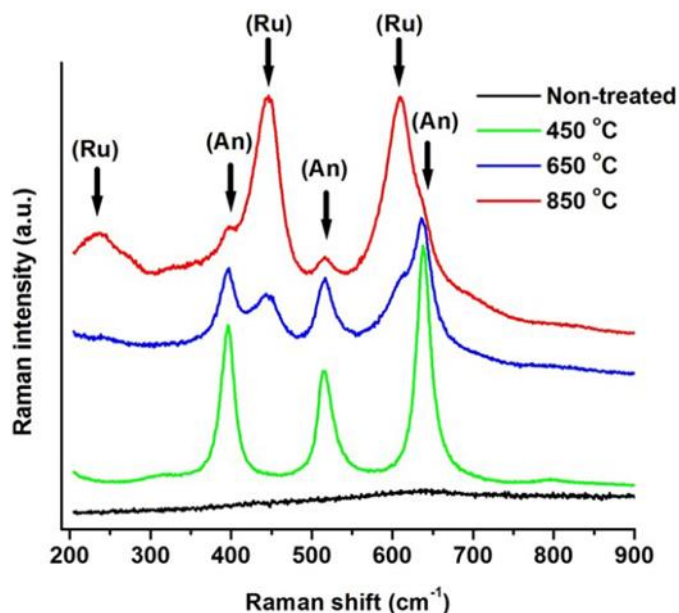


Fig. 3.12. Caracterizarea Raman a nanotuburilor tratate termic la diferite temperaturi care demonstrează structuri cristaline distincte ale acestor nanotuburi în dependență de temperatura tratamentului termic [24].

Experimentele au demonstrat că și materialul cu faza amorfă posedă mișcare în soluție în urma iradierii cu lumină UV, însă, în rezultatul tratamentului termic, crește eficiența fotocatalitică, ceea ce presupune o viteză mai mare de mișcare a tuburilor în soluție. O creștere substanțială în activitatea fotocatalitică a fost observată și în cazul probelor cu fazele cristaline rutil și anatas mixte, adică probele tratate la temperaturile de 650 °C și 850 °C. Conform grupului *Scanlon*, în cazul TiO₂ cu fazele mixte An/Ru, afinitatea electronică a fazei anatas este mai mare decât în cazul fazei rutil, iar electronii de conducție fotogenerați se transferă de la faza rutil spre faza anatas [198]. Banda interzisă efectivă a structurii cu faza mixtă devine mai joasă decât în cazul structurilor pure cu faza anatas sau rutil, astfel facilitându-se separarea perechilor electron-gol. Autorii au explicat creșterea eficienței fotocatalitice, în cazul materialului cu faze mixte în comparație cu structurile cu faze pure, prin faptul că afinitatea electronică a fazei anatas este mai mare decât a fazei rutil, iar electronii fotogenerați vor trece de la faza rutil la anatas. Încovoierea benzilor de tip II micșorează banda interzisă efectivă a materialului compozit, astfel facilitându-se separarea perechilor electron-gol [198].

Mișcarea micromotoarelor alcătuite din nanotuburi de TiO_2 este în principal cauzat de efectul difuzoforetic, iar în cazul probelor cu fazele An/Ru tratate la temperaturi mai mari de 650°C mecanismul de formare a bulelor predomină pe cel difuzoforetic.

Mișcarea difuzoforetică este cauzată de migrarea ionilor generați pe suprafața internă și externă a nanotuburilor. Pe de altă parte, mecanismul de formare a bulelor are loc atunci când există o cantitate mai mare de molecule de O_2 în interiorul nanotuburilor. Migrarea moleculelor de O_2 în interiorul nanotuburilor de asemenea contribuie la parcurgerea lichidului prin interiorul tubului, formându-se efectul de absorbție a lichidului în tub prin capătul cu diametrul intern mai mic. Anume acest efect de absorbție ajută la captarea microparticulelor de SiO_2 și transportarea acestora prin lichid atâta timp cât materialul este iluminat cu lumină UV. Efectul Cargo poate avea loc doar în cazul când sunt folosite micro-clustere din nanotuburi de TiO_2 , deoarece particula de referință va fi captată de câteva nanotuburi, iar restul nanotuburilor vor avea rolul de producere a propulsiei. Astfel, efectul Cargo, nu poate fi realizat în baza nanomotoarelor alcătuite dintr-un singur nanotub sau un număr foarte mic de nanotuburi. Eliberarea particulelor transportate are loc atunci când lumina UV este oprită. În figura 3.13 este demonstrat capabilitatea Cargo a unui cluster din nanotuburi de TiO_2 .

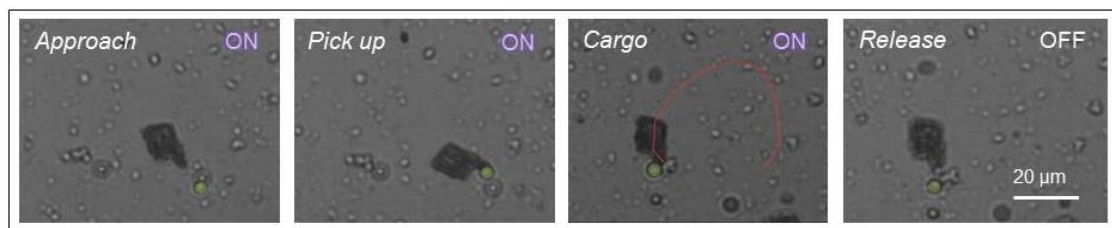


Fig. 3.13. Imagini optice ale unui cluster din nanotuburi de TiO_2 demonstrând efectul Cargo de încărcare și transport. Eliberarea particulelor are loc la deconectarea luminii UV [24].

În afară de efectul Cargo, un alt efect interesant a fost observat în clusterelor de TiO_2 tratate la 850°C și este ilustrat în figura 3.14. La începutul experimentului, particulele de SiO_2 sunt dispersate în soluție (figura 3.14a). La iradiere cu lumină UV (figura 3.14b), are loc începerea descompunerii peroxidului de hidrogen. Difuzia ionilor cauzată de mărirea concentrației din apropierea clusterelor în timp duce la respingerea particulelor de SiO_2 din imediata apropiere. După iradierea timp de 30 sec, a fost observată atracția particulelor către nanotuburile de TiO_2 și aglomerarea acestora (figura 3.14c, d, e). Pentru a explica dinamica particulelor de SiO_2 , este necesar de luat în calcul că, inițial, soluția era compusă din amestec de apă distilată, peroxid de

hidrogen și Triton-X100 conform concentrațiilor descrise anterior. Triton-X100 are rolul de a reduce tensiunea de suprafață. În urma degradării H_2O_2 a fost observată aglomerarea particulele de SiO_2 . Atracția particulelor de SiO_2 către micro-clusterul de TiO_2 poate fi atribuită efectului de convecție ce apare ca rezultat al penetrării lichidului în interiorul nanotuburilor prin capătul cu diametrul mai mic. Aceste efecte de convecție sunt cauzate de scurgerea lichidului indusă de mișcarea bulelor, ce duce la aglomerarea particulelor de SiO_2 în apropierea capătului micro-clusterului cu diametrul tuburilor mai mic (figura 3.14e). Astfel, rezultatele prezentate în figura 3.14 ne demonstrează posibilitatea de a elabora transportul controlat a unui număr mare de particule și eliberarea acestora cu un singur micro-cluster din nanotuburi de TiO_2 .

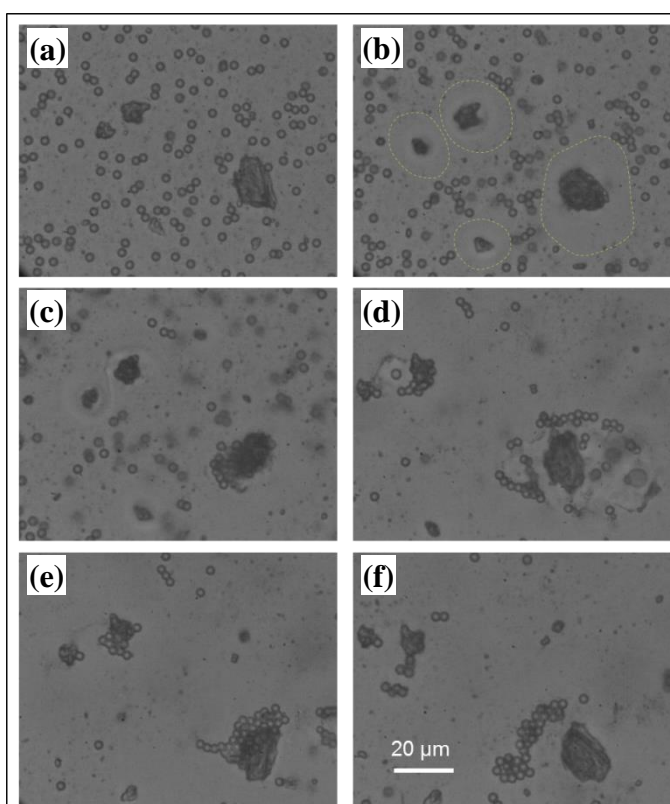


Fig. 3.14. Distribuția uniformă a particulelor de SiO_2 la întuneric (a), respingerea particulelor de SiO_2 (b) cu o ulterioară atracție și conglomerare sub influența iradierii cu lumina UV (c, d, e). (f) ilustrează comportamentul microsferelor de SiO_2 după oprirea sursei de radiație UV [24].

Proprietățile fotocatalitice ale micro-clusterelor de oxid de titan sunt influențate puternic de prezența fazelor cristaline anatas și rutil și de morfologia nanostructurilor. Coexistența acestor două faze în urma tratamentului termic la $850\text{ }^{\circ}C$, generează cel mai eficient efect difuzoforetic și mișcare asistată de bule, ducând la cea mai intensă mișcare direcționată a structurilor în soluție.

Efectul difuzoforetic a fost observat nu numai în soluții ce conțin peroxid de hidrogen, dar și în apă pură, după cum este arătat în figura 3.15. Acest comportament este în concordanță și cu rezultatele altor cercetători în cazul utilizării particulelor de TiO_2 de dimensiuni micrometrice [199].

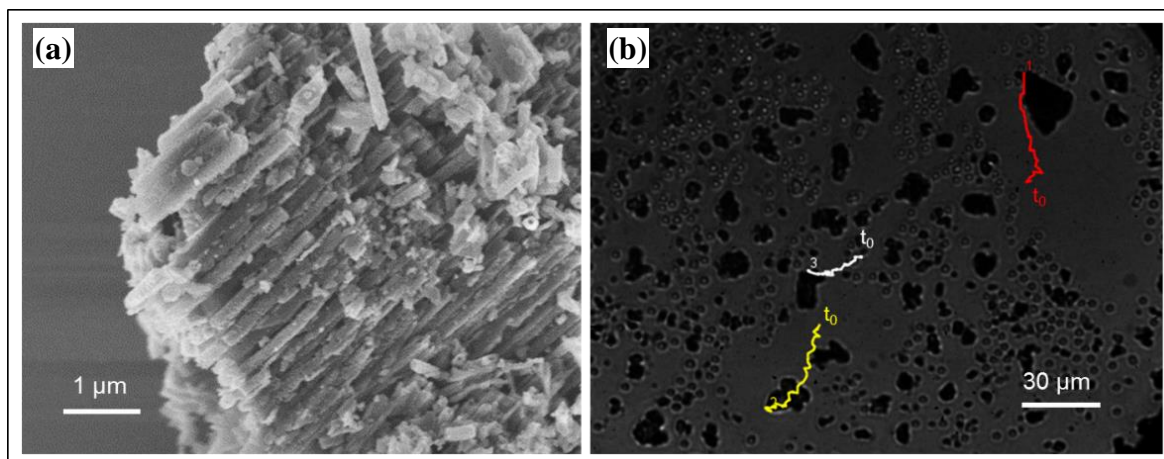


Fig. 3.15. (a) Imagini SEM ale probelor tratate la 850 °C, (b) imagini de la microscopul optic în timpul propulsiei în apă. t_0 este punctul de start, iar liniile reprezintă traiectoria acestor tuburi prin apă sub influența luminii UV [24].

3.3 Micromotoare în baza microtuburilor de GaN

Elaborarea aeromaterialelor, în special a particulelor goale în interior și a structurilor tubulare cu morfologii complexe prin tehnica creșterii pe șabloane, a demonstrat în ultimul timp obținerea materialelor cu proprietăți excepționale, precum stocarea energiei [200]. Metodele de creștere pe șabloane oferă o flexibilitate înaltă și control asupra formei finale a materialului produs, făcându-le unele dintre cele mai abile tehnici în domeniul sintezei nanomaterialelor [201]. Șabloanele rigide permit obținerea aeromaterialelor prin procese relativ ușoare și controlabile, rezultând într-o replică negativă a șablonului inițial.

Recent, acoperirea microstructurilor de ZnO ce servește drept substrat de sacrificiu, a dus la un interes sporit în comunitatea științei materialelor, deoarece ZnO poate fi cu ușurință dizolvat în mediu acid sau soluții alcaline, fiind potrivit pentru producerea micro- și nanostructurilor goale în interior. Au fost elaborate o mare varietate de structuri tubulare, precum tetrapozi de Si, aerografită, rețele de tetrapozi din nanotuburi de carbon, [202–204] și tetrapozi de GaN [205] folosind tehnologia de creștere HVPE. În cazul creșterii GaN pe substraturi de ZnO, materialele au o diferență a constantei rețelei de numai 1,9%, ceea ce permite o creștere epitaxială calitativă a GaN și formarea heterojuncțiilor p-n, demonstrând deja avantaje pentru aplicații ca fotodetectori UV [206] sau diode electro-luminiscente [207].

O altă aplicație importantă a acestor materiale este dezvoltarea micromotoarelor acționate de lumină având structuri uni- sau bidimensionale cu un raport înalt al suprafeței față de volum. *Dong* și echipa sa, folosind tehnica ALD, au elaborat micromotoare tubulare hibride în bază de ZnO-Pt acționate de lumină datorită proprietăților fotocatalitice ale materialului ZnO și proprietăților catalitice ale Pt [208]. Aceste micromotoare nu posedă capacități ON/OFF, iar stabilitatea chimică în timp tinde să scadă din cauza foto-coroziunii ZnO în mediul apos.

GaN a atras un interes sporit datorită posibilității controlului proprietăților optice și electrice care de asemenea au fost explorate în fotocataliză, demonstrând o activitate fotocatalitică a nanofirelor de GaN mai înaltă decât TiO_2 sau chiar ZnO, având și stabilitate chimică în mediul acid [209]. În același timp, GaN este un material non-toxic, biocompatibil, care deschide noi posibilități aplicative a materialului în medicină [205,210].

Îmbunătățirea ulterioară a proprietăților electrice, optice și fotocatalitice a compusului GaN/ZnO poate fi obținută prin diferite tehnici. Modificarea benzii interzise este posibilă prin: 1) variația concentrației componentei x din compusul $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ [211]; 2) variația direcției de creștere a nanofirelor de ZnO în formă de zig-zag [209]; 3) modificarea suprafeței cu metale nobile co-catalizatoare [212] de asemenea a demonstrat o îmbunătățire a randamentului de disociere a unor compuși organici folosind lumină din domeniul vizibil de 8 ori față de materialul inițial $(\text{Ga}_{0.75}\text{Zn}_{0.25})(\text{N}_{0.75}\text{O}_{0.25})$ îmbunătățindu-se răspunsul fotocurentului, care de obicei este asociat cu rezonanța plasmonilor de suprafață [212]; 4) reducerea dimensiunilor structurilor de asemenea se crede că ar duce la îmbunătățirea performanței fotocatalitice. Prin urmare, lumina vizibilă, IR sau UV ar putea fi o energie eficientă în scopul mișcării controlabile a micromotoarelor de GaN sau a microtuburilor modificate de GaN/ZnO funcționalizate cu un metal nobil co-catalizator. Mai multe grupuri de cercetători și-au focusat atenția în elaborarea micromotoarelor chimice capabile de a converti combustibilul chimic în mișcare mecanică a micromotoarelor, ca urmare a reacțiilor catalitice [213]. După cum a fost descris și în compartimentele 1.4 și 3.2 în teză, mecanismele de propulsie induse de lumină pot fi clasificate în propulsii difuzoforetice, propulsii datorate bulelor de gaz ce se creează ca urmare a reacțiilor chimice sau propulsia electroforetică. Odată cu descreșterea diametrului tuburilor, dinamica fluidului în volumul limitat poate inhiba generarea bulelor sau poate bloca curgerea lichidului. Din aceste considerente, elaborarea micromotoarelor în baza altor mecanisme de propulsie decât cel în baza bulelor de gaz ar putea preveni aceste efecte nedorite.

Propulsia rapidă, controlul direcțional eficient și funcțiile abundente ale materialului deschid potențial aplicativ de exemplu în transportul Cargo în biomedicină [214], curățirea mediului ambiant [215].

Luând în considerare stabilitatea chimică înaltă a stratului ultrasubțire de ZnO rămas la interfața cu GaN, a fost propus elaborarea structurilor microtubulare de GaN/ZnO decorate cu nanodoturi de Au. Ruta tehnologică de elaborare a structurilor constă în câțiva pași, după cum este ilustrat în figura 3.16. La început, un strat subțire de 5 nm de Au este depus prin metoda depunerii fizice în plasmă pe suprafața microfiredelor hexagonale de ZnO ce posedă un gradient al diametrului de-a lungul microfiredelor. Apoi, pentru obținerea nanodoturilor de Au, structurile sunt supuse unui tratament termic la 300 °C timp de o oră. În pasul următor, are loc creșterea epitaxială HVPE a GaN în 2 etape: mai întâi, la temperatura de 600 °C pentru formarea unui strat de nucleiere, apoi la temperatura de 850 °C pentru creșterea unui strat de GaN calitativ. În timpul creșterii GaN la temperaturi înalte, are loc simultan descompunerea ZnO în prezența hidrogenului care este folosit ca gaz de transport. Ca rezultat are loc transformarea microfiredelor de ZnO în nanotuburi hexagonale de GaN/ZnO. În ultimul pas al acestui proces, Zn și O din mediul gazos din interiorul tuburilor duc la creșterea VLS a nanofiredelor de $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ perpendicular pe suprafața internă a tuburilor. Reacțiile chimice în condițiile semi-limitate duc la formarea nanodoturilor de AuGa învelite într-un strat de GaO_x amorf pe capătul nanofiredelor.

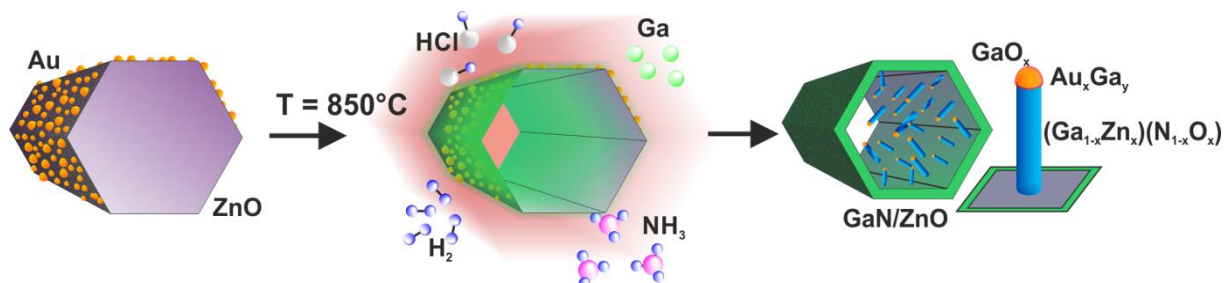


Fig. 3.16. Reprezentarea schematică a rutei de sinteză a microtuburilor de GaN/ZnO funcționalizate cu nanodote în interior. Microfiredele de ZnO acoperite cu nanodote de Au (imaginea din stânga) sunt expuse în mediul cu temperatură înaltă și gaze specifice procesului de creștere epitaxială a GaN, cu descompunerea concomitentă a ZnO (imaginea din mijloc). În final, microtuburile de GaN cu un strat ultrasubțire de ZnO în interiorul tuburilor promovează creșterea nanofiredelor ce au ca terminație dotele metalice în interiorul acestora (imaginea din dreapta) [216].

Morfologia microfiredelor de ZnO ce servesc drept șablon de sacrificiu și a microtuburilor de GaN/ZnO cu nanoarhitecturi interioare sunt reprezentate în figura 3.17. Microfiredele de ZnO au

fost crescute prin metoda sintezei cu transport prin flacără (FTS) și posedă lungimi de 300 μm - 1000 μm și diametrul de ~1 - 10 μm (figura 3.17a, b) după cum este descris mai detaliat în referința [217]. Nanodoturile de Au cu diametrul de aproximativ 10 nm și o distribuție uniformă pe suprafața microfiredelor de ZnO pot fi observate în figura 3.17c. În timpul creșterii epitaxiale a GaN, are loc descompunerea simultană a ZnO, în final obținându-se microtuburi de GaN/ZnO cu forma hexagonală (figura 3.17d și e). Suprafața internă a microtuburilor cu grosimea pereților în jur de 30 nm este decorată cu nanofire ce cresc inițial perpendicular față de fețele $\{100\}$, iar ulterior în timpul creșterii pot rămâne drepte sau se pot încovoia (figura 3.17f).

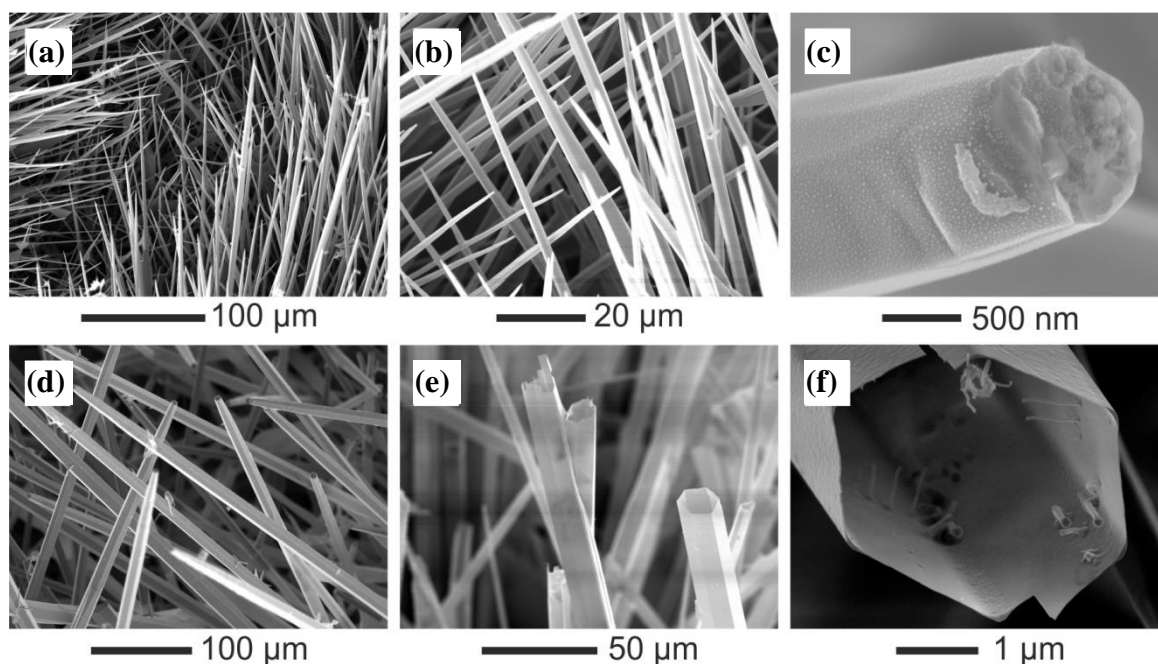


Fig. 3.17. Imaginile SEM ce reprezintă: (a, b) microfibre de ZnO folosite ca substrat de sacrificiu, (c) nanodoturi de Au pe fibrele de ZnO, (d-f) microtuburi de GaN/ZnO cu nanofire în interiorul acestora [216].

Pentru studiul mai detaliat al compoziției chimice ale nanostructurilor obținute, a fost utilizată microscopia STEM, iar rezultatele obținute sunt ilustrate în figura 3.18. Se poate observa că microtuburile de GaN repetă forma microfiredelor inițiale de ZnO, iar în capătul nanofirelor din interiorul tuburilor se pot observa doturile metalice (figura 3.18a și b).

Rezultatele difracției electronice (ED) din figura 3.18c, demonstrează că microtuburile de GaN/ZnO sunt monocristaline, având structura cristalină de tip Wurtzit și direcția *c* de creștere. Densitatea înaltă de nanofire din interiorul tuburilor a fost vizualizată prin metoda reconstrucției computerizate 3D prin tomografia STEM. În figura 3.18d este reprezentată o imagine în secțiune

a tomografiei 3D. Fragmentul de microtub analizat are o structură hexagonală cu diametrul extern de aproximativ 300 nm și grosime uniformă a pereților de 30 nm.

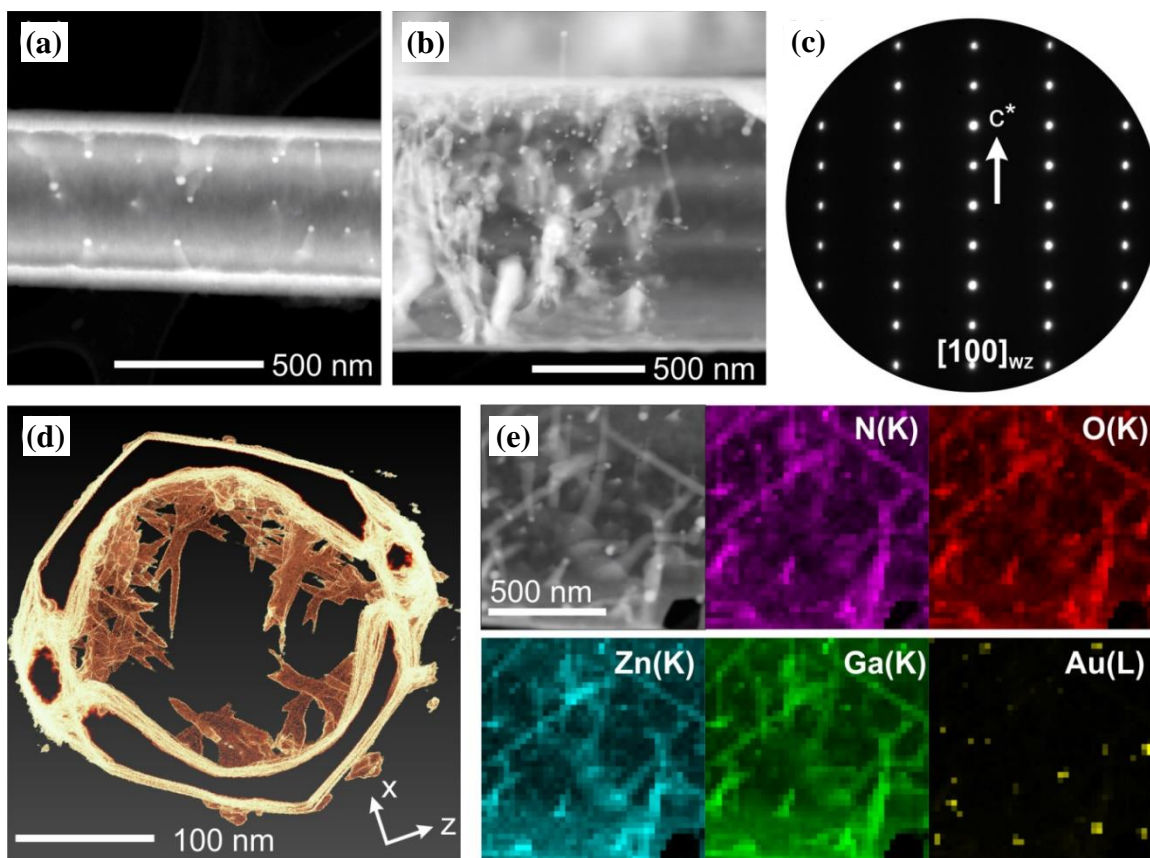
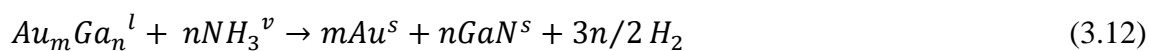
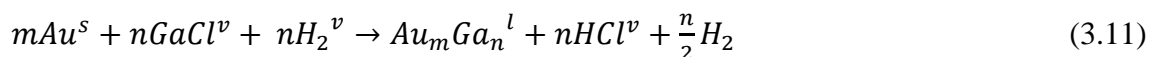


Fig. 3.18. (a, b) Imagini STEM ale microtuburilor de GaN/ZnO cu nanofire ce cresc în interiorul tuburilor, (c) pata SAED obținută de la microtuburi, ce confirmă direcția c de creștere și structura de tip Wurtzit, (d) imaginea tomografică 3D a unui microtub, (e) mapele elementelor chimice din structura unui microtub de GaN/ZnO [216].

Analiza EDX a unui fragment de microtub de GaN/ZnO a fost elaborată în regim STEM. Distribuția spațială uniformă a Ga, Zn, O și N (figura 3.18e) demonstrează existența unui strat ultrasubțire de ZnO la interfața cu GaN. Aceasta demonstrează stabilitatea interfeței GaN/ZnO după cum a fost raportat și în alte lucrări [218], [219]. Nanofirele ce au ca terminație doturi de Au, au fost analizate chimic mai detaliat, iar rezultatele sunt ilustrate în figura 3.19. Analiza morfologică TEM demonstrează existența unor nanofire drepte cu forma conică sau în formă de ace (figura 3.19a), iar în unele regiuni pot fi găsite nanofire cu forma cilindrică regulată (figura 3.19b) sau nanofire îndoite. Asemenea diferențe în morfologie a nanofirelor crescute prin tehnica VLS este cunoscut a apărea din cauza mai multor parametri de creștere locali ce descriu reacțiile statice și dinamice precum temperatura, rata de împrospătare a elementelor reactive în timpul creșterii. Prin urmare, condițiile reacției necontrolabile în timpul creșterii HVPE și dizolvarea

hidrotermală a ZnO, duc la creșterea metal-catalitică VLS a nanofirelor cu diferite morfologii conform următoarelor reacții chimice [220]:



Totuși, în mediul îmbogățit cu Zn și O din interiorul microtuburilor, creșterea fazei solide $(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$ este demonstrată conform analizei chimice EDX din figura 3.19c. Distribuția elementelor chimice conform analizei EDX demonstrează o distribuție spațială suprapusă a excitațiilor X-Ray ale Ga(K) și Zn(K), precum și semnalele de la N și O. Conform acestei analize, doturile din Au formează un aliaj binar AuGa [221], acest aliaj fiind încapsulat de către un înveliș GaO_x .

Concentrația medie de Zn în structura nanofirelor a fost determinată în mai multe nanofire individuale și mai multe puncte pe direcția de creștere. Compoziția chimică a fost calculată a fi $x = 0,12 \pm 0,02$ ce este foarte aproape de structura soluției solide cu o singură fază cu $x \sim 0,12$ a structurilor crescute de echipa *Han* prin tehnica VLS [222].

Structura nanofirelor din soluția solidă $(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$ și nanodoturilor formate au fost investigate prin tehnica TEM cu rezoluție înaltă (HR) și analiza în spațiu reciproc prin folosirea Transformatei Fourier Rapidă (FFT) din imaginile HR și analiza petelor de difracție electronică efectuată în modul de precizie (PED). Structura în spațiu real a nanofirelor este caracterizată printr-o densitate mare a defectelor de împachetare, ce includ creșterea politipică și gemenii polisintetici, aparenți din investigațiile TEM prezentate în figura 3.20. Particularitățile intercreșterii germeilor structurilor Wurtzit și ZB au fost ulterior descrise de către grupul *Dick* [223]. Pentru descrierea pozițiilor relative ale atomilor de Ga și N în planul de creștere $(001)_{WZ}$, straturile duble sunt denumite în continuare A, B sau C. Secvența repetitivă a pachetelor hexagonale AB a planurilor compact împachetate $(001)_{WZ}$ în direcția de creștere este frecvent întreruptă prin apariția unică sau repetitivă a stratului dublu C (figura 3.20a). De-a lungul nanostructurii, această apariție creează nanolamele cu împachetarea atomilor în structura cubică cu plasarea unică sau a mai multor secvențe ABC de-a lungul direcției $[111]_{ZB}$. Componentele WZ și ZB sunt ilustrate prin culorile roșu și albastru în imaginile TEM de rezoluție înaltă asociate cu pata de difracție electronică și analiza FFT în figura 3.20b. Lamelele de tip WZ sunt orientate de-a lungul axei $[100]_{WZ}$, iar lamelele de tip ZB de-a lungul axei $[110]_{ZB}$, respectiv. Eterogenitatea structurală poate varia orientarea relativă a lamelelor WZ atașate de ambele părți ale lamelei ZB, în particular în cazul

unui număr impar de straturi în lamela de tip ZB, ambele lamele de tip WZ sunt oglindite una față de alta, cu secvența ce se schimbă de la AB la AC.

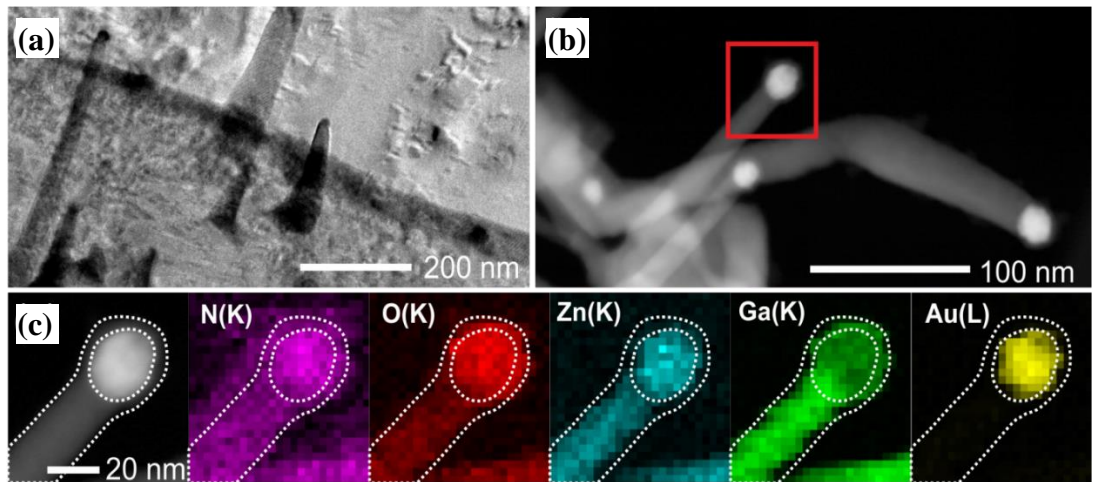


Fig. 3.19. (a) Imagine TEM și (b) STEM ale nanofirelor crescute în interiorul tuburilor (c) maparea elementelor chimice a nanofirelor cu terminația cu doturi de Au.

Distribuția Ga, N, Zn, O și Au este ilustrată [216].

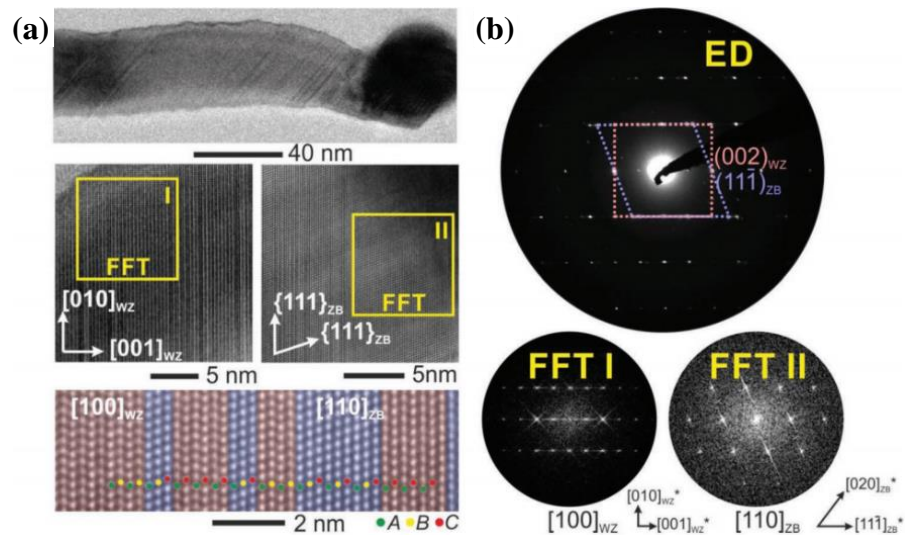


Fig. 3.20. Analiza cristalografică a unui nanofir de $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$. a) Imagine cu rezoluția înaltă; b) analiza în spațiu reciproc ce demonstrează o heterostructură WZ/ZB asociată cu plasarea ordonată a planurilor $\{001\}_{\text{WZ}}$ și $\{111\}_{\text{ZB}}$ de-a lungul nanofirelor cu direcția de creștere $[001]_{\text{WZ}}$ [216].

Politipismul WZ/ZB care este de obicei observat în semiconductorii III-V la scară nanometrică este atribuit diferențelor mici în energia de legătură între structurile WZ/ZB. Există numeroase rapoarte ce descriu creșterea straturilor subțiri de GaN pe diferite substraturi [224,225] și a nanofirelor de GaN de tip WZ [3,226] în care domenii mici ZB induc stări de tranziții

electronice cuantice. Controlul structurii defectelor, direcției creșterii, și dimensiunii cristalelor în nanofire sunt investigate prin studiul cineticii de creștere [227] și influența substratului și al metalului catalizator. De exemplu, abilitatea de a controla direcția de creștere a fost demonstrată prin alegerea substratului sau a metalului catalizator în procesul de creștere VLS sau depunerea chimică din fază de vapori metal-organici (MOCVD). Grupul *Kuykendall* a folosit substraturi cu constanta rețelei aproape de cea a materialului, precum suprafețe (100) LiAlO₂ pentru creșterea nanofirelor de GaN de-a lungul direcției [1 $\bar{1}$ 0]_{WZ} și (111) MgO pentru creșterea de-a lungul direcției [001]_{WZ}. Grupul *Kuykendall* a demonstrat de asemenea că nanofirele ce au terminația cu doturi de Au sau Ni [228] posedă o creștere preferențială de-a lungul direcției [210]_{WZ}, în timp ce doturile de Fe de la terminația nanofirelor induc o creștere de-a lungul direcției [100]_{WZ}.

În cazul heterostructurilor (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x) cu $x = 0,12$, analizele TEM ale nanofirelor crescute în procesul VLS începând cu doturi de Au posedă o creștere a cristalelor de-a lungul direcției [100]_{WZ} [222] și o conformare intenționată a fețelor cristalografice de la nepolare la semipolare și polare controlând temperatura și timpul de nitrare [229].

Examinarea structurii cristalelor nanofirelor de (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x) demonstrează o creștere de-a lungul direcției polare [001]_{WZ} și direcției cristalografice mixte nepolare [012]_{WZ}/[010]_{WZ}, demonstrate prin prezența nanofirelor îndoite. Structura cristalografică a nanofirelor îndoite poate fi observată mai detaliat în figura 3.21. Mecanismul de formare a nanofirelor îndoite și schimbarea direcției de creștere sunt analizate pe larg în literatură și poate fi pe scurt descrisă ca o perturbație a energiilor Vapor-Lichid-Solid [230] pentru sistemul ZB precum și WZ. Prin urmare, introducerea intenționată a curbărilor și schimbării direcției de creștere au fost raportate prin controlul temperaturii în timpul creșterii, [231] atmosferei, presiunii gazului sau ratei de schimb a gazelor reactante [232].

În mediul de creștere cu rata înaltă a reacțiilor din interiorul microtuburilor din GaN/ZnO, toți acești factori ar putea fi cauza apariției nanofirelor curbate. Formarea acestor curburi duce de asemenea la apariția defectelor precum cele de împachetare sau apariția gemenilor, în special în heterostructurile WZ/ZB [233]. Nanofirele curbate din figura 3.21 posedă un număr mare de defecte de tip împachetare/gemeni în planurile {001}/{111} și schimbarea direcției de creștere de la [010]_{WZ} la [012]_{WZ} și înapoi la [010]_{WZ}. Orientarea cristalografică a planurilor (001)_{WZ} nu se schimbă în fluxul de electroni după curbură, dar defectele lamelare de împachetare/gemeni continuă de-a lungul nanofirului până la capătul unde este situat dotul din metal catalizator (figura 3.21b). Formarea necontrolată a aliajului binar Au_{1-x}Ga conform reacțiilor chimice este confirmată

de analiza chimică la scară nanometrică (distribuția elementelor chimice a Au și Ga din figura 3.19).

Caracterizarea structurală din imaginile HRTEM prin analiza FFT, ilustrate în figura 3.21c, confirmă existența stoichiometrică a fazei AuGa (figura 3.21c.I) și a fazei intermetalice γ -Au₇Ga₃ (figura 3.21e.II), a cărei structură a fost descrisă anterior de către grupurile *Puselj* și *Schubert* cu aproximarea fazei Au₂Ga [234]. Din păcate, o cuantificare directă a compoziției chimice individuală a catalizatorilor este restricționată de către speciile amorfe de GaO_x ce formează un înveliș în jurul aliajului AuGa după cum poate fi observat în figura 3.19 și figura 3.21b.

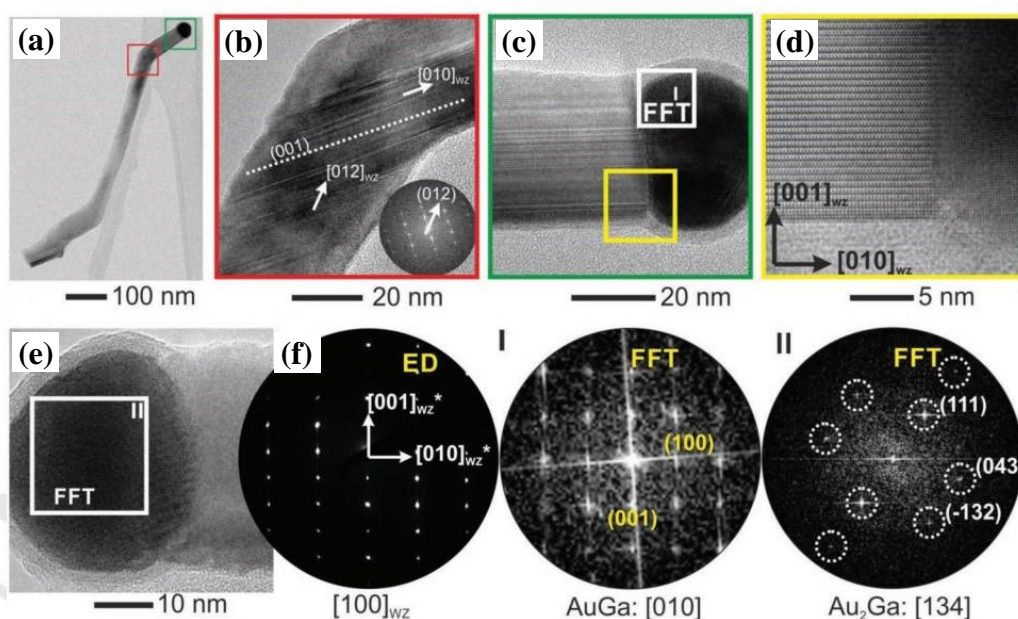


Fig. 3.21. (a) Imaginea de ansamblu a unui nanofir încovoiat; (b) imagine HRTEM a unui nanofir în zona încovoierii; (c-e) imagine HRTEM a unui nanofir cu metalul catalizator Au_{1-x}Ga_x; (d) imagine mărită ce arată planurile rețelei [001]_{wz} perpendiculare pe direcția de creștere [010]_{wz}; (f) analiza în spațiul reciproc prin pata de difracție electronică de la un singur nanofir și analiza FFT a compusului binar format Au_{1-x}Ga [216].

Micromotoare activate de lumină în baza microtuburilor din GaN

Caracteristica de propulsie activată de lumină a microtuburilor de GaN/ZnO nanoarhitecturate și funcționalizate a fost demonstrată în soluție apoasă ce conține 5 wt% peroxid de hidrogen și 1,3 wt% SDS pentru a stabili microtuburile în soluție. Soluția cu microtuburi a fost plasată într-o celulă de tip semi-închis special construită pentru a reduce efectul de evaporare a lichidului și de a avea condiții stabile în tot decursul experimentelor [216]. În calitate de sursă

de lumină UV a fost folosită o lampă de 50 W preinstalată în microscopul optic Zeiss Axio Scope.A1 și focusată pe suprafața probelor printr-un obiectiv Plan-Neofluar 40x cu apertură numerică de $NA=0,75$.

Microscopia optică a fost utilizată pentru urmărirea a 2 microtuburi ce propulsează prin soluția apoasă sub influența luminii (figura 3.22), iar traiectoria mișcării acestora a fost înregistrată timp de 9 sec. Microtuburile investigate pot fi ușor distinse după dimensiuni, lungime și diametrul microtubului mare (mic) fiind $32\ \mu\text{m}$ ($4,6\ \mu\text{m}$) și $2\ \mu\text{m}$ ($0,9\ \mu\text{m}$), respectiv. Conform datelor video înregistrate, viteza medie a microtubului mic este de $\sim 5,5\ \mu\text{m/s}$, iar a celui mai mare de $1,4\ \mu\text{m/s}$. Viteza mai mică a microtubului cu dimensiuni mai mari poate fi explicată prin faptul că acesta are o masă mai mare, ce rezultă într-o forță mai mare de respingere din partea lichidului. Un alt aspect legat de această diferență în viteza de propulsie ar fi formarea gradientului de specii reactive în interiorul tuburilor: în cazul microtuburilor cu diametrul mai mic, formarea rapidă a speciilor ar duce la migrarea rapidă spre capătul cu diametrul mai mare datorită diferenței în densitatea acestora în lichid, pe când în cazul microtuburilor cu diametrul mai mare, raportul densității speciilor la capetele tubului este mai mic. Un alt efect important observat este fluorescența albastră emisă de structura GaN/ZnO în timpul iradierii cu lumină UV, care este asociată cu prezența stratului ultrasubțire de ZnO pe suprafața internă a tuburilor. Dinamica mișcării micromotoarelor sub influența luminii UV poate fi controlată ușor și cu precizie prin pornirea/stingerea luminii, precum este observat de asemenea și prin stingerea fluorescenței.

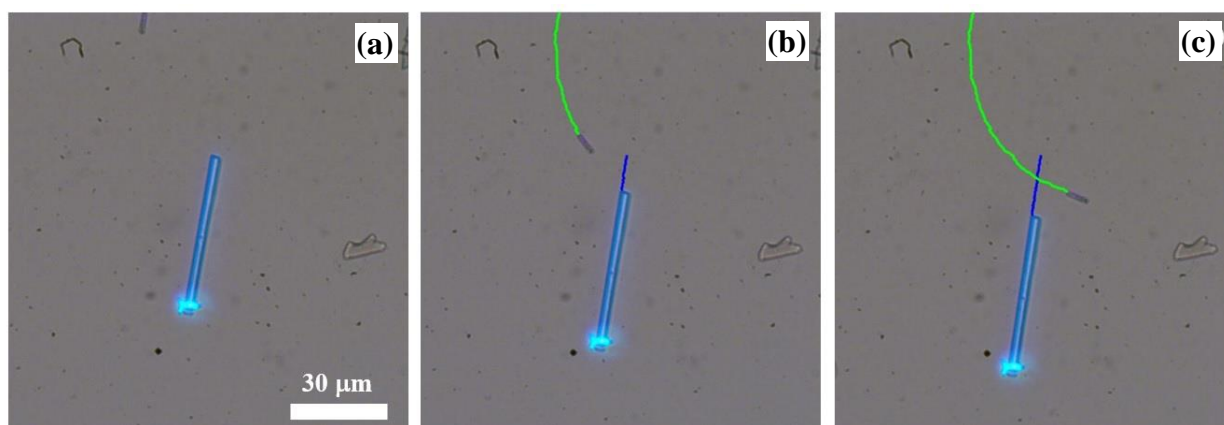


Fig. 3.22. Imagini optice și direcțiile de mișcare a 2 microtuburi ce diferă în dimensiuni.

Mișcarea în timpul iradierii cu lumină UV la (a) $t = 0\ \text{s}$, (b) $t = 5\ \text{s}$, și (c) $t = 10\ \text{s}$.

Microtubul cu dimensiuni mai mici este de 4 ori mai rapid. Pentru experiment a fost utilizată o lampă UV cu puterea 50 W [216].

Microtuburile de GaN/ZnO ce nu au doturi de Au, respectiv nici nanofire în interiorul tuburilor, nu posedă capacitatea de a se mișca prin lichid atunci când sunt iradiate cu lumină UV. Acest experiment de control confirmă că prezența nanofirelor cu doturi de Au la terminație joacă un rol major în reacția fotocatalitică în interiorul microtuburilor.

Mecanismul dominant de propulsie în cazul micromotoarelor de GaN/ZnO este difuzoforeza, ce pare a fi mai evident la interfața electrolitului cu stratul de ZnO stabil chimic și a nanofirelor cu terminația cu nanodoturi de Au. Până în prezent, micromotoarele în baza ZnO erau considerate mai puțin aplicative datorită stabilității chimice slabe în soluții apoase, totuși fiind material cu proprietate catalitică performantă ce îl face drept material excelent pentru tratarea mediului. În cazul experiențelor noastre, microtuburile de GaN oferă stabilitate chimică pentru ZnO obținându-se un compus $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$, care, împreună cu nanodoturile din aliajul AuGa și nanofirele heterogene accelerează micromotoarele prin mecanismul difuzoforetic generat de fotodegradarea peroxidului de hidrogen sub influența luminii UV.

Concluzii la capitolul 3

1. Au fost demonstrate micro- nanomotoare controlate prin lumină externă UV în baza nanotuburilor de TiO_2 .
2. Datorită efectului colectiv, s-a demonstrat și mecanismul Cargo cu posibilitate de captare, transport și eliberare a microparticulelor în mediul lichid.
3. Descompunerea fotocatalitică a compușilor Rhodamina B și Albastru de Metilen s-a dovedit a fi eficientă utilizând nanotuburile din TiO_2 dopate cu Ag sau în cazul transformării acestora în material cu faza mixtă An/Ru.
4. Au fost elaborate structuri microtubulare din GaN prin tehnica creșterii epitaxiale, iar funcționalizarea acestora cu dote de Au în interior face posibilă utilizarea acestora ca micromotoare. Datorită prezenței unui strat foarte subțire de ZnO rămas în interiorul tuburilor, acestea posedă și fluorescență albastră.
5. În dependență de dimensiunile microtuburilor din GaN, aceste micromotoare acționate de lumina UV posedă viteze de propulsie diferite, mecanismul principal de propulsie în acest caz fiind difuzoforeza.

4. STRUCTURI 2D ȘI 3D DIN GaN ȘI Ga₂O₃ PENTRU APLICAȚII MEMRISTIVE, SENZORICE ȘI BIOLOGICE

4.1 Memristori în baza nanomembranelor de GaN

Procesul de fabricare a membranelor ultrasubțiri de GaN ce servesc drept memristori este descris detaliat în capitolul 2.3. Recent, a fost demonstrat că membranele ultrasubțiri de GaN suspendate, cu grosimea de 15 nm, pot servi drept memristori bazați pe mecanismul încapsulării controlate a sarcinilor spațiale, în care capcanele adânci încărcate negativ, ce apar în volumul membranelor în timpul procesului de fabricare, generează câmpul electric cu aceeași orientare ca și câmpul electric aplicat [13]. Deoarece memristorii pot fi considerați drept sinapse artificiale cum a fost anterior descris în referința [96], s-a încercat de a demonstra de asemenea procesul de învățare/adaptare în membranele de GaN pentru anumiți stimuli [235]. Pentru aceasta, a fost elaborat un circuit ce conține una, două sau trei membrane conectate în paralel, similar cu conexiunile neuronale. Contactele Ohmice au fost elaborate prin depunerea straturilor de Ti/Au pe materialul masiv GaN prin ferestre definite de masca fotolitografică, cu grosimea straturilor de Ti/Au de 50 și 200 nm, respectiv. Pentru memristori sunt elaborate câte 2 contacte, aceștia fiind conectați în paralel independent de numărul lor. În imaginea SEM din figura 4.1 este reprezentat un chip ce conține 1, 2, 3 și 4 memristori conectați în paralel în baza membranelor de GaN. Electroful din mijloc este folosit drept electrod comun.

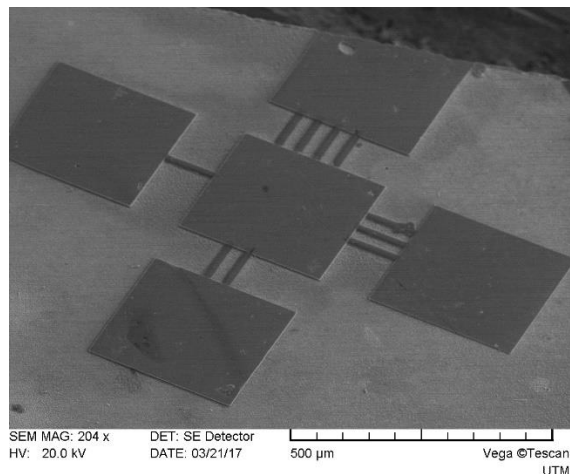


Fig. 4.1. Imagine SEM a mai multor memristori în baza membranelor de GaN conectați în paralel [235].

Rețeaua de membrane ultrasubțiri de GaN a fost elaborată prin expunerea selectivă în ioni de Ar⁺ cu energia 0,5 keV și doza de 10¹¹/cm². Membranele de GaN conductive suspendate sunt

obținute în regiunile unde tratarea cu ioni de Ar^+ a avut loc pe plachetă, membranele fiind suspendate pe o rețea de nanofire care reprezintă dislocații în material (figura 4.2) [236]. Grosimea membranei monocristaline de GaN este de 15 nm, aceasta fiind semitransparentă pentru fluxul de electroni din SEM, în timp ce diametrul nanofirelor este de 20 nm și lungimea acestora fiind de 2 μm [15].

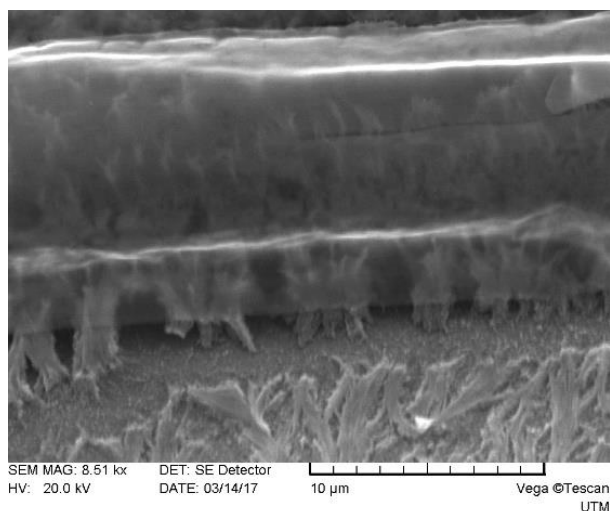


Fig. 4.2. Imagine SEM a unei nanomembrane de GaN suspendată pe nanofire, vizualizată sub un unghi de 45° .

Analiza cristalografică cu ajutorul instrumentului TEM prezentată în figura 4.3, demonstrează că materialul este monocristalin și are direcția de creștere [001], de-a lungul axei c , confirmate de pata de difracție electronică precum și de imaginea de rezoluție înaltă. Materialul aparține rețelei cristalografice hexagonale $P6_3mc$ (186) de tip Wurtzite. În figura 4.3a este ilustrată imaginea generală a unei bucăți de membrană de GaN pe suportul de Cu utilizat pentru tehnica TEM. Pata de difracție electronică arată că materialul este monocristalin cu structura de tip wurtzite în axa zonală [001] [237]. Analiza FFT a unei regiuni din imaginea cu rezoluție înaltă HRTEM prezentată în figura 4.3c, d, demonstrează orientarea GaN Wurtzite de-a lungul axei zonale 001, conform simulării petei de difracție în această orientare.

Un interes deosebit reprezintă configurația paralelă a memristorilor, deoarece aceștia pot mima comportamentul cognitiv și de memorare, specific organismelor vii, precum și limitele de memorie [238]. Când 2 memristori sunt conectați în paralel, rezistența scade și curentul devine de 2 ori mai mare comparativ cu un singur memristor [239]. De asemenea, 2 memristori cu polarizarea diferită pot mima sinapsele cu rol de excitare sau inhibare a răspunsului în arhitecturile complexe de învățare/adaptare [240]. Așadar, integrarea memristorilor într-un singur chip are interes

deosebit pentru aplicații neuromorfice. Prin urmare, au fost studiați memristorii dintr-o singură membrană, 2 și 3 membrane conectate în paralel, iar rezultatele obținute au fost comparate.

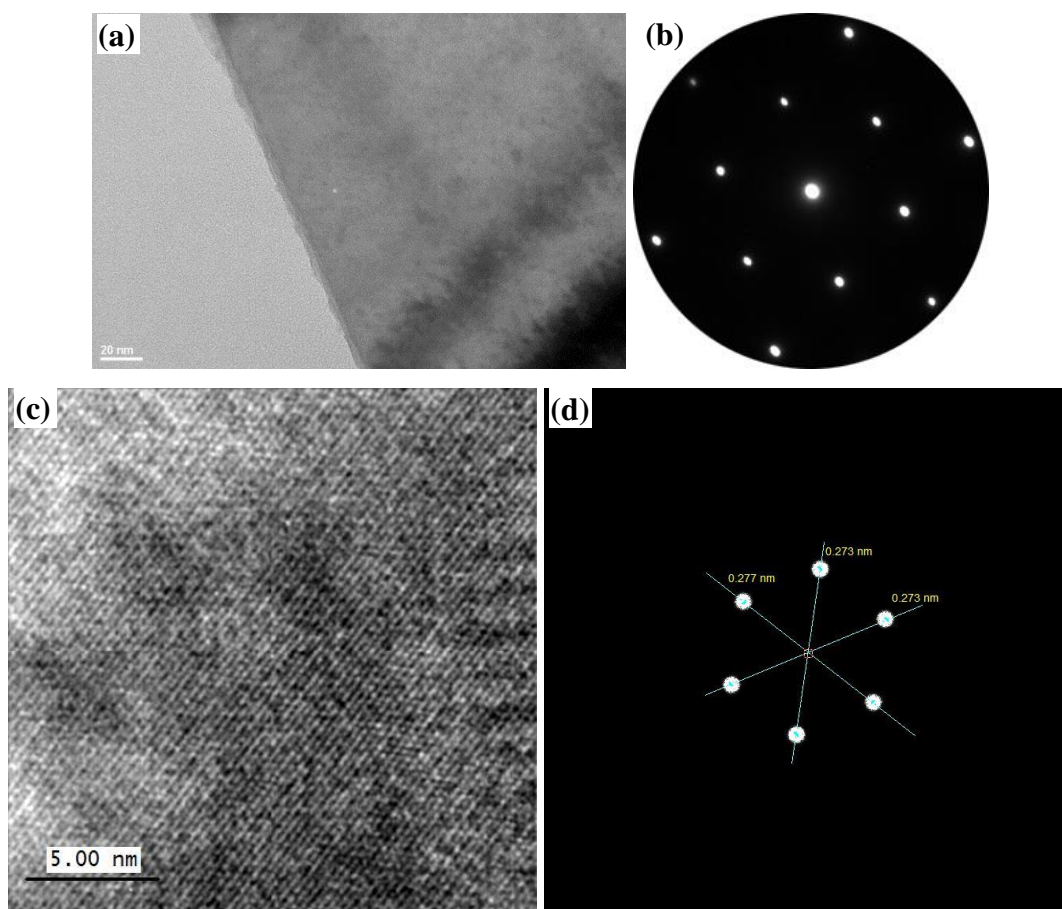


Fig. 4.3. Caracterizarea cristalografică a unei membrane de GaN: (a) imagine TEM generală a unei membrane; (b) pata de difracție electronică; (c) imagine HRTEM și (d) analiza FFT a imaginii cu rezoluție înaltă.

Caracteristicile curent-tensiune și dependența curentului în timp a diferitor memristori în baza membranelor de GaN în conectarea paralelă au fost măsurate utilizând instrumentul de caracterizare a semiconductorilor Keithley 4200 SCS. Electrozii pentru măsurare, conectați la Keithley 4200 prin intermediul amplificatoarelor cu zgomot redus, au fost plasați împreună cu stația de lucru într-o cușcă Faraday produsă de Keithley. Toate măsurările au fost efectuate la temperatura camerei și la un nivel foarte mic de zgomot. Mai multe chip-uri au fost caracterizate electric în regim potențiosstatic la diferite tensiuni și nu au fost utilizate careva metode de prelucrare a semnalului în programul de la stația de măsurare sau în rezultatele obținute. Mai multe măsurări au fost efectuate pe diferite chip-uri cu membrane de GaN pentru verificarea repetabilității rezultatelor obținute și un grad de acuratețe bun a măsurărilor a fost observat, diferențe nesemnificative în dependența curent tensiune sau dependența curentului în timp fiind observate.

Fiecare ciclu de tensiune în diapazonul $-8\text{ V} - +8\text{ V}$ este setat de a fi efectuat timp de 10 secunde, cu o pauză între cicluri la fel de 10 secunde.

Dependența curent – tensiune a unei singure membrane de GaN la mai multe cicluri de tensiune este ilustrată în figura 4.4. De aici se poate observa că caracteristica I-V este una nelineară, ilustrând o buclă histerezis îngustă, în care curentul tinde să crească odată cu creșterea numărului de cicluri (1 - 7), acest lucru arătând de fapt efectul de memorare a stării. De fapt, membrana de GaN are o caracteristică curent-tensiune specifică pentru memristori.

Deoarece capcanele adânci de sarcini negative sunt formate în timpul procesului de fabricare a membranelor, în special în timpul tratamentului în plasma cu ioni de Ar^+ , a fost investigată probabilitatea ca dependența curent – tensiune să fie explicată prin mecanismul de încapsulare controlată a sarcinilor spațiale. Din aceste considerente, a fost ilustrat în figura 4.4b dependența logaritmică $\log(I) - \log(V)$ a primului și a celui de-al 7-lea ciclu de tensiune, valoarea coeficientului α indicată în grafic fiind asociată relației $I = V^\alpha$. Dependența I-V este nelineară chiar și pentru tensiuni mici ($\alpha > 1$) în ambele cazuri, nelinearitatea în primul ciclu crește până la $\alpha > 4$ pentru tensiuni mai mari. Comportamentul dat este în bună concordanță cu mecanismul de încapsulare controlată a sarcinilor spațiale, în care capcanele adânci încărcate negativ amplifică câmpul electric aplicat. După cum este descris în referința [13], acest câmp electric indus de capcane este cauza migrării sarcinilor negative captate spre stările de suprafață a membranei la tensiuni suficient de înalte, unde barierele ce limitează sarcinile captate se micșorează. Procesul de migrare începe la o anumită valoare de prag a tensiunii DC, de aceea în diapazonul $-1\text{ V} - +1\text{ V}$ curentul este foarte mic.

Totuși, pentru cel de-al 7-lea ciclu, valoarea lui α este mai mică, ceea ce sugerează că amplificarea câmpului electric de către capcane este mai puțin eficientă, întrucât capcanele de suprafață devin tot mai puține odată cu creșterea numărului ciclurilor precum și tinderea tot mai încetinită de creștere a curentului odată cu creșterea numărului de cicluri. Acest comportament este confirmat de către caracteristica dependenței curentului în timp la tensiunea de $+6\text{ V}$ (linia continuă) și la -6 V (linia punctată) din figura 4.4c, prezentată pentru mai multe cicluri indicate în legendă. Această figură demonstrează că indiferent de polaritatea tensiunii DC, dependența curentului în timp atinge o valoare aproximativ constantă după circa 7 cicluri consecutive de tensiune. Totuși, dependența curentului în timp este asimetrică datorită distribuției neuniforme a sarcinilor captate, în special în apropiere de contactele metalice [241]. Dinamica curentului în timp mimează învățarea non-asociativă de adaptare/resetare. La tensiunea de excitare de $+6\text{ V}$, curentul crește în timp, și de asemenea la fiecare ciclu de tensiune, dar diferența dintre valorile curenților

între 2 cicluri consecutive scade până când curentul devine constant, indiferent de numărul de cicluri aplicate ulterior pentru perioade de înregistrare de zeci de minute, iar schimbarea acestei stări constante are loc numai atunci când este aplicată o altă tensiune de excitație. La aplicarea tensiunii de -6 V, caracteristica curentului este identică cu cea de la valoarea +6 V, dar cu valoare negativă.

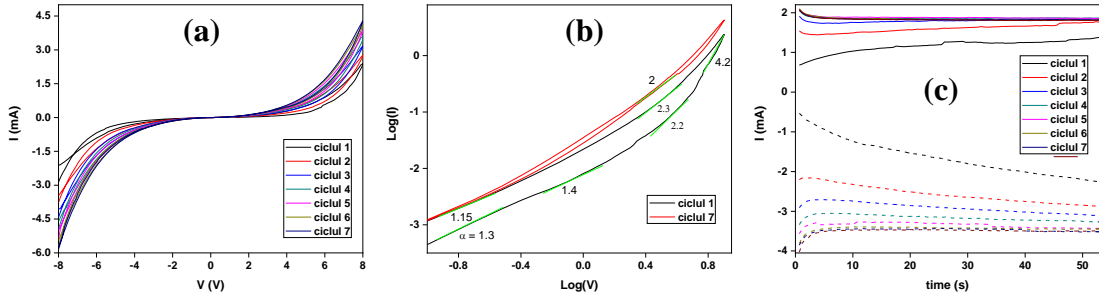


Fig. 4.4. Memristor în baza unei singure membrane de GaN: dependențele curent – tensiune (a) lineară, (b) logaritmică, și (c) dependența curentului în timp la aplicarea ciclurilor consecutive de tensiune [235].

Valoarea curentului memristorului este descrisă conform următoarei relații:

$$i(t) = v(t) / [R_{ON}\gamma(t) + R_{OFF}(1-\gamma(t))], \quad (4.1)$$

unde $\gamma(t)$ este o funcție continuă în timp având valoarea în diapazonul $[0, 1]$, această funcție are valoarea 1 pentru $R = R_{ON}$, care este 2,2 k Ω pentru un singur memristor și scade proporțional cu numărul de memristori, și valoarea 0 pentru $R = R_{OFF}$ egală cu 800 M Ω indiferent de numărul de memristori conectați în circuit.

Aceste rezultate ar putea fi interpretate ca adaptarea la un stimul, în cazul nostru stimulul fiind tensiunea continuă externă. Memristorul se adaptează la tensiunea de excitație, până când răspunsul devine nesemnificativ, stimulul extern este ignorat, adică memristorul își memorează starea. Procesul de resetare are loc la excitația memristorului cu o altă tensiune, diferită de cea a valorii memorate. În studiul dat, au fost utilizate tensiunile de +6 V și -6 V pentru demonstrarea procesului de adaptare/resetare, dar resetarea este posibilă și la devierea de la valoarea tensiunii de adaptare cu $\pm 0,1$ V, la care memristorul începe să ignore stimulul extern după 7 cicluri de tensiune. Procesul de învățare este asociat cu umplerea progresivă a capcanelor de suprafață din cauza migrării sarcinilor negative captate spre stările de suprafață a membranei cauzată de câmpul electric indus de capcane, în timp ce procesul de resetare este răspunsul sistemului la schimbarea profilului electrostatic.

Cu scopul de a demonstra că curentul trece prin membrana de GaN și nu prin substrat, o astfel de membrană a fost distrusă mecanic intenționat, iar caracteristica I–V este ilustrată cu roșu în figura 4.5. De aici se poate observa că în cazul membranei distruse, curentul ce trece prin substrat are valori de ordinul zecilor de nA, cu aproximativ 6 ordine mai mic decât curentul ce curge prin membrană ilustrat prin curba neagră din figura 4.5.

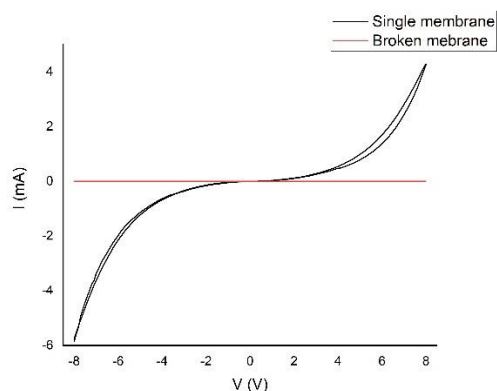


Fig. 4.5. Caracteristica I-V a unei membrane de GaN întregi și a unei membrane distruse intenționat.

Răspuns electric asemănător unei singure membrane de GaN a fost înregistrat pentru 2 și 3 memristori în baza nanomembranelor de GaN conectate în paralel, dependențele curent – tensiune lineară și logaritmică, și dependența curentului în timp la +6 V și -6 V fiind prezentate în figura 4.6a-c și figura 4.7a-c, respectiv.

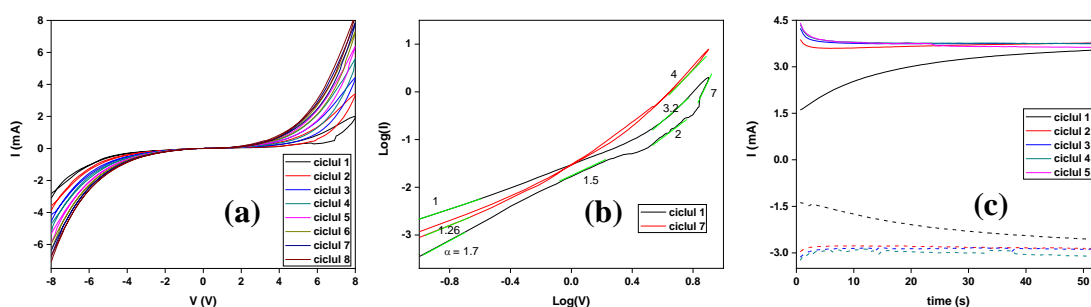


Fig. 4.6. Doi memristori în baza GaN conectați în paralel: dependențele curent – tensiune (a) lineară, (b) logaritmică, și (c) dependența curentului în timp la aplicarea mai multor cicluri de tensiune [235].

Totuși, valorile curenților precum și intervalul de schimbare a lor în primele 7 cicluri crește odată cu numărul memristorilor conectați în paralel, după cum se preconiza. Analiza comparativă a arătat că ambele valori sunt de 2,5 ori mai mari în dispozitivul cu 3 membrane conectate în

paralel decât în cazul unei singure membrane. De asemenea, numărul pașilor/ciclurilor pentru procesul de adaptare/resetare în cazul a 2 și 3 memristori conectați în paralel descrește până la 4 - 5, timpul de adaptare se reduce cu 30 % în comparație cu memristorul în baza unei singure membrane la aceeași tensiune de excitare, aceasta fiind de +6 V și -6 V. Acest comportament este de așteptat, deoarece umplerea stărilor de suprafață disponibile are loc mai rapid pentru curenți/surgeri mai mari a purtătorilor de sarcină induse de o cădere de tensiune mai mare de-a lungul membranei, asociate cu o descreștere a rezistenței contactului odată ce numărul de memristori conectați în paralel crește.

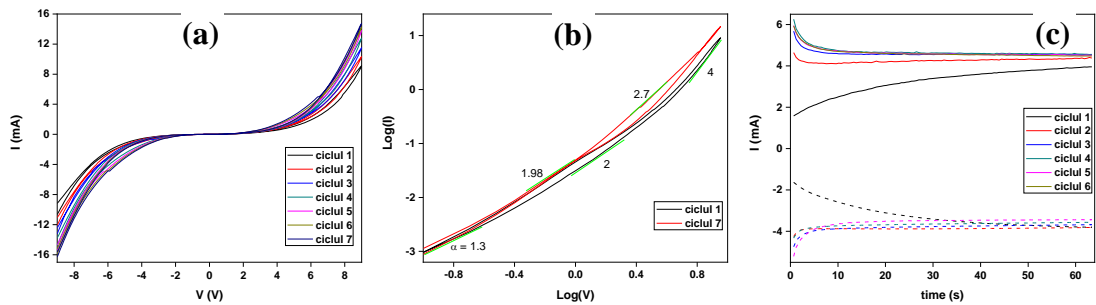


Fig. 4.7. Trei memristori în baza nanomembranelor de GaN conectați în paralel: dependențele curent – tensiune (a) lineară, (b) logaritmică, și (c) dependența curentului în timp la aplicarea mai multor cicluri de tensiune [235].

Astfel, timpul procesului de adaptare/resetare depinde strict de numărul de memristori conectați în paralel. Dacă s-ar considera că memristorii sunt identici cu sinapsele biologice, acest comportament al curentului este dorit, deoarece se cunoaște că creșterea numărului sinapselor îmbunătățește procesul de învățare. În cazul nostru, timpul de răspuns descrește de asemenea odată cu conectarea în paralel a câtorva memristori, circuitul ce conține mai mulți memristori fiind capabil procesului de învățare mai rapid.

Timpul necesar pentru a obține o valoare a curentului I_0 stabilă după ce este aplicat stimulul, nu depinde în mare măsură de numărul de memristori conectați în paralel. Luând în considerație acest aspect, a fost creată dependența în timp a curentului pentru primul ciclu aplicat pentru fiecare din cazuri conform expresiei:

$$I(t) = \Delta I \exp(-t/\tau) + I_0, \quad (4.2)$$

unde ΔI este diferența dintre curentul inițial și curentului după atingerea valorii constante, τ este constanta de timp (intervalul de timp până când este atinsă valoarea stabilă a curentului). Valorile acestor parametri, ilustrați în Tabelul 4.1, permit de a face o comparație directă între circuitele cu număr diferit de memristori conectați în paralel.

Tabelul 4.1. Parametrii răspunsului curentului în timp pentru tensiunile aplicate de +6 V și -6 V.

Numărul de memristori conectați în paralel	I_0 (mA)		ΔI (mA)		τ (s)	
	+6 V	-6 V	+6 V	-6 V	+6 V	-6 V
1	1,31	-2,5	-0,62	1,92	13,34	31,6
2	3,6	-2,7	-2,04	1,47	15,73	26,1
3	4	-3,8	-2,4	2,2	22	18,6

Analizând datele din tabelul 4.1, se poate observa că odată ce valoarea curentului stabil crește cu mărirea numărului de memristori conectați în paralel pentru ambele cazuri de polarizare, constanta de timp crește pentru excitarea cu tensiune pozitivă și descrește pentru tensiunea negativă. Valoarea medie a constantelor de timp la excitații pozitive și negative este aproximativ aceeași pentru circuitul ce conține unul, doi sau trei memristori conectați în paralel. Creșterea numărului de memristori în conexiune paralel duce la o simetrie mai bună în dependența curentului în timp pentru excitațiile cu tensiune pozitivă sau negativă.

4.2 Investigarea procesului de transformare a membranelor de GaN în Ga₂O₃

Procesul de transformare a membranelor de GaN obținute prin tehnica SCL descrisă anterior în capitolul 2.3, în membrane de Ga₂O₃ a avut loc prin tratarea termică în aer la diferite regimuri de temperaturi. În figura 4.8 sunt prezentate imagini SEM a unei membrane inițiale de GaN precum și a celor tratate termic la 500 °C, 700 °C și 900 °C în aer timp de 90 minute.

După cum se poate vedea din figura 4.8, membrana inițială de GaN are suprafața netedă, rugozitatea medie pătratică fiind 2,08 nm. Morfologia suprafeței membranelor însă se schimbă după tratamentul termic: în cazul probei tratate la 500 °C nu sunt observate mari diferențe cu proba inițială, însă la temperaturi mai mari membrana devine poroasă la tratarea la 700 °C și granulată la 900 °C. Conform autorilor Yamada și echipei sale, formarea granulelor de Ga₂O₃ începe în centrele de dislocații din stratul de GaN ce este crescut pe un substrat diferit [242]. Granulele de dimensiuni mari obținute prin oxidarea GaN la 900 °C pot fi corelate cu mecanismul transportului de masă ce domină oxidarea locală selectivă la defectele de suprafață. Oxidarea GaN are loc conform următoarei reacții chimice:



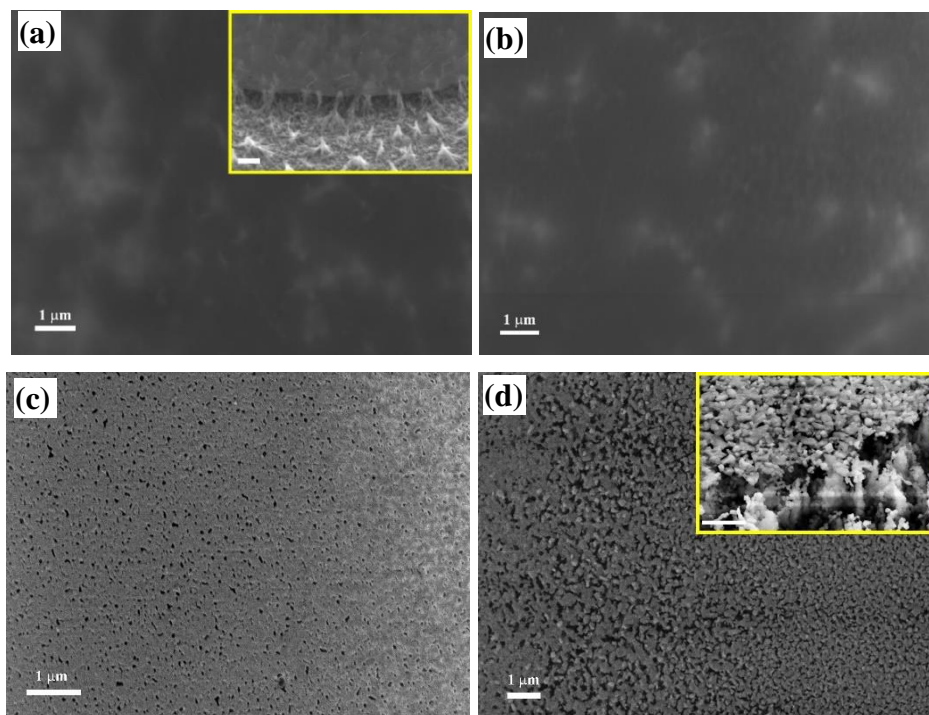


Fig. 4.8. Imagini SEM ale membranelor de GaN (a) și a celor tratate la 500 °C (b), 700 °C (c) și 900 °C (d). Scara din imaginile din insert este 1 μm [243].

Rugozitatea medie pătratică conform analizei topografice elaborate cu microscopul cu forță atomică (AFM) din figura 4.9 au fost determinate fiind 4,09 nm, 27,84 nm, și 70,87 nm, pentru probele tratate termic la 500 °C, 700 °C și 900 °C, respectiv.

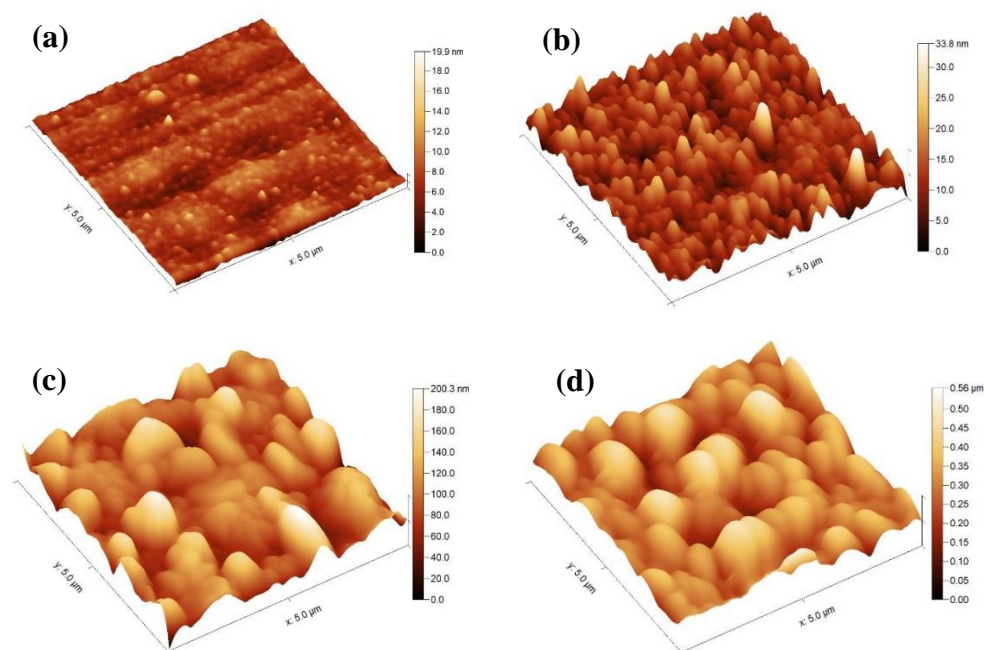


Fig. 4.9. Analiza topografică AFM a membranei de GaN (a) și a celor tratate termic la 500 °C (b), 700 °C, (c) și 900 °C (d) [243].

Analiza XPS a plachetei inițiale de GaN, a membranelor de GaN și a membranelor tratate termic la diferite regimuri este prezentată în figura 4.10. Este necesar de menționat că spectrele au fost colectate folosind sursa Mg K α pentru cuantificarea exactă a speciilor de Ga și N. De asemenea a fost necesar de a efectua un scurt proces de curățire cu ioni de Ar pentru a exclude speciile de C ce reprezintă contaminarea probelor în aer. Totuși, în acest caz o cantitate mai scăzută de N poate fi determinată datorită faptului că speciile de N sunt corodate preferențial față de Ga.

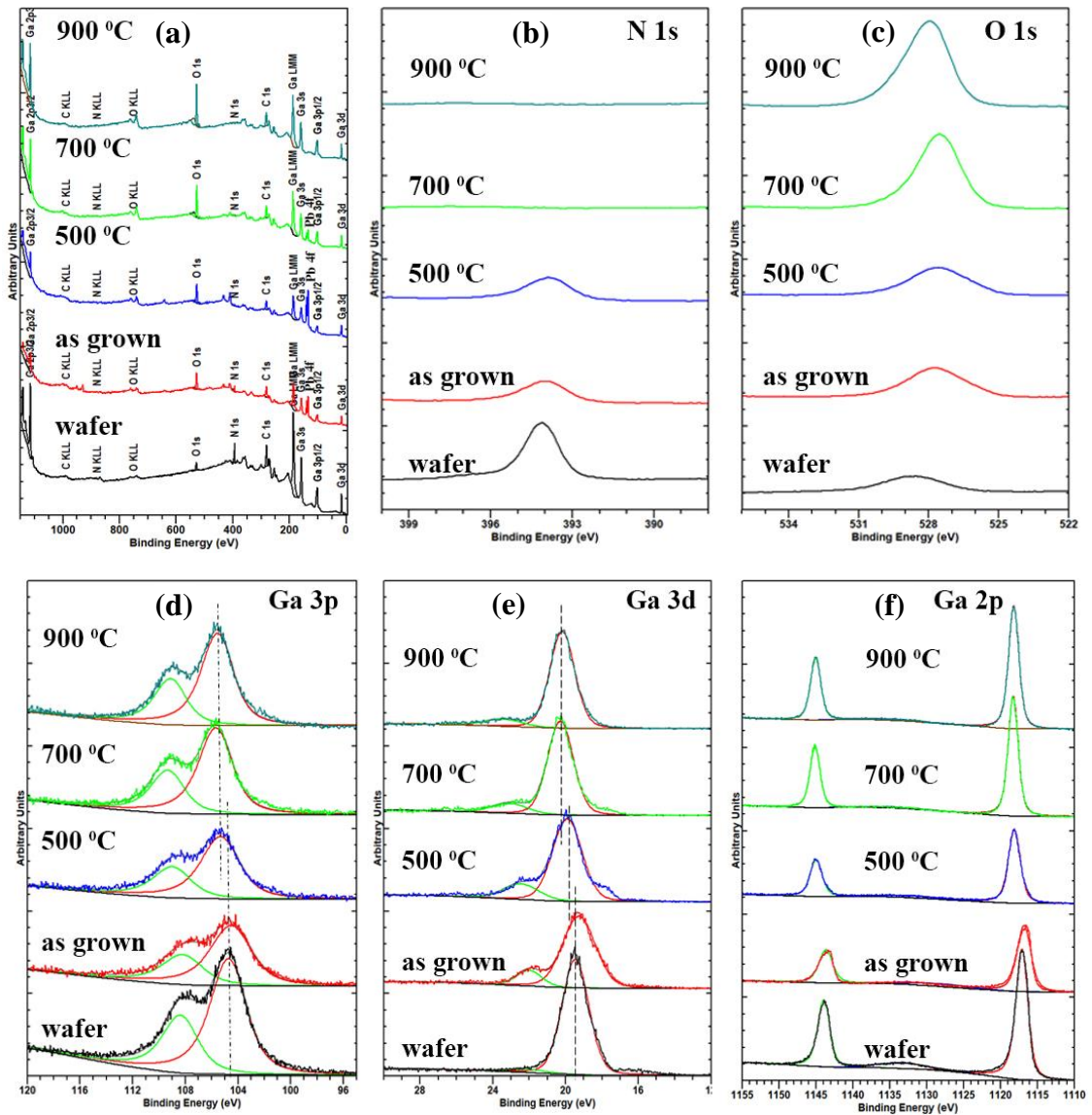


Fig. 4.10. (a) Spectrele XPS integrale ale probelor: placheta GaN, membrana GaN și a membranelor transformate parțial sau total în oxid de galiu la diferite regimuri de temperatură; (b, c) maximele de fotoemisie cu rezoluție înaltă a O 1s și N 1s; (d - f) maximele de fotoemisie a Ga: Ga 3p, Ga 3d și Ga 2p [243].

Maximul de emisie al O 1s în spectrul plachetei de GaN poate fi atribuit unui strat nativ de oxid. O mișcare cu aproximativ 0,7 eV a acestui maxim spre energii de legătură mai mare este observată după tratamentul termic al membranelor. Totodată, se poate observa că maximul O 1s conține două componente, cea de la 530 eV aparținând oxidului de galiu, iar cea de la 532 eV poate fi atribuită unui suboxid sau contaminării din aer. În cazul spectrelor membranelor obținute, unele cantități mici de Pb sub 5 % pot fi detectate, ce provin contaminării de la pasta de Ag folosită pentru elaborarea contactelor electrice în timpul procesului de corodare PEC a GaN.

Maximele de fotoemisie a Ga 2p pentru membrana de GaN tratată la 900 °C a fost mișcat cu aproximativ 1,3 eV spre energii de legătură mai mari față de membrana inițială de GaN, ce dovedește starea oxidativă în care se regăsesc speciile de Ga. Analiza cantitativă a N 1s și O 1s demonstrează de asemenea o creștere a nivelului de O și o scădere a conținutului de N după tratarea termică.

Spectrele Raman din figura 4.11 indică faptul că în membranele inițiale precum și cele tratate la 500 °C se găsește doar faza GaN cu maximele la 557 cm⁻¹, 568,2 cm⁻¹ și 736,2 cm⁻¹ ce pot fi atribuite modurilor Raman active E1(TO), E2(high), și A1(LO), respectiv.

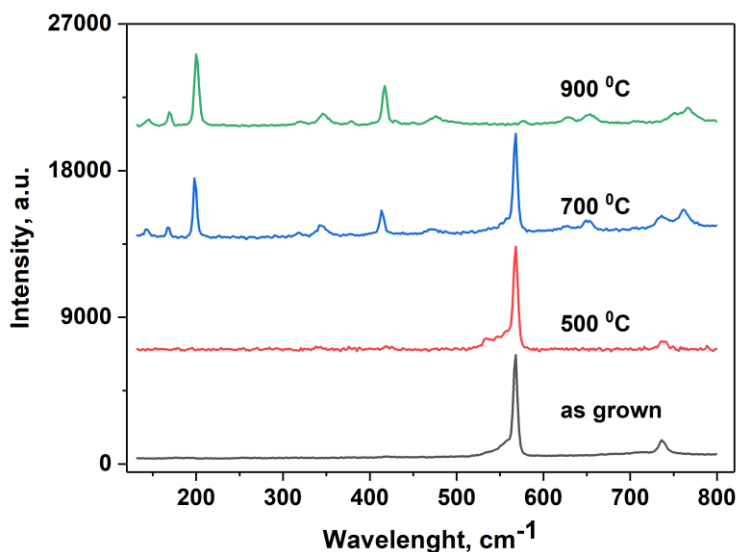


Fig. 4.11. Spectrele Raman ale membranelor de GaN și a celor tratate termic la diferite regimuri [243].

În cazul probei tratate la 700 °C, maximele de la pozițiile 145,5 cm⁻¹, 168,9 cm⁻¹, 199,8 cm⁻¹, 320,7 cm⁻¹, 345,4 cm⁻¹, 417,2 cm⁻¹, 475,4 cm⁻¹, 628,9 cm⁻¹, 654,5 cm⁻¹, 766,9 cm⁻¹ sunt atribuite modurilor Raman active ale β-Ga₂O₃ cu structura monoclinică Bg(2), Ag(2), Ag(3), Ag(4), Ag(5), Ag(6), Ag(7), Ag(8), Bg(5), și Ag(10), respectiv [243]. Maximele de la 568,2 cm⁻¹

și $736,2 \text{ cm}^{-1}$ sunt atribuite substratului de GaN de nucleere ce are grosimea în jur de 50 nm, care este crescut în primă etapă pe substratul de safir pentru a permite creșterea ulterioară a unui strat calitativ cu grosimea de 2 μm . Acest strat de nucleere s-a dovedit a fi de asemenea stabil chimic în timpul procesului de corodare PEC.

Cu toate acestea, probele tratate la 900 °C posedă doar faza $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ vizibilă, stratul de nucleere de GaN fiind de asemenea oxidat complet.

Analiza structurală utilizând tehnica TEM a demonstrat că membrana de GaN posedă structura de tip Wurtzite cu orientarea de-a lungul axei zonale [0001], materialul fiind monocristalin precum este ilustrat din pata de difracție și din pata simulată în această orientare (figura 4.12 a, b). Imaginile cu rezoluție înaltă a membranelor tratate termic (figura 4.12 c, f, h) arată o texturare a suprafeței, totuși, odată cu creșterea temperaturii, o evaporare parțială este necesară pentru ca recristalizarea să aibă loc. Pentru proba tratată la 500 °C, pata de difracție indică formarea fazei $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, cu structura R-3c cu orientarea de-a lungul axei zonale [001]. Reflexiile adăugătoare pot fi atribuite structurii Wurtzite GaN [0001] și fazei $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ cu structura Fd-3m, care coincid în orientările axei zonale pentru reflexiile de ordinul 1 și 3. Deoarece analiza chimică de suprafață demonstrează prezența ambelor specii O și N, se poate conchide că ambele faze Ga_2O_3 și GaN sunt prezente în structura materialului. Pata de difracție a probei tratate la 700 °C indică o calitate mai înaltă a cristalizării materialului. La această temperatură se poate deja observa reducerea totală a speciilor de N și o creștere considerabilă a speciilor de O. Prin urmare, faza GaN nu mai este prezentă în material, ci doar fazele $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ și $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Analiza structurii cristaline a probei tratate la 900 °C este destul de complicată din cauza recristalizării și formării nanogranulelor. Petele de difracție policristalină și transformatele Fourier ale imaginilor de rezoluție înaltă indică atribuirea materialului fazei $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ cu orientarea [183] conform imaginilor din figura 4.12i.

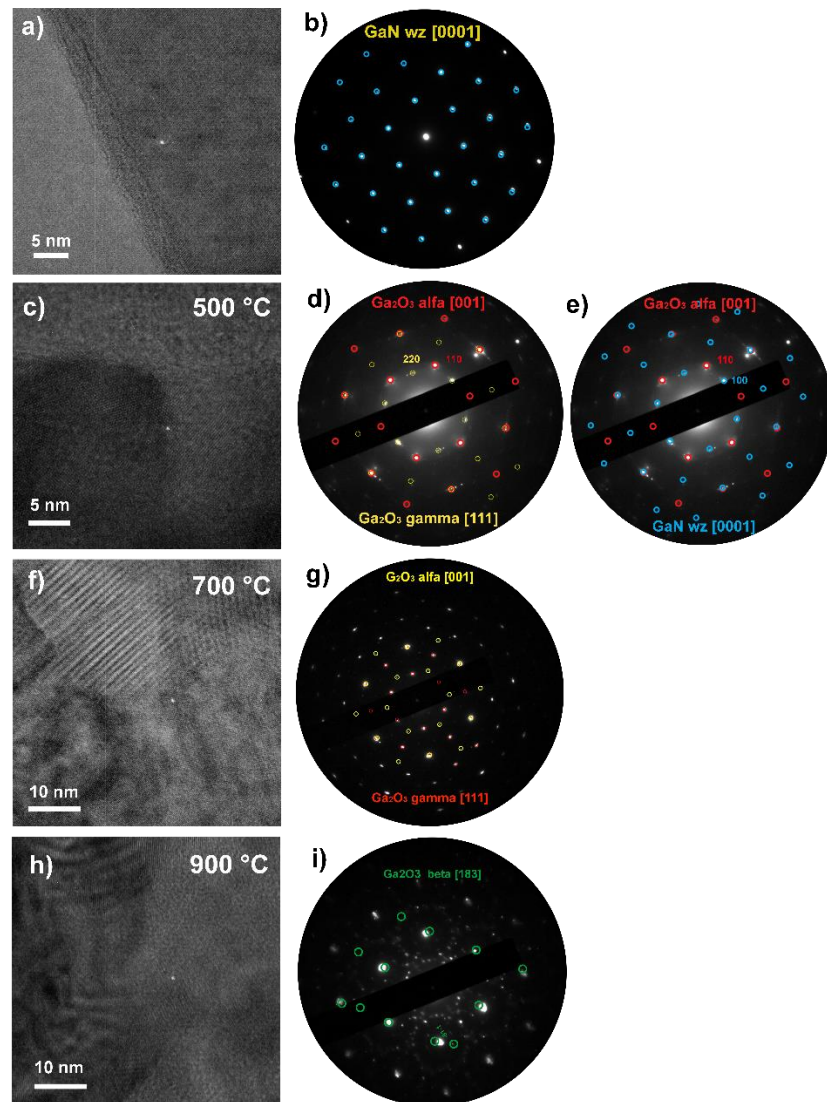


Fig. 4.12. Analiza TEM a membranelor de GaN și a celor tratate termic: (a) imagini de rezoluție înaltă ale membranei de GaN, și tratate la (c) 500 °C, (f) 700 °C și (h) 900 °C; (b, d, e, g, i) petele de difracție electronică, compuse cu cele simulate [243].

4.3 Obținerea și caracterizarea aeromaterialului din GaN

Aeromaterialul în baza GaN a fost obținut prin metoda epitaxiei hidride din fază de vapori pe microtetrapozi interconectați de ZnO ce servesc drept substrat de sacrificiu, descrierea detaliată a metodei de creștere este prezentată în compartimentul 2.2. În figura 4.13 sunt prezentate imaginile SEM ale șablonului din microtetrapozi interconectați de ZnO și a aeromaterialului GaN după procesul de descompunere a stratului sacrificial de ZnO. De aici se poate vedea că aeromaterialul GaN constă din tetrapozi cu o ordonare aleatorie, cu dimensiunile brațelor tetrapozilor de dimensiuni micrometrice, iar grosimea pereților tuburilor de doar 70 nm. Gradul de porozitate în material este de circa 93 % și a fost calculat folosind relația 4.4 [244]:

$$\varepsilon = (1 - \rho_a / \rho_t) \times 100\%, \quad (4.4)$$

unde ρ_a reprezintă densitatea aparentă a aeromaterialului determinată din raportul masei totale ($m_{\text{aero-GaN}} = 0,06 \text{ g}$) la volum ($V_{\text{aero-GaN}} = 0,14 \text{ cm}^3$), iar ρ_t reprezintă densitatea reală a materialului masiv ($\rho_{\text{GaN}} = 6,15 \text{ g/cm}^3$).

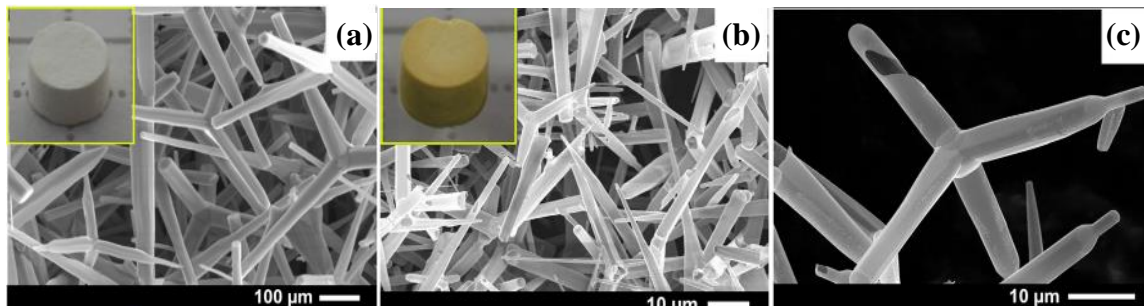


Fig. 4.13. Imagini SEM ale rețelei de microtetrapozi interconectați de ZnO inițial (a), aero-GaN (b), și un microtetrapod individual de aero-GaN (c). Inserțiile în (a) și (b) reprezintă imagini foto ale probelor de ZnO și GaN, respectiv [245].

Pentru determinarea suprafeței totale active a aeromaterialului GaN a fost utilizată tehnica BET cu instrumentul Gemini 2390t determinând cantitatea de azot adsorbită pe suprafața materialului la temperatura de $-196 \text{ }^\circ\text{C}$. Conform analizei BET, a fost determinată suprafața activă de $5,5016 \pm 0,0859 \text{ m}^2/\text{g}$, coeficientul de corelare a datelor fiind de 0,9996 conform graficului din figura 4.14. Suprafața activă a aero-GaN este de aproximativ 10 ori mai mare decât a tetrapozilor de ZnO, materialul inițial utilizat ca șablon pentru creșterea GaN. În cazul tetrapozilor de ZnO, suprafața activă determinată conform BET este de $0,5276 \pm 0,0350 \text{ m}^2/\text{g}$.

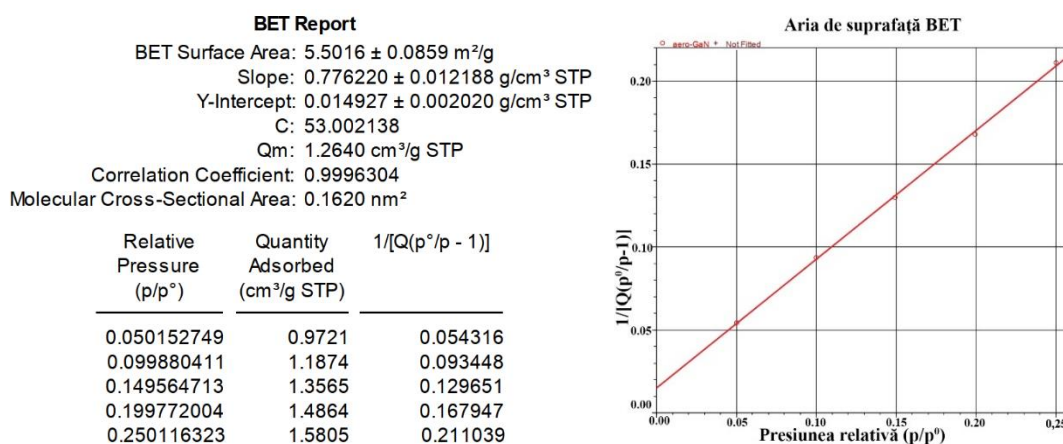


Fig. 4.14. Analiza BET pentru determinarea suprafeței totale active a aeromaterialului GaN.

Caracterizarea optică a aero-GaN.

Cu toate că în mare parte cantitatea de ZnO este descompusă în procesul de creștere a GaN, totuși o cantitate foarte mică rămâne pe suprafața interioară a microtuburilor. Conform analizei statistice EDX în modul TEM, cantitatea de Zn rămasă pe suprafața interioară a microtuburilor de GaN ajunge până la 7%, iar această cantitate poate fi redusă până la cantități sub 1 % în urma unui proces de corodare în atmosferă de hidrogen la 900 °C.

Prezența urmelor de ZnO din interiorul tetrapozilor și reducerea acestora printr-un proces de post-creștere în hidrogen a aero-GaN s-a studiat prin înregistrarea spectrelor micro-Raman (μ RS) și micro-fotoluminescenței (μ PL) ale probelor înainte și după tratamentul în H₂ la 900 °C.

În figura 4.15 este ilustrat spectrul micro-Raman (μ RS) și micro-fotoluminescenței preluat de la microtuburi de GaN înainte și după tratamentul la 900 °C. Spectrul Raman al structurilor tubulare de GaN a fost colectat folosind laserul cu ioni de Ar cu linia la 488 nm și sistemul Raman Renishaw InVia în geometria retro-împrăștierii. Lumina laserului a fost focusată într-un fascicul de circa 0,6 μ m în diametru pe un microtub individual. În acest spectru se pot evidenția clar două maxime la aproximativ 565 cm⁻¹ și 732 cm⁻¹, ce corespund modurilor fononice E2(high) și A1(LO) ale compusului GaN cu rețeaua hexagonală de tip Wurtzite.

Aceste moduri sunt predominant observate de la planurile (0001) ale cristalelor de GaN, pe când semnalul de la frecvențe joase de lângă E2(high) corespunde frecvențelor modurilor A1(TO) și E1(TO), care sunt observate de la planurile (1-100) sau planurile echivalente [246]. Maximul Raman cu intensitate mai mică, de la 419 cm⁻¹, corespunde modului E1(TO), sau modului quasi-mixt E1A1(TO) ale ZnO, care este predominant observat de la planurile (1-100) sau planurilor echivalente ale structurii ZnO hexagonale [247]. Acest lucru este consistent cu orientarea tetrapozilor de ZnO ce cresc de-a lungul direcției axei *c* (0001), în timp ce creșterea GaN este preponderant orientată pe planul *c*.

Se poate de asemenea observa o reducere a raportului dintre intensitatea maximelor lui GaN și ZnO din spectrul Raman înainte și după tratamentul în H₂ la temperatură înaltă. Această reducere de 3,5 – 4 ori, constă în descreșterea grosimii stratului de ZnO rămas în interiorul tuburilor.

Rezultate similare au fost observate și din spectrul fotoluminescenței al aero-GaN din figura 4.15b folosind un laser HeCd cu linia la 325 nm și un spectrometru de tip NUV Renishaw RM-2000.

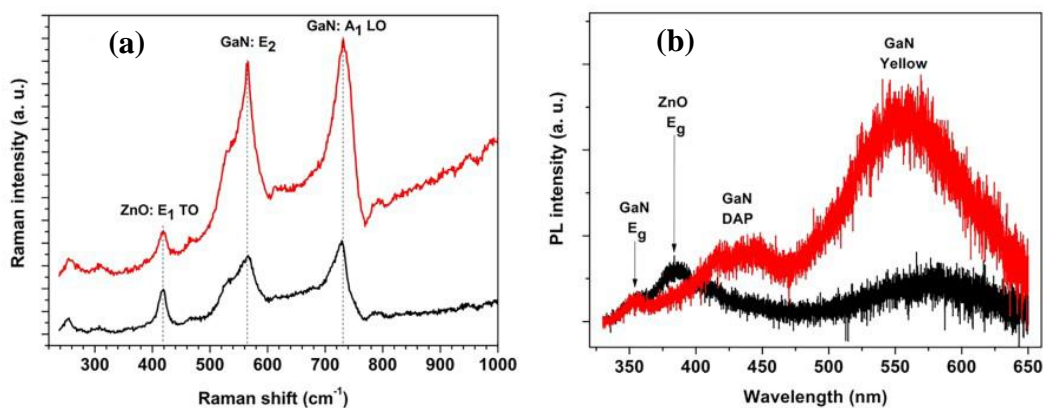


Fig. 4.15. a) Spectrul μ -RS al aero-GaN înainte (curba neagră) și după (curba roșie) tratamentul în hidrogen; liniile punctate indică poziția vârfurilor Raman specific pentru ZnO și GaN, b) spectrul μ PL UV a aero-GaN înainte (curba neagră) și după (curba roșie) tratamentul în hidrogen [245].

Spectrul μ PL UV a fost obținut la temperatura camerei focusând fasciculul laser pe un microtub de GaN folosind un obiectiv x40 NUV și minimizând puterea fasciculului laser incident pentru a preveni distrugerea materialului prin încălzirea localizată. Spectrul PL din figura 4.15b ne arată că aero-GaN posedă defecte primare în corespundere cu banda PL la 550 – 570 nm și 410 – 430 nm cu emisie slabă a maximului ce corespunde tranzițiilor bandă-bandă la 360 nm. Acest lucru este legat cu faptul că aero-GaN are o suprafață mare și o densitate relativ mare a defectelor, rezultând în procese de combinare non-radiativă și reducerea luminiscentenței bandă-bandă.

Benzile observate la 550 nm, așa numite benzi galbene, sunt de obicei legate de vacanțele de Ga în materialul GaN de tip n, în timp ce banda albastră, de la 410 – 440 nm poate fi atribuită tipului de emisie a perechilor donor - acceptor generat de doparea neintenționată cu impurități în timpul creșterii materialului [248].

Reducerea grosimii stratului de ZnO rămas după corodarea în hidrogen duce la eliminarea aproape completă a emisiei bandă – bandă a ZnO din spectrul μ PL UV, observată de obicei la 380 nm [247].

Analiza chimică a aero-GaN.

În figura 4.16 sunt prezentate rezultatele principale ale spectroscopiei XPS ale probelor de aero-GaN. Se poate observa că elementele chimice prezente în material sunt Ga, N și impurități în material ca C și O. Este dificil de a face o cuantificare a elementelor datorită faptului că utilizând

sursa de radiație Al K α , avem o superpoziție a maximului de fotoemisie a N 1s cu maximul Auger GaL₂M₄₅M₄₅. Utilizând sursa de radiație Mg K-alfa, vom putea cuantifica ușor maximul ce aparține N datorită mișcării maximelor Auger cu 233 eV spre energii de legătură mai joase. Pe de altă parte, în acest caz vom avea o superpoziție a C 1s cu maximul Auger GaL₃M₄₅M₄₅. De aceea, rezultatele XPS prezentate pot fi utilizate pentru analiză doar calitativ.

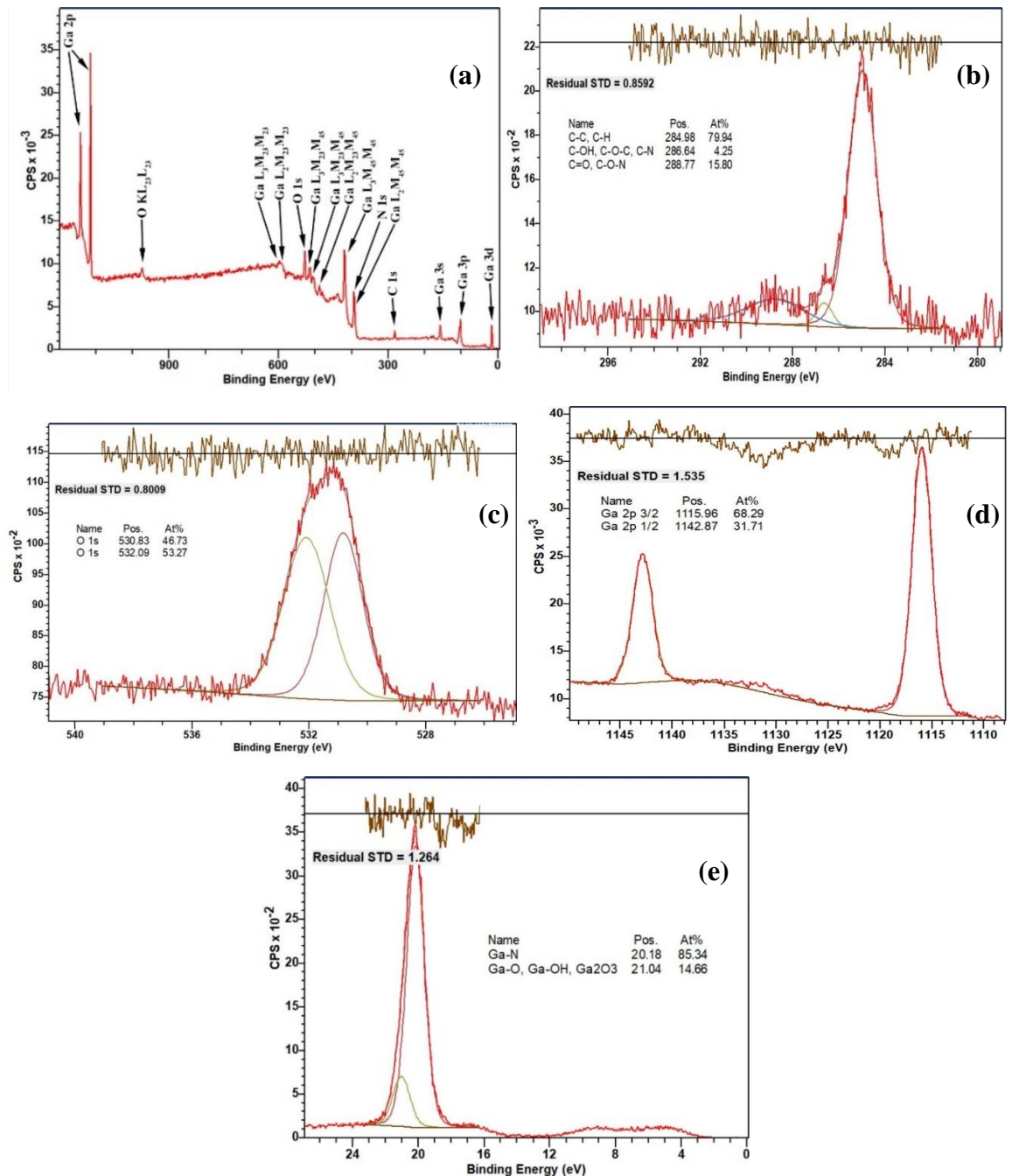


Fig. 4.16. (a) Spectrul XPS integral a microtetrapozilor de aero-GaN. (b - e) Spectrele XPS de rezoluție înaltă cu deconvoluția spectrelor și normalizarea reziduurilor, a C 1s (b), O 1s (c), Ga 2p (d) și Ga 3d (e).

Descompunerea maximului de fotoemisie a O 1s demonstrează prezența a două componente: una la 530,8 eV ce poate fi atribuită oxidului de galiu în structură, și una la 532 eV ce poate fi atribuită contaminărilor pe suprafață a probelor după ce acestea au stat în aer. Maximul ce aparține C 1s este de asemenea compus din câteva componente care poate pot fi atribuite legăturilor C-C sau C-H pentru maximul de la 285 eV, C-OH, C-O-C sau C-N pentru maximul de la 286,6 eV și C=O sau C-O-N pentru maximul de la 288,7 eV. Maximele de fotoemisie principale ale Ga sunt dubletul Ga 2p, Ga 3p și câteva maxime Auger în diapazonul 400 – 600 eV. Mișcarea maximelor ce aparțin dubletului Ga 2p sau Ga 3d spre energii de legătură mai mare în comparație cu energia de legătură a Ga metalic, sunt atribuite legăturilor Ga-N sau Ga-O după cum este ilustrat în figura 4.16d și e.

După cum a fost menționat anterior, urme de Zn în cantități de 0,5 – 7% pot fi detectate în urma tratamentului probelor de aero-GaN într-un pas de post-creștere în atmosferă de hidrogen. În cazul probelor date, cantitatea de Zn a fost sub 0,5%.

4.4 Obținerea și caracterizarea aeromaterialului Ga₂O₃

Semiconductorul cu bandă largă β -Ga₂O₃ este intensiv studiat pentru aplicații în electronica de putere [249]. Pe lângă faza β -Ga₂O₃, acesta mai are și alți polimorfi, toți fiind cu indicii de refracție mic (mai mic de 2) [250], ceea ce indică faptul că oxidul de galiu poate fi un material potrivit pentru electronica transparentă. Totuși, puțin se cunoaște despre proprietățile β -Ga₂O₃ în domeniul frecvențelor radio (RF) și microunde, doar câteva publicații pot fi găsite cu folosirea Ga₂O₃ ca transistori [251]. Luând în considerație că arhitecturile tri-dimensionale ce constau din rețele de structuri de dimensiuni reduse demonstrează a fi cele mai promițătoare dintre materialele multifuncționale în domeniul electronicii și biomedicinii, au fost elaborate arhitecturi ultra-poroase ce constau din rețele de microtuburi interconectate de β -Ga₂O₃ cu grosimea pereților de dimensiuni nanometrice și au fost investigate proprietățile de reflexie și transmisie în domeniul de frecvențe bandă-X (8,2 – 12,4 GHz) și THz, până la 6 THz. Tehnologia de obținere a aeromaterialului din Ga₂O₃ este descrisă în capitolul 2 al tezei.

Caracterizarea optică a aero-Ga₂O₃.

Spectroscopia Raman.

Spectrul micro-Raman a fost înregistrat cu ajutorul instalației Renishaw InVia Raman în geometria retro-împrăștierea la temperatura camerei. Probele au fost excitate cu un laser CW DPSS cu lungimea de undă de 532 nm și cu puterea optică de 11,3 mW/ μ m². Pentru focusarea luminii

pe probe a fost folosit un obiectiv 50x cu apertura numerică $NA = 0,75$. Spectrul micro-Raman a fost colectat de pe un singur braț al unui microtetrapod de Ga_2O_3 folosind un detector CCD.

Spectrele Raman, înregistrate de pe probele de aero- Ga_2O_3 prezentate în figura 4.17, demonstrează că materialul are structura monoclinică $\beta-Ga_2O_3$. Celula elementară a $\beta-Ga_2O_3$ constă din 10 atomi, iar reprezentarea ireductibilă în punctul Γ este $\Gamma_{opt} = 10A_g + 5B_g + 4A_u + 8B_u$ și prezice un set de 27 de moduri optice dintre care 15 sunt moduri g active Raman și 12 sunt moduri u active numai în IR [252].

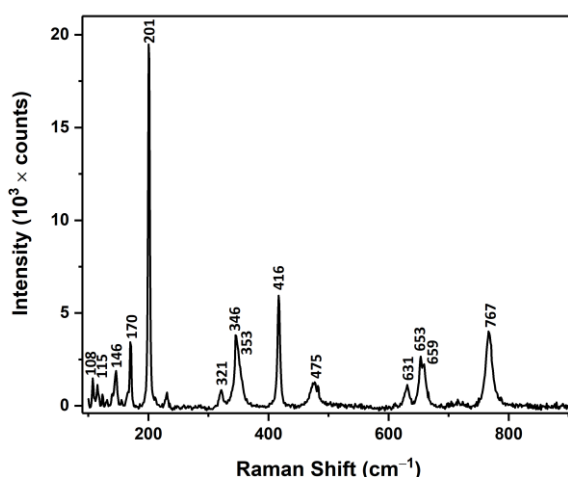


Fig. 4.17. Spectrul micro-Raman al aero- Ga_2O_3 colectat la temperatura camerei [173].

Toate modurile active Raman pot fi observate în spectrul colectat care sunt de asemenea incluse în Tabelul 4.2 și clasificate conform referinței [252].

Tabelul 4.2 Pozițiile maximelor Raman ale aero- Ga_2O_3 date în cm^{-1} .

Modul fononic	Rezultatele măsurărilor	Ref. [252]
$A_g(1)$	108	111.0
$B_g(1)$	115	114.8
$B_g(2)$	146	144.8
$A_g(2)$	170	169.9
$A_g(3)$	201	200.2
$A_g(4)$	321	320.0
$A_g(5)$	346	346.6
$B_g(3)$	353	353.2
$A_g(6)$	416	416.2
$A_g(7)$	475	474.9
$B_g(4)$	475	474.9
$A_g(8)$	631	630.0
$B_g(5)$	653	652.3
$A_g(9)$	659	658.3
$A_g(10)$	767	766.7

Frecvențele modurilor $A_g^{(7)}$ și $B_g^{(4)}$ coincid. O serie de maxime cu intensitate minimă pot de asemenea fi observate la 123 cm^{-1} , 131 cm^{-1} , 140 cm^{-1} , 155 cm^{-1} , 166 cm^{-1} , 211 cm^{-1} , 231 cm^{-1} , și 482 cm^{-1} , care pot fi atribuite fie activării din cauza defectelor a modurilor Raman inactive, fie a unor moduri vibraționale locale sau unor moduri Raman de ordinul doi.

Studiul Catodoluminiscentei

Instrumentul SEM JEOL 6330F echipat cu un sistem de analiză a catodoluminiscentei GATAN MonoCL a fost utilizat pentru studiul CL. Spectrul CL a fost colectat la tensiunea de excitare de 10 keV și curentul de 10 nA în diapazonul spectral 250 – 600 nm folosind un detector fotomultiplicator de electroni.

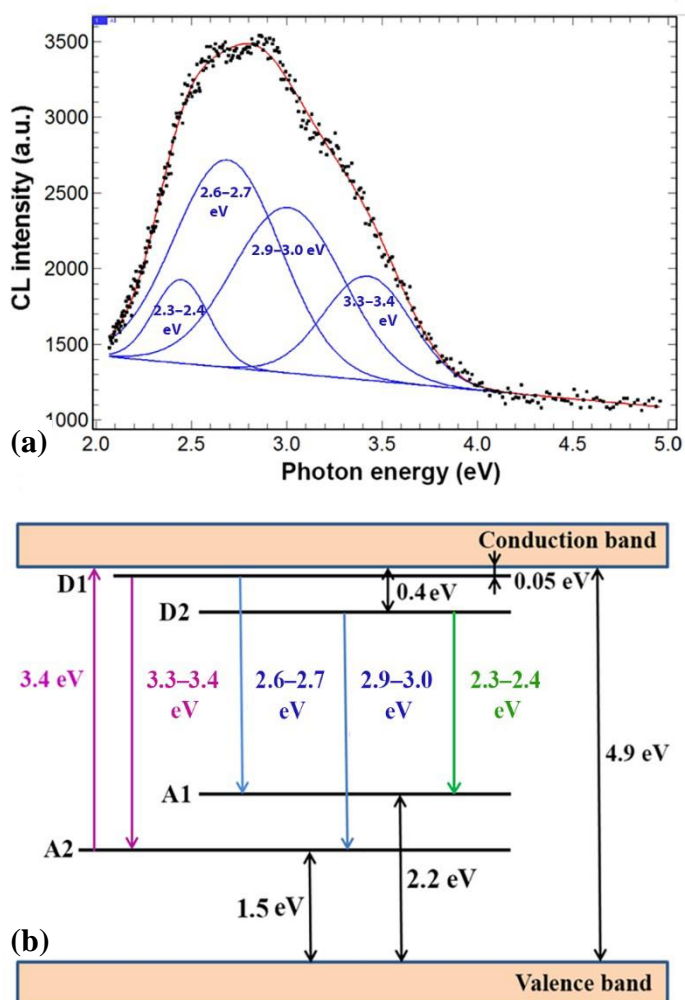


Fig. 4.18. (a) Spectrul CL măsurat și descompus al aero- Ga_2O_3 , și (b) diagrama nivelelor energetice și a tranzițiilor electronice în aero- Ga_2O_3 [173].

Prezența centrelor acceptoare și donoare în probele de aero-Ga₂O₃, nivelele lor energetice și tranzițiile electronice corespunzătoare pot fi deduse din spectrul catodoluminescenței prezentat în figura 4.18a. Spectrul de emisie poate fi descompus prin modelul Gaussian în 4 benzi a CL cu maximele la aproximativ (3,3-3,4) eV, (2,9-3,0) eV, (2,6-2,7) eV, și (2,3-2,4) eV. Maximele benzilor CL și pozițiile nivelelor energetice corespunzătoare au fost deduse cu o eroare de aproximativ 5 %. Este necesar de menționat că poziția benzii luminescente ce corespunde tranzițiilor bandă-bandă depinde de densitatea puterii de excitare folosită în experimente, iar în cazul măsurărilor efectuate, aceasta nu a fost observată.

Diagrama nivelelor energetice și a tranzițiilor electronice, construite conform benzilor CL observate, sunt reprezentate în figura 4.18b. Diagrama conține 2 nivele donoare și 2 nivele acceptoare, care corespund și modelului propus de Mi [253].

Conform modelului elaborat, cele 2 benzi albastre de emisie de la (2,6 - 2,7) eV și (2,9 - 3,0) eV provin de la tranzițiile electronice de pe nivelele D1 pe A1 și de pe D2 pe A2, respectiv. Banda de emisie UV de la (3,3 - 3,4) eV poate fi atribuită recombinării electronilor de pe nivelul donor D1 cu golurile de pe nivelul acceptor A2, în timp ce banda de emisie verde de la (2,3 - 2,4) eV poate fi atribuită tranziției electronice de pe nivelul D2 pe A1. Nivelele donoare pot fi formate de către vacanțele de oxigen (V_{O}^X) și interstițiilor de Ga²⁺ în timp ce nivelele acceptoare pot fi atribuite vacanțelor de Ga (V_{Ga}^X) și perechilor vacanțelor Ga-O [$(V_{Ga}, V_{O})^X$] [254]. Benzile CL de la 2,4, 2,7 și 3,0 eV au fost descrise anterior ca fiind atribuite recombinării perechilor donoare-acceptoare ce implică același donor, în timp ce acceptorii sunt atribuiți oxigenului interstițial (O_i^0), vacanțelor de Ga²⁺, și perechilor vacanțelor Ga-O [$(V_{Ga}, V_{O})^{1-}$], respectiv [255]. Acceptorii implicați în recombinarea perechilor donori-acceptori ce generează banda de emisie verde de la 2,3 eV au fost de asemenea atribuiți fie oxigenului interstițial (O_i^0), vacanțelor de Ga octaedrale (V_{Ga}^{2-}) sau vacanțelor de Ga tetraedrale (V_{Ga}^{1-}) [256].

Caracterizarea structurală

În figura 4.19 sunt prezentate imaginile SEM ale rețelelor de microtetrapozi de ZnO (a), aero-GaN (b) și aero-Ga₂O₃ (c). Imaginile din insert reprezintă imagini foto ale peletelor din aceste materiale de unde se poate observa că culoarea materialului se schimbă la fiecare etapă tehnologică (alb, galben, alb).

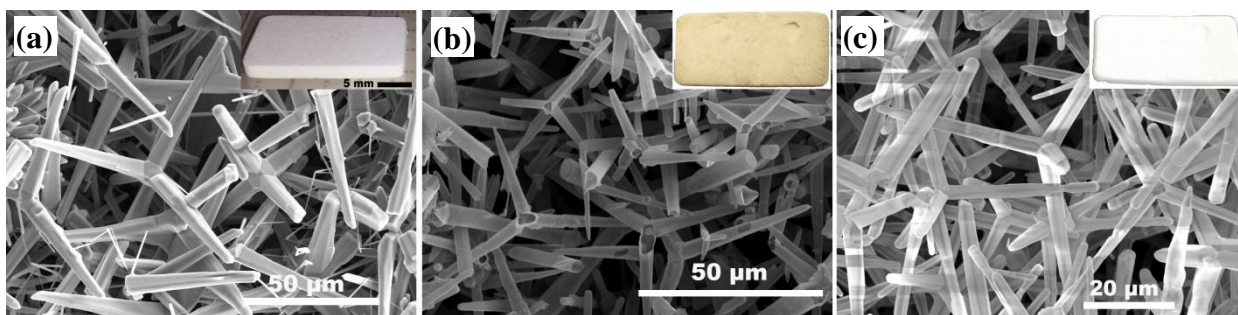


Fig. 4.19. Imagini SEM ce reprezintă: (a) șabloane inițiale de ZnO, (b) aero-GaN, și (c) aero-Ga₂O₃ obținut [182].

În figura 4.20 sunt prezentate spectrele XRD ale aero-GaN (figura 4.20a) folosit pentru fabricarea aero-Ga₂O₃, al amestecului de faze GaN și Ga₂O₃ (figura 4.20b) care a fost obținut prin tratamentul termic a aero-GaN la temperatura de 800 °C timp de o oră, și al aero-Ga₂O₃ complet transformat din aero-GaN (figura 4.20c) după tratament termic la 950 °C timp de o oră.

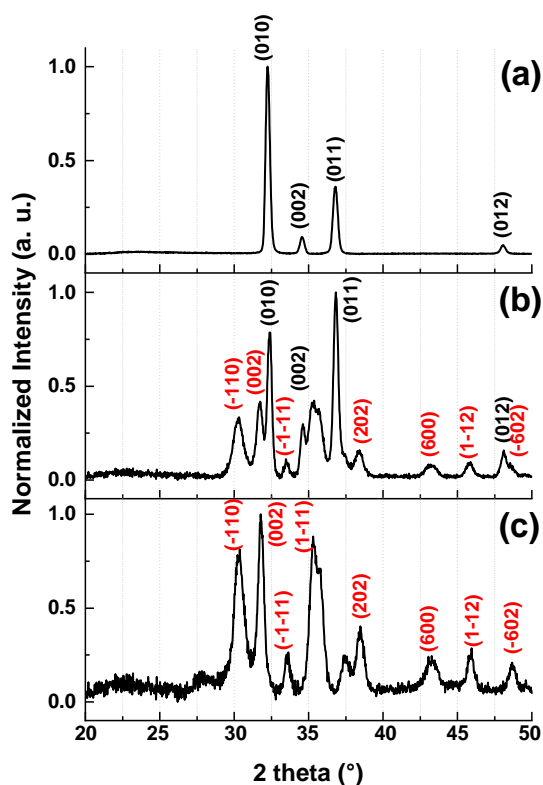


Fig. 4.20. Spectrele XRD pentru: (a) aero-GaN, (b) amestecul de faze GaN și Ga₂O₃ obținut la 800 °C și (c) aero-Ga₂O₃ obținut la 950 °C [182].

Reflexiile XRD la $32,25^\circ$, $36,8^\circ$ și $48,12^\circ$ aparțin materialului GaN wurtzit cu planele (010), (011) și (012), respectiv, în timp ce reflexiile de la $30,3^\circ$, $31,7^\circ$, $33,5^\circ$, $35,3^\circ$, $38,4^\circ$, $43,2^\circ$, $45,9^\circ$ și $48,9^\circ$ aparțin materialului Ga₂O₃ monoclinic cu faza beta cu planurile (-110), (002), (-1-11), (1-11), (202), (600), (1-12) și (-510), respectiv. Din paternele de difracție se poate de apreciat tendința de oxidare a GaN la diferite temperaturi de sinteză. La tratamentul termic la temperatura de 800 °C timp de o oră în aer, ambele faze nitrură și oxid sunt prezente în material, în timp ce la tratamentul la temperatura de 950 °C doar reflexiile ce aparțin oxidului de galiu sunt observate. Formarea Ga₂O₃ monoclinic în straturile subțiri au putut fi observate anterior și la tratamente termice la temperaturi de 750 °C [257].

Caracterizarea chimică a aero-Ga₂O₃

În figura 4.21 sunt reprezentate rezultatele principale ale spectroscopiei XPS ale probelor de β-Ga₂O₃. figura 4.21a ne demonstrează că elementele chimice prezente în material sunt Ga, O și mici cantități de C și Zn prezente ca impurități în material. Maximele de fotoemisie principale ale Ga sunt Ga 2p (prezentate în figura 4.21b), Ga 3p și câteva maxime Auger în diapazonul 400 – 600 eV. Toate dubletele Ga sunt deplasate în comparație cu energiile de legătură ale Ga metalic, și sunt identice cu cele prezentate și în alte lucrări pe studiul β-Ga₂O₃ [258]. Datele arată că maximul ce aparține O 1s (figura 4.21c) constă din 2 componente. Principala componentă BE de la 530,98 eV poate fi atribuită legăturii Ga-O din faza oxid, în timp ce contribuția BE de la 533,17 eV poate fi atribuită vacanțelor de O și/sau suboxizi [259]. Prezența acestui maxim este atribuită procesului de tratament cu flux de Ar folosit pentru curățirea suprafețelor necesar pentru îndepărtarea contaminării cu C din aer. Prezența redusă a Ga poate fi de asemenea observată în maximul satelit de la BE 19,16 eV a Ga 3d. Totuși, curățirea cu Ar a suprafețelor este necesară pentru o estimare mai bună a concentrației atomice; înainte de curățirea cu ioni de Ar concentrația de C pe suprafață era de 11%, iar după tratament concentrația a scăzut până la 2%. Rata Ga/O măsurată este de 0,62 cu eroarea estimată de 6,21%. Prezența dubletelor a Zn 2p (figura 4.21d) ne sugerează reziduuri ale impurităților metalice (<1 at. %) din șablonul inițial de ZnO folosit în procesul de obținere a aero-Ga₂O₃. Trebuie de menționat că studiul compoziției chimice folosind analiza EDX dovedește compoziția stoichiometrică a Ga₂O₃, în același timp urme de Zn la o concentrație de aproximativ 1,5 at. % sunt observate.

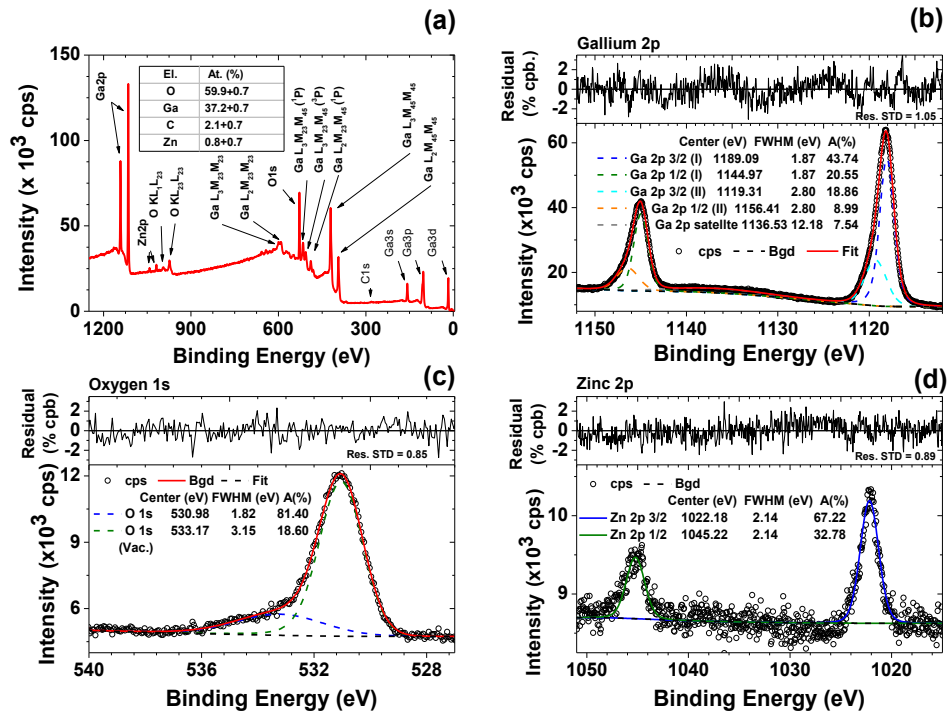


Fig. 4.21. (a) Spectrele XPS ale microtetrazilor de β -Ga₂O₃ cu atribuția liniilor principale de emisie, tabelul din inserția indică compoziția chimică în %. (b-d) Spectrul XPS de rezoluție înaltă cu deconvoalția spectrului și normalizarea reziduurilor, a Ga 2p (b), O 1s (c) și Zn 2p (d) [182].

Caracterizarea electrodinamică a aero-Ga₂O₃ în diapazonul microundelor

Parametrii S la cele 2 porturi ale analizorului vectorial de rețea (VNA) (conform schemei din figura 2.17) au fost măsurați pentru a calcula coeficienții de reflexie (S_{11}/S_{22}) și transmisie (S_{12}/S_{21}) la/dintre cele două porturi, respectiv. Parametrii S măsurați a probelor de aero-Ga₂O₃ cu densitatea de 110 g/cm³ sunt ilustrați în figura 4.22.

În figura 4.22a și b sunt ilustrați doar coeficienții S_{11} și S_{21} , deoarece coeficienții S_{22} și S_{11} sunt identici, precum și coeficientul S_{12} este identic cu S_{21} datorită reciprocității și simetriei matricei de împrăștiere. Se poate observa că coeficientul de reflexie este mai mic de -10 dB pe tot diapazonul de studiu, în timp ce coeficientul de transmisie are o valoare minimă de aproximativ -0,12 dB în ambele cazuri, cu și fără inserția materialului aero-Ga₂O₃. Astfel, prezența aero-Ga₂O₃ în cavitate între două ghiduri de undă nu afectează deloc transmisia semnalului în diapazonul microundelor, ceea ce înseamnă că aero-Ga₂O₃ este complet transparent în diapazonul bandă-X.

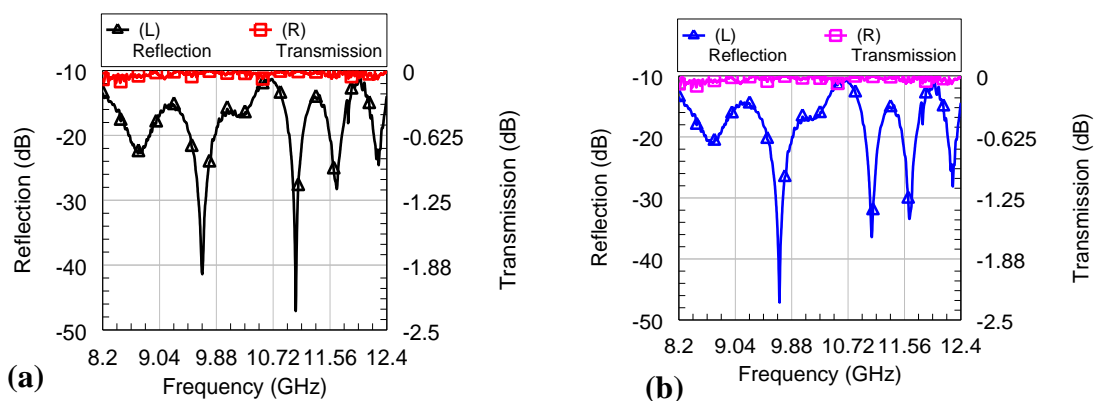


Fig. 4.22. Măsurătorile în diapazonul banda-X pentru 2 cazuri: (a) fără peletele de aero-Ga₂O₃ și (b) cu prezența aero-Ga₂O₃ a reflexiei (axa verticală din stânga, linia neagră solidă și curbele albastre) și transmisiei (axa verticală din dreapta linia solidă roșie și curbele roz) [182].

Caracterizarea aero-Ga₂O₃ în diapazonul THz

Două tipuri de probe de aero-Ga₂O₃ cu densitatea de 70 mg/cm³ și 110 mg/cm³ au fost folosite pentru studiul transparenței în diapazonul THz. De asemenea, a fost efectuată analiza comparativă cu o probă de GaN cu densitatea de 15 mg/cm³. Spectrele transmisiei în diapazonul 0 – 200 cm⁻¹ a două probe cu densități diferite sunt prezentate în figura 4.23a. După cum era de așteptat, probele cu densitatea mai mare au un coeficient de transmisie mai mic. Micșorarea coeficientului de transmisie pentru frecvența în creștere până la 200 cm⁻¹ este cauzată de absorbția intensă în atmosferă în diapazonul 200 cm⁻¹ și 800 cm⁻¹ (insertia din figura 4.23a). A fost practic imposibil de a extrage informația despre mecanismul de absorbție în acest diapazon din măsurarea spectrelor coeficientului de reflexie, din cauza intensității foarte joase a reflectivității. La frecvența mai joasă de 200 cm⁻¹, pot fi observate două maxime înguste cu rezonanță de absorbție la ~155 cm⁻¹ și ~176 cm⁻¹, ale căror parametri (poziția frecvenței și intensității) nu depind mult de densitatea materialului. Câteva maxime de rezonanță mai pot fi observate la frecvențe mai mari de 800 cm⁻¹, cea mai intensă fiind la 3500 cm⁻¹. Originea acestor frecvențe de rezonanță pot fi atribuite impurităților, precum cele de hidrogen din material [260].

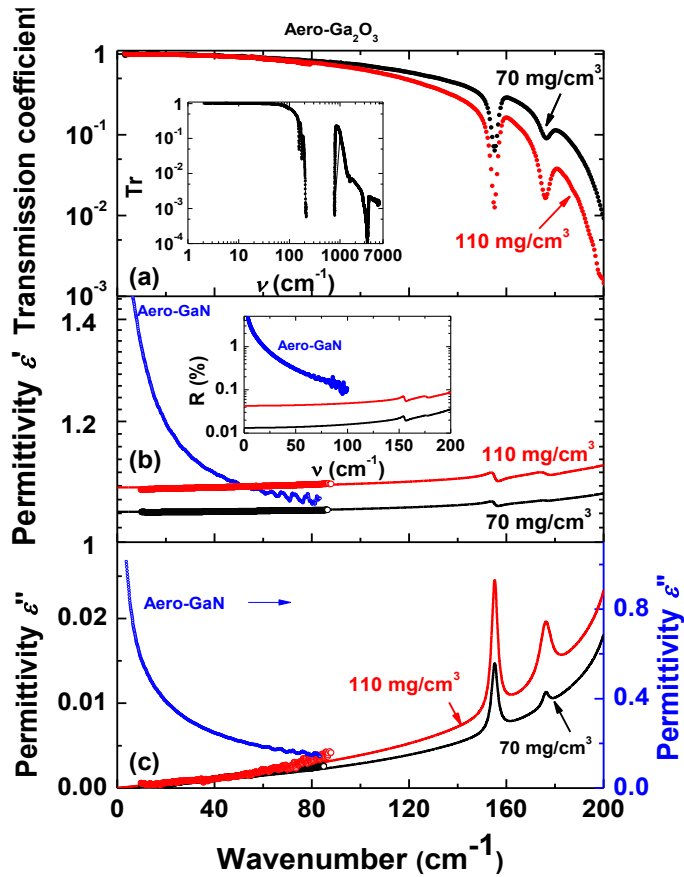


Fig. 4.23. Caracterizarea electrodinamică în diapazonul THz a probelor de aero- Ga_2O_3 cu densitățile de 70 mg/cm^3 și 110 mg/cm^3 , precum și a aero-GaN cu densitatea de 15 mg/cm^3 : coeficientul de transmisie T_r (a), partea reală ϵ' (b) și imaginară ϵ'' (c) a permitivității dielectrice. Curbele cu puncte din figura b și c reprezintă datele THz a permitivității. Inserția în figura (a): spectrul măsurat al coeficientului de transmisie la frecvențe până la 7000 cm^{-1} . Inserția în figura (b): spectrul coeficientului de reflexie calculat în baza spectrului măsurat al părților reale și imaginare ale permitivității dielectrice folosind expresia standard Fresnel [261], [182].

În figura 4.23b, c sunt prezentate spectrele părților reale și imaginare ale permitivității a două probe, împreună cu coeficientul de reflexie. Poate fi observat că caracterizarea THz a materialului aero- Ga_2O_3 diferă foarte mult de cea a cristalelor de Ga_2O_3 , precum și de alte cristale masive semiconductoare. De exemplu, semiconductorii tipici precum Ge, GaAs și Si au indici de refracție la 300 GHz de $n = 3,99$, $3,59$ și $3,43$, respectiv [262], în timp ce indicele de refracție al aero- Ga_2O_3 este de $n = 1,07$ (proba cu densitatea de 70 mg/cm^3), fiind puțin mai mare decât cel al vidului de $n = 1$. Din figura 4.23b, c se poate observa că este o diferență pronunțată dintre răspunsul la THz al probelor de aero- Ga_2O_3 și a celor din aero-GaN studiate anterior. În timp ce la proba de

aero-Ga₂O₃ partea reală a permitivității ϵ' este fără dispersie, și cea imaginară ϵ'' este foarte mică și atinge aproape valoarea 0 odată ce frecvența scade, ambii parametri demonstrând absența vreunui proces de absorbție, aero-GaN arată o creștere semnificativă a ϵ' și ϵ'' spre frecvențe mai mici. Originea absorbției pronunțate poate fi asociată cu polarizabilitatea arhitecturilor 3D ale aero-tetrapozilor interpenetrați de GaN, cu interfețele ZnO/GaN și cu dinamica complecșilor de tetrapozi relativ mari. În cazul nanomaterialului aero-Ga₂O₃, nu sunt cunoscute astfel de contribuții la procesul de absorbție.

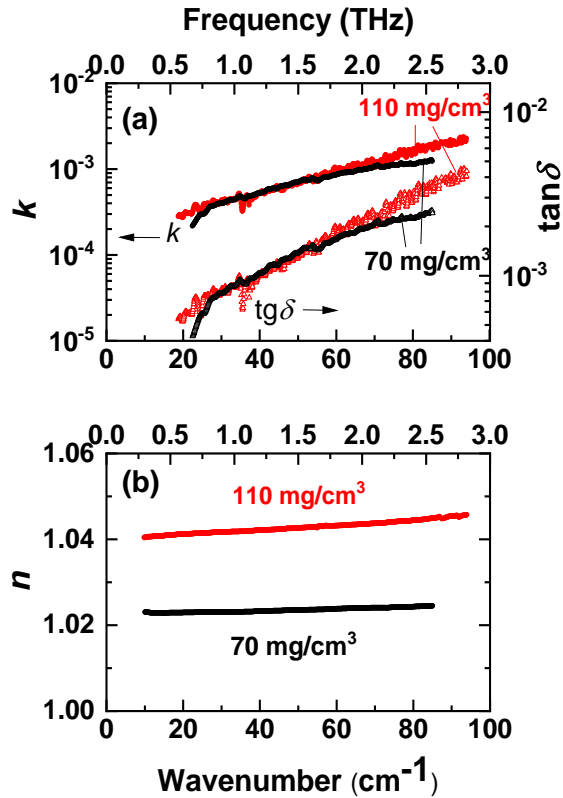


Fig. 4.24. Spectrele caracterizării electrodinamice în diapazonul THz ale aero-Ga₂O₃ cu densitatea de 70 mg/cm³ și 110 mg/cm³: partea imaginară k (a) și partea reală n (b) a indicelui complex de refracție $n + ik$ și tangenta pierderii dielectrice $\tan \delta$ (a, triunghiuri) [182].

Aero-Ga₂O₃ este caracterizat de partea imaginară a permitivității cu ϵ'' și pierderea dielectrică $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ (figura 4.24a), care este responsabilă de absorbția radiației, și de partea reală a permitivității ϵ' și partea reală n a indicelui complex de refracție $n^* = n + ik$ (figura 4.24b) aproape de 1. Ambii acești factori duc la o reflexie foarte joasă (insertia din figura 4.23b) $R = [(n - 1)^2 + k^2]/[(n + 1)^2 + k^2] \approx [(\sqrt{\epsilon'} - 1)^2 + k^2]/[(\sqrt{\epsilon'} + 1)^2 + k^2]$ care este $R \approx 0,1\%$ și poate fi ajustat în jur de $R \approx 0,01\%$ în procesul de obținere a materialului. Aceste valori ale

reflectivității se pot compara cu cele ale semiconductorilor clasici evidențiați anterior Ge ($n = 3,99$), GaAs ($n = 3,59$) sau Si ($n = 3,43$); coeficienții de reflexie corespunzători cad cu aproximativ 30 – 36%. Pe lângă valorile înalte ale transmisiei, această reflectivitate joasă a materialului poate avea un avantaj major pentru aplicațiile ulterioare ale aero-Ga₂O₃.

4.5 Senzori de presiune în baza arhitecturilor 3D de GaN

4.5.1 Senzor de presiune în baza aeromaterialului GaN

Aeromaterialul GaN este un material atractiv pentru o gamă largă de aplicații. În particular, acesta poate fi folosit ca senzor de presiune până la 40 atmosfere putând fi utilizat astfel în tehnica aerospațială, industria auto, submarine, și altele. Senzorul de presiune în baza aeromaterialului GaN este foarte simplu și robust, acesta constă doar din însuși materialul GaN nanostructurat, contactele metalice și o sursă de tensiune joasă.

Măsurările senzorilor de presiune în baza aero-GaN au fost făcute pe probe cu forma cilindrică ($r = 3$ mm, și $h = 5$ mm), unde pasta de Ag a fost utilizată pentru elaborarea contactelor electrice pe material. Caracterizările electrice ale senzorilor au fost efectuate utilizând echipamentul Keithley 4200 SCS cu amplificatoare cu zgomot redus la ieșire și conectat la o cameră specială pentru presiuni înalte de la Buchiglas. Senzorul este montat în camera de lucru care inițial este calibrată pentru a crește presiunea până la 40 atm prin pomparea în interior a azotului pur. Măsurătorile sunt controlate de un calculator la care este conectat echipamentul Keithley 4200 SCS, iar monitorizarea temperaturii este făcută având un senzor integrat în camera cu presiune înaltă. O reprezentare schematică a instalației de măsurare este arătată în figura 4.25. Din caracteristicile volt-amperice au fost extrase conductanța G în funcție de presiunea aplicată P după cum este ilustrat în figura 4.26a. Caracteristica este una neliniară, gradientul variației conductanței scade odată cu mărirea valorii presiunii.

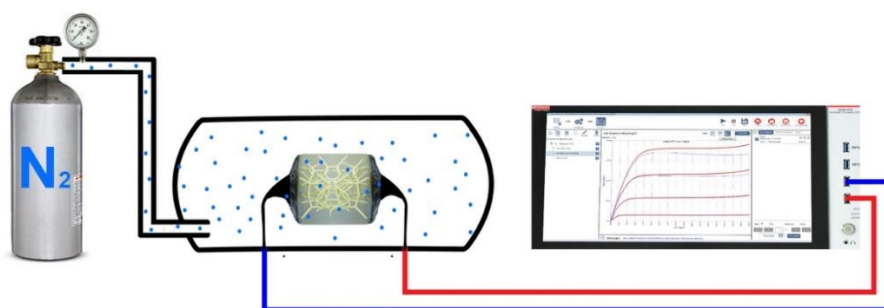


Fig. 4.25. Reprezentarea schematică a echipamentului de măsurare a senzorilor de presiune în baza aero-GaN [245].

Răspunsul nelinier al senzorului poate fi atribuit în mare parte variației rezistenței contactelor dintre tetrapozi, dar de asemenea variației rezistivității intrinseci a materialului cu presiunea. Conform teoriei contactului a lui Hertz, este de așteptat o relație dintre presiunea nominală/ forța aplicată și aria contactului conform $P \sim a^3$, și pentru $\sigma_c \sim a^2$ (ecuația la scară mică similară cu cea clasică la scară microscopică a $G = \sigma A/L$, unde σ este conductivitatea, A este aria în secțiune, iar L este lungimea probei). Prin urmare, $\sigma_c \sim P^{2/3}$. Astfel se obține

$$G(P) \sim \sigma(P) P^{2/3} \sim P^\beta P^{2/3}, \quad (4.5)$$

unde σ este conductanța intrinsecă a materialului, iar exponenta $2/3$ este legată de micșorarea rezistenței prin creșterea suprafeței de contact, iar factorul exponențial β este legat de coeficientul piezorezistiv intrinsec al materialului. O astfel de lege scalară în prezența unei valori de referință neglijabile devine $(G - G_0) \sim (P - P_0)^{2/3 + \beta}$. Conform altui studiu [263], în structurile sferice goale interconectate, rezultatele experimentale se conformează cu teoria contactului și dependenței rezistență-presiune sub forma $R_c \propto P^{-0.5}$, sugerând astfel $\beta \cong -1/6$.

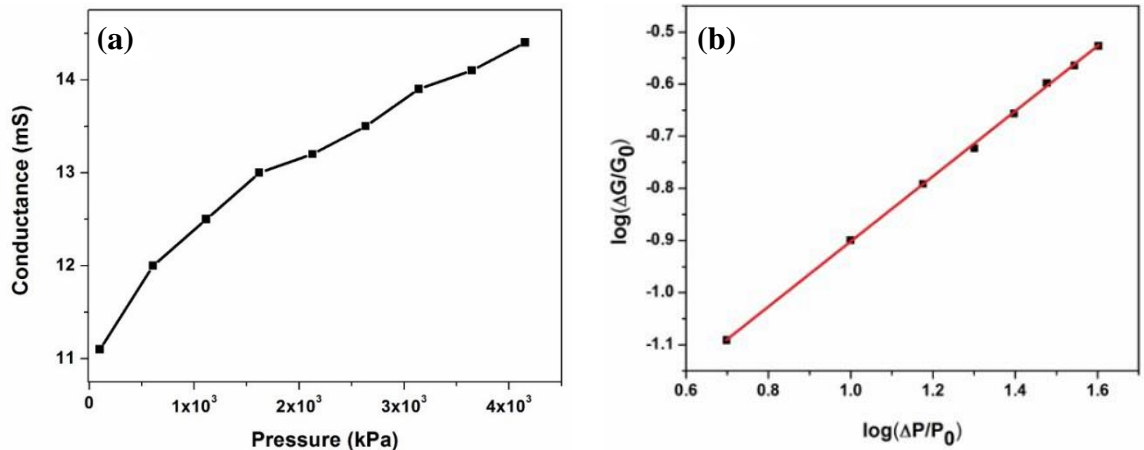


Fig. 4.26. Dependența conductanței cu creșterea presiunii: (a) scară lineară (b) dublu-logaritmică [245].

Dependența dublu logaritmică a $\Delta G/G_0 = [G(P) - G_0]/G_0$, la $\Delta P/P_0 = (P - P_0)/P_0$ este de așteptat de a fi lineară, după cum se poate vedea din figura 4.26b, cu panta de 0,624, astfel reiese că $\beta \cong -0.043$. Sensibilitatea nondimensională a senzorului de presiune definită ca $S = (\Delta G/G_0)/(\Delta P/P_0)$ este astfel una neliniară, și variază de la $16,2 \cdot 10^{-3}$ la presiuni joase (5 atm), până la $7,4 \cdot 10^{-3}$ la presiuni înalte (40 atm). Conform legii scării derivate, se poate introduce astfel o sensibilitate fractală nondimensională independentă de presiune sub forma:

$$S^* = (\Delta G/G_0)/(\Delta P/P_0)^{(2/3 + \beta)}, \quad (4.6)$$

care, din rezultatele noastre este 0,217. Sensibilitatea scade odată cu creșterea presiunii datorită faptului că aeromaterialul deja comprimat necesită o presiune mai mare pentru a produce același răspuns. Cu toate că răspunsul este de aproximativ 4,5 ori mai mic decât al senzorilor de presiune în baza grafenă-GaN, nivelul curentului este de aproximativ 40 de ori mai mare, ceea ce înseamnă că senzorii în baza aero-GaN sunt mai puțin sensibili la zgomote și mai ușor măsurabili. Sensibilitatea senzorului de presiune în baza aero-GaN este cu un ordin de mărime mai mare decât a unui senzor în bază de membrană suspendată [264].

Cu scopul investigării stabilității în timp a senzorului de presiune, a fost aplicată o tensiune continuă de -3,2 V, iar măsurarea curentului s-a efectuat timp de 70 sec la presiune constantă. Rezultatele ilustrate în figura 4.27 ne arată că aproximativ după 10 secunde răspunsul senzorului se stabilizează, în intervalul inițial de 10 sec are loc rearanjarea structurilor, acest timp fiind comparabil cu cel al structurilor hibride grafenă-GaN pentru obținerea unei stări stabile.

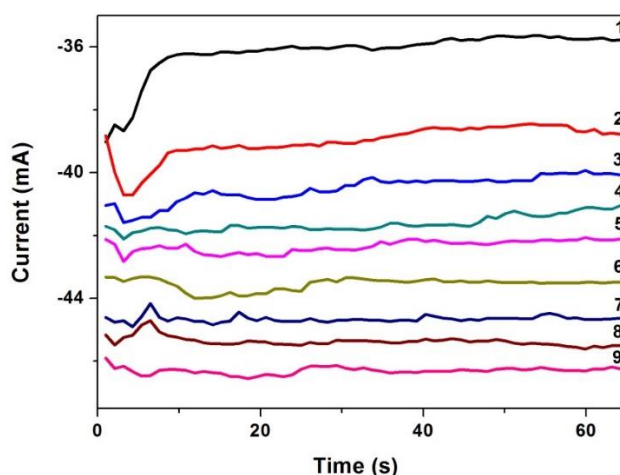


Fig. 4.27. Dependența în timp a curentului la diferite nivele de presiune: 1 – 1 atm; 2 – 6 atm; 3 – 11 atm; 4 – 16 atm; 5 – 21 atm; 6 – 26 atm; 7 – 31 atm; 8 – 36 atm; 9 – 41 atm [245].

4.5.2 Senzor de presiune în baza microtubului individual de GaN

Pentru realizarea senzorilor în baza microtubului individual de GaN, a fost selectat un singur microtub și transferat pe un suport de Si/SiO₂. În calitate de contacte pentru senzor, au fost depuse inițial 20 nm de Cr și 200 nm de Au pe substratul de Si/SiO₂. Transferul microtubului pe suport și lipirea acestuia cu Pt a fost realizată cu ajutorul instalației FIB FEI Helios NanoLab. În figura 4.28 este reprezentată imaginea SEM a senzorului realizat în baza unui microtub individual de GaN.

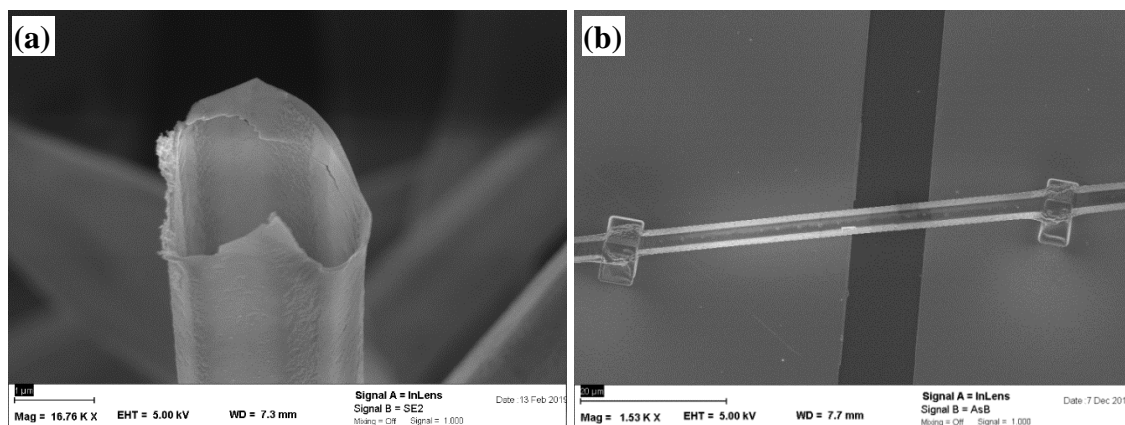


Fig. 4.28. (a) Imagine SEM a unui microtub de GaN și (b) contactarea microtubului pentru elaborarea senzorului de presiune [265].

Pentru a demonstra compoziția materialului, acesta a fost supus analizei EDX, care este prezentată în figura 4.29. Detectarea Si și Au este datorată faptului ca suportul utilizat a fost în baza Si/SiO₂, iar Au provine de la contactele realizate pe suport pentru lipirea microtubului și conectarea electrozilor pentru măsurările electrice.

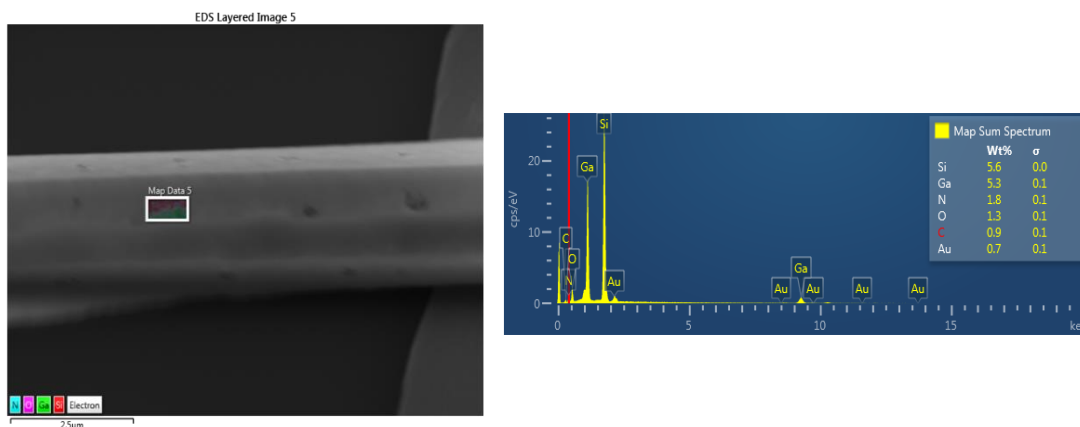


Fig. 4.29. Spectrul EDX pentru analiza chimică cantitativă a microtubului de GaN.

Caracterizările electrice ale senzorilor în baza microtuburilor individuale de GaN au fost efectuate utilizând echipamentul Keithley 4200 SCS ce permite înregistrarea semnalului de ordinul fA, conectat la camera pentru presiuni înalte de la Buchiglas, precum a fost măsurat și senzorul în baza aeromaterialului GaN. În figura 4.30 este ilustrată instalația de caracterizare a senzorilor de presiune.

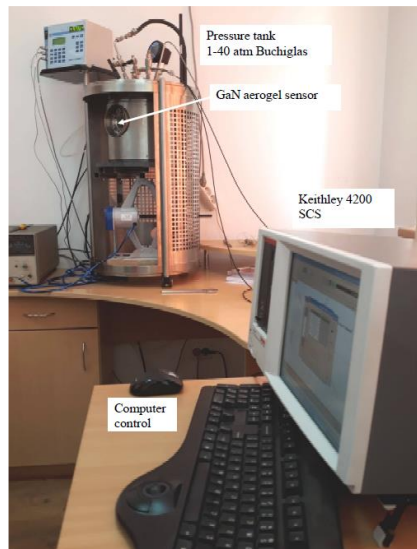


Fig. 4.30. Instalația de caracterizare a senzorilor de presiune [245].

Pentru investigarea stabilității senzorului, a fost aplicată o tensiune continuă de $-1,5\text{ V}$, măsurarea curentului făcându-se timp de 60 secunde la presiunea stabilită. În figura 4.31a și b sunt prezentate caracteristicile curentului în timp și a sensibilității la presiune a senzorilor realizați în baza unui microtub individual de GaN. Se poate observa că răspunsul senzorului este unul nelinear ca și în cazul aeromaterialului din GaN, iar cea mai mare sensibilitate senzorul o are în diapazonul 1 - 15 atmosfere, după care aceasta tinde să scadă. Senzorul în baza unei structuri individuale de GaN ne arată că componenta piezorezistivă are de asemenea o importanță majoră în determinarea sensibilității.

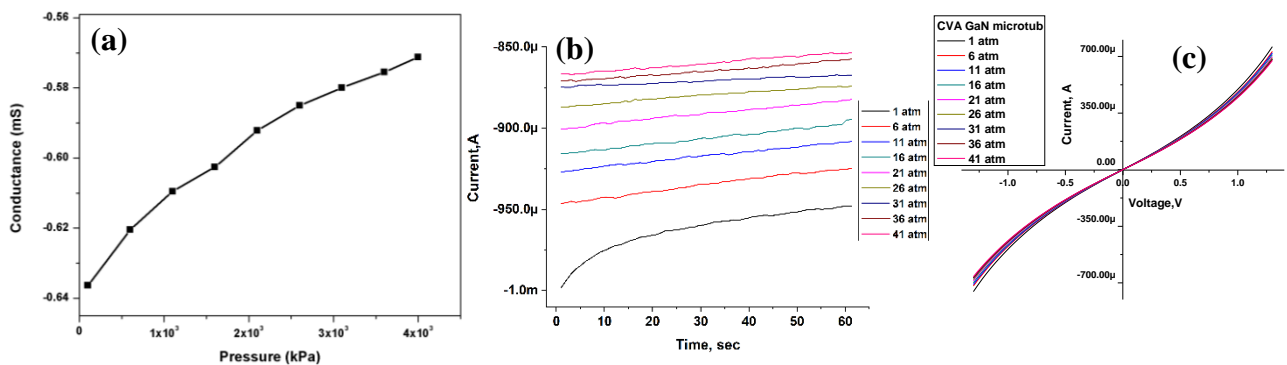


Fig. 4.31. (a) Dependența conductanței de presiune, (b) caracteristica curentului în timp, și (c) caracteristica Volt-Amperică a microtubului de GaN [265].

4.6 Proprietățile aero-GaN în domeniul microundelor și THz

Radiația THz în diapazonul 100 GHz – 30 THz este percepută ca un diapazon electromagnetic cu surse de radiație destul de slabe. Acest lucru demonstrează înțelegerea slabă a acestei regiuni spectrale, ce are la origine lipsa surselor de semiconductori miniaturizați capabili de a genera radiație în domeniul microundelor sau undelor milimetrice cu ajustarea lungimii de undă și a puterii de emisie. Există totuși surse de radiație THz de putere înaltă precum laserele în IR îndepărtat, girotroane, oscilatoare BWO (Backward-Wave Oscillator) [266],[267], sau sincrotrane. Chiar și sursele de radiație THz în baza semiconductoarelor posedă în ziua de azi emisie cu putere destul de înaltă. De exemplu, o matrice din 89 de diode cu tunelare rezonantă integrate cu antene dipolare generează o putere de 0,73 mW la frecvența de 1 THz [268], oscilatoarele BWO pot genera radiație coerentă și continuă ajustabilă în domeniul de frecvențe 0,03 – 1,4 THz, cu o putere de emisie de câteva sute de mW la frecvențe joase și în jur de 1 mW la frecvențe înalte. Există deja amplificatoare precum cele în bază de tranzistori pe InP cu mobilitatea electronică înaltă, care sunt capabile să amplifice semnal la frecvența de 1 THz la temperatura camerei [269]. Comunicațiile fără fir sunt în zilele de azi o temă destul de studiată și există deja contradicții în ceea ce privește interacțiunea cu corpurile biologice [270].

Prin urmare, la etapa actuală diferite materiale sunt studiate cu rolul de a proteja de radiația THz nedorită atât a echipamentelor cât și a oamenilor, deoarece efectele acestei radiații pot fi dăunătoare corpului uman. Materialele ce sunt folosite în prezent pentru ecranarea de interferențele electromagnetice sunt dominate de nanomaterialele în bază de carbon precum nanotuburile de carbon [271], grafenă [272], care de obicei sunt încorporate în polimeri formând noi nanocompoziții.

Caracterizarea în domeniul microundelor și THz

Proprietățile de ecranare ale aerogalnitului, un nanomaterial nou semiconductor ultra-poros format din rețele de microtrapozi interconectați de GaN goi în interior cu grosimea pereților de câțiva nanometri au fost investigate în diapazonul 4 – 100 cm^{-1} și în domeniul de temperaturi 4 K – 300 K [273]. Procesul de fabricare și proprietățile fizico-chimice ale materialului au fost descrise mai detaliat în compartimentele 2.2 și 4.3.

Pentru caracterizarea materialului în diapazonul THz, proba a fost pregătită în formă de cilindru cu grosimea de 1,3 mm și cu diametru de aproximativ 1 cm. Materialul a fost fixat în interiorul unui inel de alamă și acoperit din ambele părți cu strat de polietilenă cu grosimea de circa 8 μm . Adicional a fost investigată și o probă cu densitatea mai mare cu aproximativ 10 – 15%

care a fost pregătită presând materialul între două suprafețe plane. Spectrele THz ale permitivității dielectrice complexe $\varepsilon^*(\nu)=\varepsilon'(\nu)+i\varepsilon''(\nu)$ au fost măsurate folosind spectrometrul TeraView TPS 3000. Spectrele permitivității reale și imaginare sunt determinate direct în geometria de transmisie prin măsurările coeficienților complecși de transmisie (amplituda și faza) a probelor plan-paralele. Măsurările la temperaturi joase au fost realizate folosind un criostat cu He cu ferestre din polipropilenă.

Figura 4.32a și b ilustrează spectrele părților reale și imaginare ale permitivității dielectrice a probelor de aerogalnit la temperatura camerei și la $T = 4$ K.

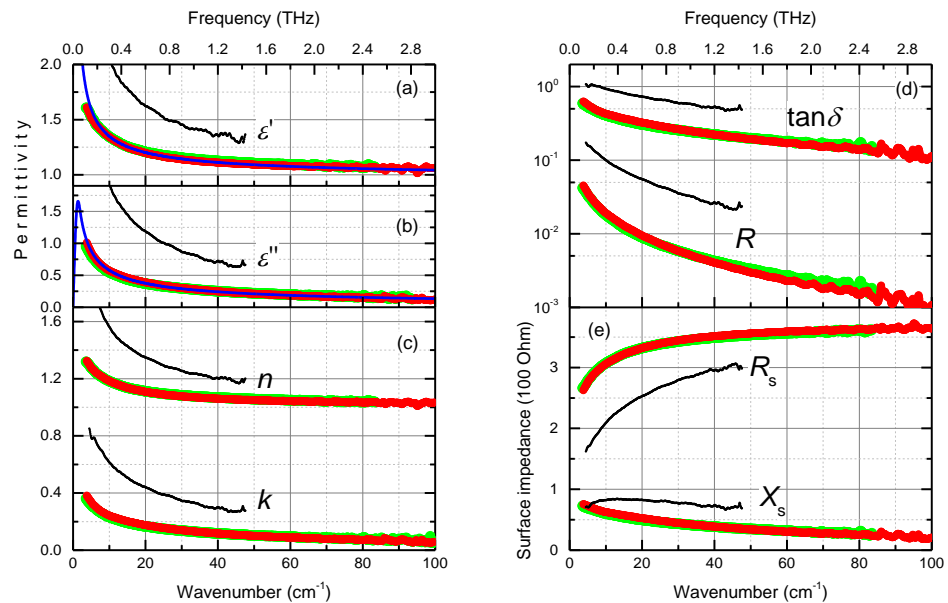


Fig. 4.32. Spectrele THz ale caracteristicilor electrodinamice ale probelor de aero-GaN cu densitatea de $0,3 \text{ g/cm}^3$ și ale probei presate (puncte negre mici): părțile (a) reale ε' și (b) imaginare ε'' ale permitivității dielectrice; părțile reale n și imaginare k (c) ale indicelui de refracție; tangenta pierderilor dielectrice $\tan\delta$ și reflectivitatea R (d); părțile reale R_s și imaginare X_s ale impedanței de suprafață (e). Punctele roșii corespund temperaturii de 300 K, punctele verzi corespund temperaturii 4 K. Liniile continui din imaginile a și b arată încadrarea prin metoda celor mai mici pătrate a spectrelor în baza ecuației Havriliak-Nagami; parametrii folosiți pentru încadrare sunt dați în text [273].

O dependență foarte mică de temperatură a fost observată în acest diapazon de frecvențe. Spectrele demonstrează un comportament pronunțat de relaxare ce este tipic pentru materialele dezordonate și au fost evaluate folosind expresia empirică Havriliak-Nagami:

$$\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon_{\infty} + \Delta\varepsilon[1 + (2\pi\nu\tau)^{1-\alpha}]^{-\beta}, \quad (4.7)$$

unde $\Delta\varepsilon$ este puterea de relaxare, $\tau = (2\pi\nu_R)^{-1}$ este timpul de relaxare, ν_R este frecvența de relaxare, α și β sunt parametri ce caracterizează asimetria și lățimea maximului de relaxare, iar ε_{∞} este constanta dielectrică la frecvențe înalte.

Rezultatele obținute la temperatura $T = 300$ K sunt ilustrate cu linie continuă în figura 4.32a și b. Valorile corespunzătoare ale parametrilor expresiei Havriliak-Nagami sunt ilustrate în

Tabelul 4.3. Atunci când proba este răcită de la 300 K până la 4 K, se poate observa o creștere a timpului de relaxare. Parametrii α și β rămân practic neschimbați.

Tabelul 4.3. Parametrii modelului Havriliak-Nagami din ecuația 4.7, obținuți prin încadrarea spectrelor permitivității reale și imaginare în diapazonul THz a rețelei de microtetraepozi de aero-GaN măsurate la temperaturile 300 K și 4 K: puterea de relaxare $\Delta\varepsilon$, timpul de relaxare $\tau = (2\pi\nu_R)^{-1}$, frecvența de relaxare ν_R , coeficienții α și β ce caracterizează asimetria și lățimea maximului de relaxare și constanta dielectrică la frecvențe înalte ε_{∞} .

T (K)	$\Delta\varepsilon$	τ , ns	ν_R , cm^{-1} (GHz)	α	β	ε_{∞}
300	6.65	0.1	0.31 (9.4)	0.16	0.77	1
4	8.43	0.2	0.16 (4.8)	0.17	0.74	1

Este necesar de menționat că în acest interval de frecvențe, în care s-au efectuat studiile, este de așteptat de a observa 2 mecanisme ce contribuie la dispersia relaxantă în THz. La frecvențe înalte, lungimea de undă a radiației devine comparabilă cu mărimea microstructurilor din probele studiate: frecvența de 100 cm^{-1} corespunde lungimii de undă de $\lambda = 100 \mu\text{m}$. Rezultă că este de așteptat un rol mai pronunțat al efectului de împrăștiere când frecvența crește până la 100 cm^{-1} . În diapazonul frecvențelor joase, lungimea de undă a radiației depășește cu mult dimensiunile neomogenităților din material: de exemplu, frecvența cea mai joasă, de 4 cm^{-1} corespunde lungimii de undă de $\lambda = 2,5 \text{ mm}$. Ca urmare, în timpul creșterii frecvenței de la 4 cm^{-1} până la 100 cm^{-1} se va putea observa o intersectare a curbelor de relaxare în spectrele dielectrice, care sunt determinate în mare măsură de răspunsul mediu efectiv la frecvențe joase și în mare măsură de împrăștierea radiației de către neomogenitățile din material la frecvențe înalte. Datorită contribuției acestor 2 mecanisme, este necesar de a folosi ecuația 4.7 în formă generală, atunci când valoarea

parametrului α este diferită de 0 și valoarea lui β este diferită de 1; cel mai simplu caz când $\alpha = 0$ și $\beta = 1$ corespunde relaxării Debye.

Originea dispersiei pronunțate în spectre la frecvențe sub 20 – 30 cm⁻¹ (unde împrăștierea nu domină) trebuie să fie legată cu polarizabilitatea arhitecturilor aerotetrapozilor interconectați de GaN. GaN este cunoscut ca având o polarizabilitate puternică spontană și piezoelectrică. Așadar, este de așteptat, ca brațele aerotetrapozilor de GaN să fie polarizate electric atunci când acestea sunt deformatе sau materialul este stresat. O polarizare adițională poate fi generată la interfața ZnO/GaN, deși cantitatea de ZnO rezidual nu depășește 3 – 4%. Deoarece frecvența de relaxare detectată de doar câțiva GHz este destul de joasă (

Tabelul 4.3), se poate conchide că contribuția majoră provine de la dinamica complexelor relativ mari ce implică un anumit număr de microtetrapozi.

În figura 4.32 sunt prezentate adițional caracteristicile electrodinamice ale probelor studiate, care sunt utile pentru a evalua posibilitățile de utilizare a materialului în diferite aplicații: părțile reale n și imaginare k ale indicelui de refracție $n^* = n + ik$ (c), tangenta pierderilor $\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$, reflectivitatea materialului masiv $R = [(n-1)^2 + k^2] / [(n+1)^2 + k^2]$ (d) și părțile reale $R_s = \frac{4\pi}{c} \frac{n}{n^2 + k^2}$ și imaginare $X_s = \frac{4\pi}{c} \frac{k}{n^2 + k^2}$ ale impedanței de suprafață (e). Valoarea mică a reflectivității este determinată de valoarea mică a indicelui real de refracție, care este în jur de 1 datorită efectului de împrăștiere și densității mici a materialului. Proba cu densitatea mai mare este caracterizată de valori mai mari ale tuturor parametrilor mășurați, în afară de reactanța de suprafață X_s .

Eficiența aerogalnitului pentru ecranare electromagnetică poate fi studiată prin extragerea eficacității corespunzătoare de ecranare (SE), care ia în calcul două contribuții majore: ecranarea prin reflexie (SER) și ecranarea prin absorbție (SEA). În particular, SE reprezintă logaritmul \ln a raportului puterii incidente către puterea de transmisie T . Parametrii SER și SEA depind mult de puterea reflectată (R) și puterea absorbită $A = I - (T+R)$, respectiv. Puterea reflectată R cuprinde de asemenea efectul reflecțiilor multiple (reflecțiile ce au loc în interiorul materialului datorită împrăștierii undelor EM [274]), care micșorează eficacitatea de ecranare a materialului. Deoarece grosimea materialului este mai mare decât adâncimea de pătrundere la frecvențe joase considerate pentru calculul eficacității ecranării (la 0,123 THz, adâncimea de pătrundere este de aproximativ 450 μm), contribuția reflecțiilor multiple poate fi neglijată. Ecuațiile folosite pentru calculul SE sunt după cum urmează [275]:

$$SE = SER + SEA = 10 \log \frac{I}{T} \quad (4.8)$$

$$SER = 10 \log \frac{I}{I-R} \quad (4.9)$$

$$SEA = 10 \log \frac{I-R}{T} \quad (4.10)$$

Recent, proprietățile de ecranare ale aero-GaN în diapazonul benzii X au fost de asemenea demonstrate [40]: în domeniul microundelor, contribuția majoră vine de la *SER*, deoarece conductivitatea electrică a materialului este de ordinul sutelor sau chiar miilor de S/m. În diapazonul THz, este de așteptat ca principalul mecanism de ecranare să apară datorită absorbției radiației electromagnetice incidente. În figura 4.33 sunt prezentate rezultatele măsurării coeficienților de transmisie și reflexie ai probelor cu densitatea de 0,3 g/cm³ și ai probei presate în funcție de frecvență (THz) la temperatura de 300 K, în diapazonul 0,123 – 1,374 THz: transmisia scade de aproximativ 4 ordine, iar reflexia crește de aproximativ 4 ori în cazul materialului ce a fost presat.

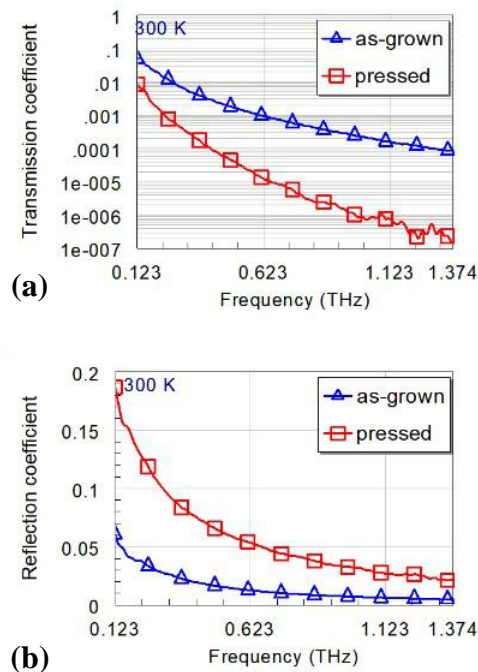


Fig. 4.33. Coeficienții mășurați de transmisie (a) și reflexie (b) în funcție de frecvență la temperatura camerei ai probelor de aero-GaN cu densitatea de 0,3 g/cm³ și ai probei presate [273].

Figura 4.34 ilustrează parametrul *SER* extras (figura 4.34a), *SEA* (figura 4.34b) și *SE* (figura 4.34c) în funcție de frecvență la $T = 300$ K în diapazonul 0,123 – 1,374 THz pentru ambele tipuri de probe utilizate în acest studiu. Se poate observa că *SER* este mult mai mic decât *SEA*, *SER* este în diapazonul 0,02 – 0,123 dB, iar *SEA* acoperă diapazonul 12,51 – 68,23 dB. Se poate astfel conchide, că eficacitatea de ecranare *SE* este datorată practic în totalitate de contribuția de

absorbție *SEA* în material. În plus, este necesar de menționat că aceasta poate fi controlată prin controlul densității materialului.

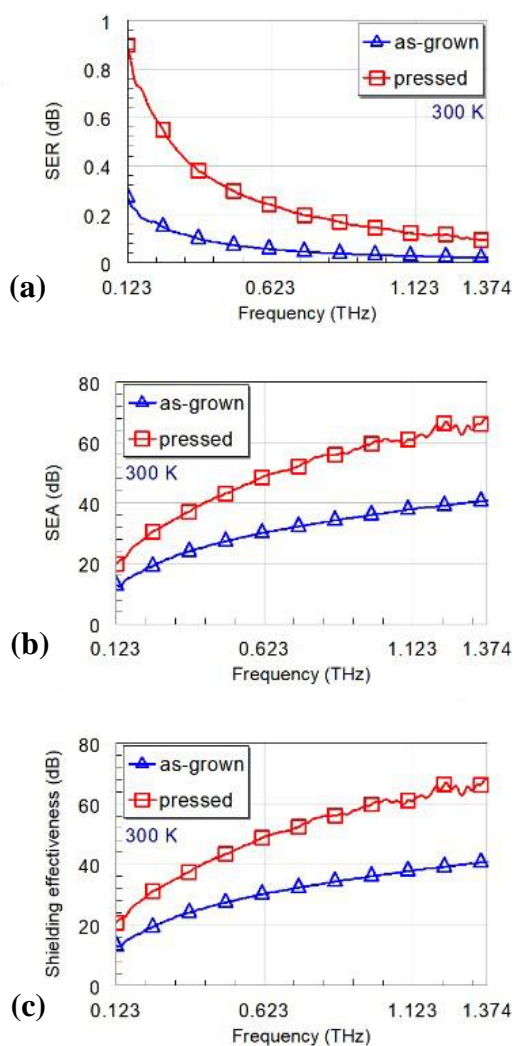


Fig. 4.34. Valorile extrase ale parametrilor (a) SER, (b) SEA, și (c) SE în funcție de frecvență la temperatura camerei a probelor de aero-GaN cu densitatea de $0,3 \text{ g/cm}^3$ și a probei presate ($0,35 \text{ g/cm}^3$) [273].

4.7 Interacțiunea nanoparticulelor de GaN cu mediul biologic în comparație cu interacțiunea nanoparticulelor de ZnO

Prezența acoperirilor endogene sau exogene ale nanomaterialelor cu suprafață activă mare poate influența interacțiunea fizico-chimică a acestora cu mediul biologic în care se află. Prin urmare, există un interes major în ceea ce privește caracterizarea foarte corectă a acoperirilor nanomaterialelor, cele mai multe studii fiind efectuate pe acoperiri cu proteine ce în rezultat formează o coroană de proteine ce sunt adsorbite pe suprafața materialelor. Serul de albumină

reprezintă cel mai abundent component de proteine în plasma sanguină și joacă un rol important în multe funcții, precum transportul diferitor liganzi endogeni sau exogeni, solubilizarea și detoxifierea de diferite toxine, precum metale grele, specii și ioni de oxigen cu caracter reactiv în plasmă. Albumina din Ser Bovin (BSA) ce este identic cu cel uman în proporții de 76% a fost demonstrat a fi un material promițător în nanomedicină datorită costului redus, biodegradabilității, nontoxicității, solubilității în apă, proprietatea de legare puternică cu liganzi, stabilității la temperatură și diapazonul larg de pH fiind pe larg utilizat în industria farmaceutică. Diferite strategii pentru conjugarea nanoparticulelor (NP) cu albumina au fost descrise anterior, precum interacțiunea covalentă sau non-covalentă prin adsorbția pasivă, interacțiunea covalentă dintre nanoparticulele modificate cu diferite molecule precum tioli sau grupări carboxil cu BSA.

Pentru studiul interacțiunii nanoparticulelor de GaN și ZnO, au fost utilizate diferite tehnici pentru confirmarea formării coroanei de proteine și stabilității acesteia, precum Dinamic Light Scattering (DLS) pentru confirmarea distribuției după mărime precum și pentru determinarea Zeta potențialului (ZP) nanoparticulelor, XPS pentru analiza chimică de suprafață, Dicroismul Circular (CD) pentru investigarea modificării structurii secundare a proteinelor, spectroscopia UV/Vis pentru determinarea concentrației de proteine adsorbite, TEM pentru vizualizarea coroanei de proteine formate.

Nanoparticulele de GaN și ZnO, utilizate în acest studiu, au fost procurate de la Sigma Aldrich. Inițial, nanoparticulele au fost investigate din punct de vedere morfologic, chimic și structural. Pentru pregătirea suspensiilor cu nanoparticule, în cazul ZnO a fost utilizată apă deionizată ultrapură (18,2 M Ω și pH = 5,9). O cantitate de 10 mg de NP au fost suspendate în 1 ml de apă urmat de un tratament cu ultrasunete (US) timp de 15 min pentru a distruge conglomeratele de NP și de a le dispersa în soluție. Pentru suspensia cu NP de GaN, 10 mg de NP au fost suspendate în 1 ml soluție de 0,5 mM citrat de sodiu (Na₃C₆H₅O₇) urmat de un tratament cu US timp de 15 minute. Soluția obținută, a fost lăsată peste noapte pentru ca particulele de dimensiuni mai mari să se sedimenteze, iar apoi 50% din soluție a fost atent extrasă pentru investigațiile ulterioare. Pentru pregătirea soluției stoc de proteine de 10 mg/ml a fost utilizat BSA în formă liofilizată cu puritatea mai mare de 96 % procurat de la Sigma Aldrich. Soluția a fost amestecată atent pentru a evita formarea spumei și apoi depozitată la 4 °C pentru următoarele experimente.

În figura 4.35 sunt ilustrate imagini SEM și TEM ale NP de ZnO și GaN. Nanoparticulele de ZnO au diferite morfologii, de la structuri sferice la cilindrice, cu diferite dimensiuni în diapazonul 15 – 150 nm. NP de GaN au forme mai neregulate și o distribuție după mărime mult

mai largă. Din imaginile TEM prezentate în figura 4.35c, d, a fost determinată distribuția după mărimea primară a NP.

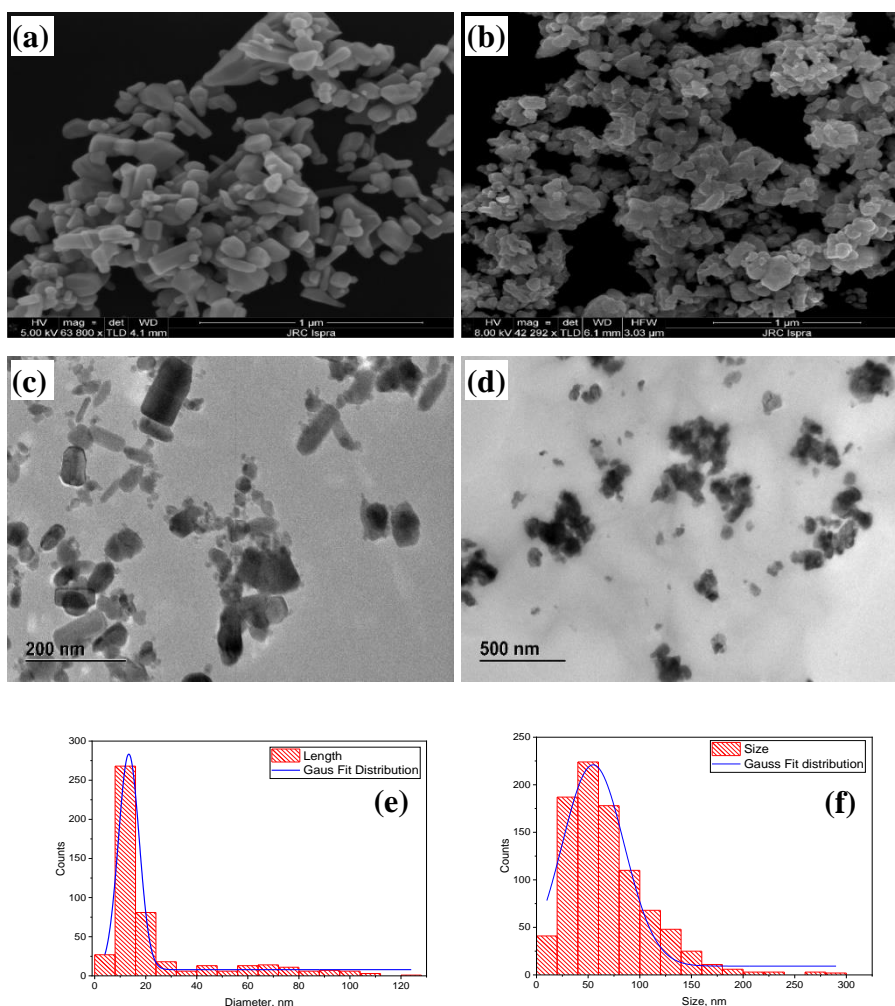


Fig. 4.35. Imaginile SEM, TEM și distribuția după mărime a nanoparticulelor de ZnO (a, c, e) și GaN (b, d, f), respectiv [276].

Un aspect important pentru stabilitatea suspensiilor de nanoparticule este pH-ul soluției și determinarea punctului izoelectric (IEP), pH-ul la care Zeta potențialul (ZP) NP este 0 mV, iar acestea se sedimentează foarte rapid neexistând o forță electrostatică de respingere dintre NP. Titrarea suspensiilor a fost efectuată utilizând 0,1 M NaOH și 0,1 M HCl, iar curbele de titrare sunt prezentate în figura 4.36. În cazul NP de ZnO, IEP a fost determinat la pH de 10,5, iar în cazul suspensiei de GaN la pH de 4,5. Având în vedere că pentru studiul interacțiunii cu proteinele și pentru a imita mediul fiziologic, pH-ul soluției a fost ales 7,2 – 7,4. În acest caz, ZP NP de ZnO a fost în jur de +26 mV, iar pentru NP de GaN în jur de -50 mV.

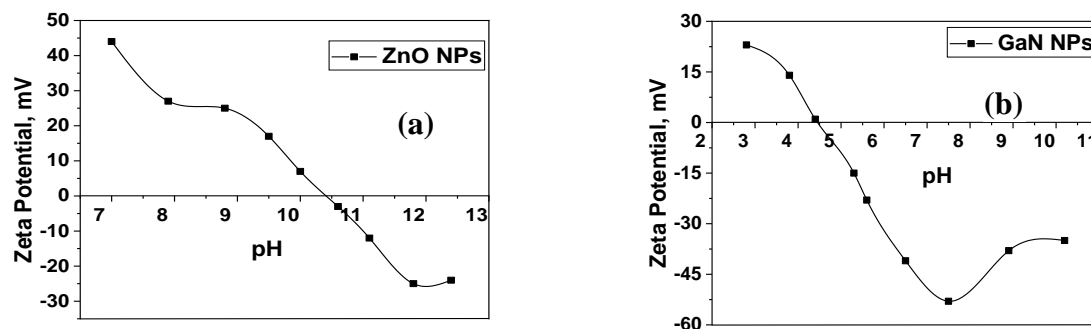


Fig. 4.36. Curbele de titrare ale suspensiilor cu NP de ZnO (a) și GaN (b) [276].

Distribuția după dimensiunea hidrodinamică a NP a fost elaborată diluând suspensia inițială până la 50-100 $\mu\text{g/ml}$ astfel ca factorul de atenuare al aparatului de măsurare Zeta Sizer Nano ZS să fie 6-8. Pentru fiecare măsurare completă a fost folosit 400 μl de suspensie în 3 măsurări consecutive, temperatura fiind menținută la 25 $^{\circ}\text{C}$. Pentru măsurarea ZP au fost utilizate cuvete de tip DTS1070.

Pentru studiul interacțiunii NP cu proteinele, au fost selectate amestecuri cu diferite raporturi după masă (NP-BSA). În urma incubării NP cu proteine la temperatura camerei timp de 1 oră, au fost determinate distribuția după mărime și ZP pentru a observa diferența în cazul coroanei de proteine precum și inducerea stabilității de către acestea. În figura 4.37 este prezentată distribuția hidrodinamică a suspensiei inițiale de NP precum și a NP incubate cu BSA.

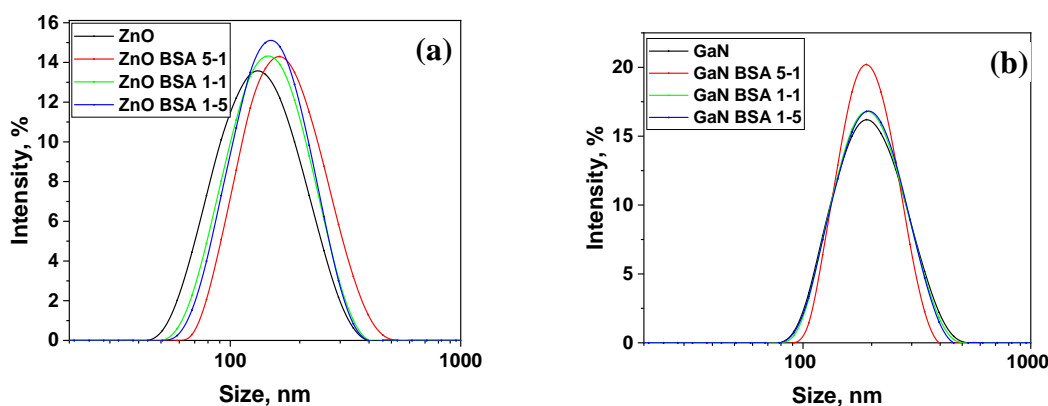


Fig. 4.37. Distribuția după dimensiunea hidrodinamică a NP de ZnO și GaN precum și după incubarea cu BSA la diferite rate [276].

Tabelul 4.4. Distribuția după mărimea hidrodinamică a NP incubate cu BSA la diferite rate [276].

	ZnO:BSA				GaN:BSA			
	Inițial	1:5	1:1	5:1	Inițial	1:5	1:1	5:1
Dimensiunea, nm	123	137	136	157	182	185	183	185
Zeta Potențialul, mV	26	17	-16	-12	-50	-23	30	-21

Deoarece adsorbția BSA a fost observată doar pe suprafața NP de ZnO, acest complex cu rate diferite de asemenea a fost investigat la TEM. După cum poate fi observat din figura 4.38, BSA oferă nanoparticulelor o stabilitate mai bună, acestea acționând ca un surfactant. Când raportul a fost ales 5:1 (NP-BSA), o agregare slabă poate fi observată, iar în cazul raportului 1:5 o separare înaltă a NP este vizibilă. Un raport mai mare de 5:1 duce la aglomerarea mai pronunțată a NP (nu este prezentat în tabelul de mai sus, nici imagini TEM), iar un raport mai mare de BSA (1:5 sau 1:10 NP-BSA) nu va induce careva schimbări în distribuția după mărime sau ZP (a se vedea

Tabelul 4.4).

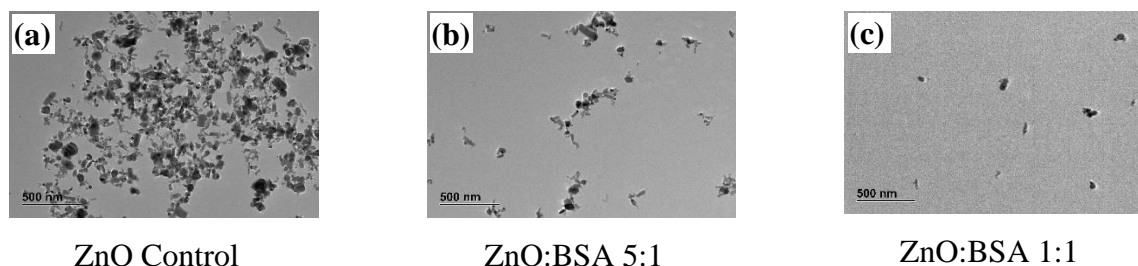


Fig. 4.38. Influența diferitor concentrații de BSA asupra stabilității suspensiei cu NP de ZnO: (a) ZnO în apă, (b) raportul 5:1 și (c) raportul 1:1.

Pentru studiul adsorbției proteinelor pe suprafața NP a fost utilizat testul Bradford. NP au fost incubate cu BSA la diferite rate timp de 1 oră. Ulterior, complexul a fost centrifugat cu forța centrifugă relativă (RCF) de 15000 g timp de 15 min cu extragerea ulterioară a 800 μ l din surnatant. Astfel, se determină cantitatea de proteine ce nu au fost adsorbite pe suprafața NP. Pentru determinarea concentrației de BSA, o curbă de calibrare a fost inițial făcută din soluții cu concentrații cunoscute de BSA. Pentru determinarea conținutului de BSA, a fost efectuată absorbția la 595 nm conform protocolului descris de producătorul preparatului Bradford utilizând un spectrofotometru de tip Thermo Scientific Evolution 350.

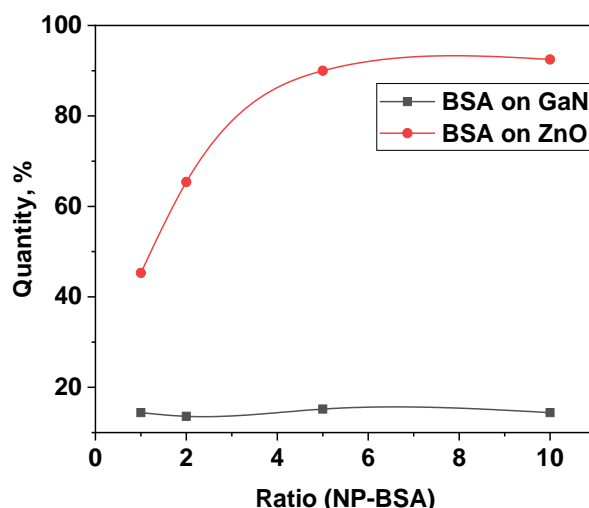


Fig. 4.39. Analiza cantitativă a adsorbției BSA pe suprafața NP de ZnO și GaN [276].

În cazul raportului ZnO-BSA 1:1, aproximativ 50% din proteine sunt adsorbite, ce indică faptul că suprafața nanoparticulelor este complet acoperită de proteine. Mărind cantitatea de NP, respectiv și o cantitate mai mică de proteine poate fi găsită în surnatant, la un raport de 6:1 și mai mare, în jur de 95% din proteine sunt adsorbite.

În cazul NP de GaN, o schimbare foarte mică a concentrației de BSA găsite libere în surnatant a fost găsită precum este ilustrat în figura 4.39, ce sugerează faptul că acestea practic sunt respinse de NP.

Pentru studiul adsorbției dinamice a BSA de către NP de ZnO, măsurările UV/Vis (Bradford Assay) au fost făcute la fiecare 12 min timp de 1h dintr-un set de probe (figura 4.40). A fost selectat raportul 5:1 pentru a permite o observare dinamică a proceselor de adsorbției/desorbție a proteinelor. Poate fi observat că în etapa inițială procesul de adsorbție este rapid, apoi acesta crește mai lent ca urmare și a dinamicii procesului de desorbție.

Prezența coroanei de proteine a fost demonstrată și prin analiza XPS (figura 4.41). Pentru acesta, 100-150 μ l de suspensie de particule au fost picurate pe o arie de 5 mm² pe un substrat de Si. Probele au fost uscate în vacuum slab într-un desicator apoi montate pe un suport de Cu și transferate în camera de lucru a XPS cu nivelul de vid de $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Analiza XPS a fost făcută cu un spectrometru Axis Ultra-DLD echipat cu o sursă de Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV) monocromatic operând la 150 W, și o sursă dublă Mg/Al ($h\nu = 1253,6$ eV). Spectrul complet a fost înregistrat în diapazonul energiei de legătură 1200 – 0 eV cu energia de trecere de 80 eV, iar în modul de scanare a nivelelor nucleelor, energia de trecere a fost 20 eV. Spectrul XPS a fost calibrat setând energia de legătură a C 1s la 285,0 eV.

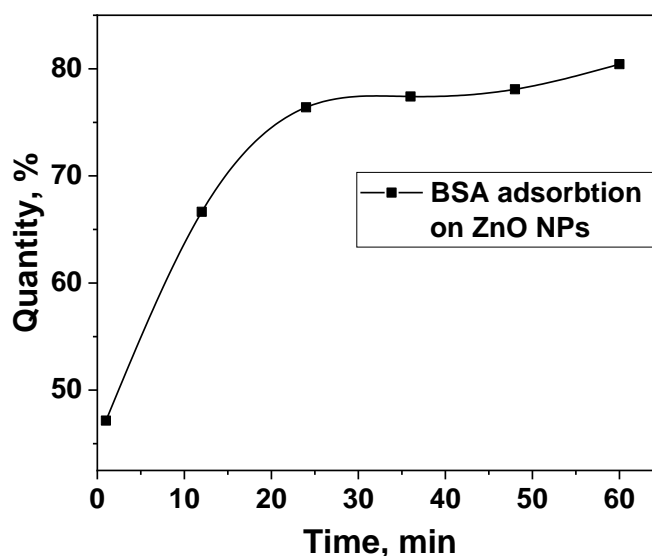


Fig. 4.40. Dinamica adsorbției BSA pe suprafața NP de ZnO [276].

Conform rezultatelor XPS, nanoparticulele de ZnO posedă o cantitate mărită de specii de oxigen ce sugerează un compus ZnO_x ($x > 1$). O cantitate de aproximativ 8 at% de C a fost de asemenea observată ca urmare a contaminării din aer a probelor. Conținutul de C crește semnificativ până la 22 at% când ZnO se află în suspensie, iar raportul Zn/O scade de la 0,67 la 0,44. Aceasta sugerează o contaminare cu hidrocarburi cu o posibilă prezență a speciilor de hidroxil și carbonil. După incubarea nanoparticulelor cu proteine, cantitatea de N a crescut până la 15 at%, iar cantitatea de Zn se reduce până la 2,53 at% (a se vedea tabelul 4.5). Mai mult decât atât, concentrațiile speciilor de carbon și oxigen cresc de asemenea, ceea ce indică prezența coroanei de proteine pe suprafața nanoparticulelor de ZnO. Grosimea stratului de proteine BSA pe suprafața ZnO a fost estimată folosind modelul propus de *Shard* ce presupune un diametru al nanoparticulelor de ZnO de 13 nm [277]. Astfel, grosimea stratului a fost determinată a fi de $4,77 \pm 0,005$ nm.

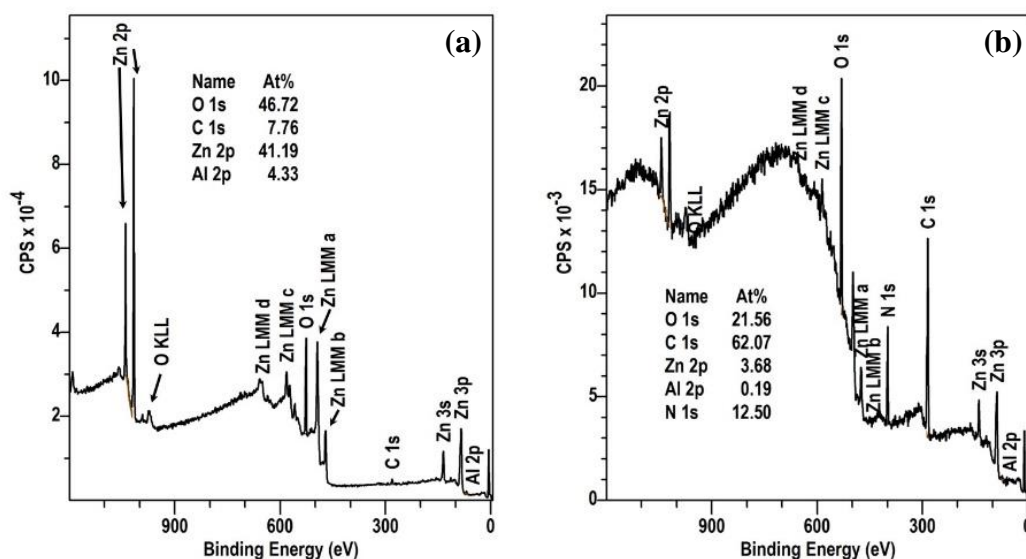


Fig. 4.41. Analiza XPS a NP de ZnO precum și a complexului ZnO-BSA [276].

Tabelul 4.5. Analiza chimică de suprafață a nanoparticulelor de ZnO și a complexului ZnO/BSA.

Proba	Compoziția chimică (at%)				
	N	Zn	C	O	Al
NP de ZnO/ Probă de control	--	41,19 (0.67)	7,76 (0.29)	46,72 (0.75)	4,33 (0.20)
ZnO/BSA	12,50 (0.59)	3,68 (0.11)	62,07 (0.81)	21,56 (1.62)	0,19
BSA	16.99	--	67.63	15.37	--

Analiza XPS cantitativă în cazul nanoparticulelor de GaN s-a dovedit a fi cu exactitate redusă din cauza suprapunerii maximelor de fotoemisie a N 1s și C 1s cu maxime Auger ale Ga. Se poate observa că în cazul utilizării sursei Al K α , maximul de fotoemisie a N 1s se suprapune cu un maxim Auger Ga LLM în regiunea 392 – 398 eV. În cazul utilizării sursei Mg K α , maximul N 1s este ușor de cuantificat fiind separat de alte maxime, însă maximul ce corespunde C 1s în acest caz se suprapune cu Ga LMM în regiunea 282 – 286 eV ce face dificilă o cuantificare în ansamblu a speciilor. În figura 4.42 sunt prezentate spectrele XPS ale NP de GaN utilizând ambele surse de excitare (figura 4.42a). Analizele spectrelor de nucleu pot ajuta doar parțial în rezolvarea acestei probleme: poziția dubletului Ga 3d (figura 4.42b) poate aparține compusului GaN(O),

indicând astfel prezența fie a GaN sau GaO_x [278]. Poziția maximului de fotoemisie a O 1s din figura 4.42c relevă două subcomponente ale maximului, ce pot fi atribuite legăturilor GaO_x la 531 eV și speciilor C-O de la 532 eV. Maximul de fotoemisie de la 285 eV aparține C 1s ce poate fi atribuit legăturilor C-C sau C-H, dar și alte două subcomponente slabe pot fi observate la 286,5 eV și 288 eV ce sunt atribuite grupărilor carboxil. Pentru obținerea mai multor informații despre material, probele au fost supuse unui proces de corodare în ioni de Ar la 2 keV timp de 5 minute. În figura 4.43 este prezentat spectrul integral, precum și de rezoluție înaltă pentru maximele Ga 3p, O 1s și N 1s după corodare cu ioni de Ar. După cum se poate observa, maximul Ga 3d arată o altă subcomponentă la energii de legătură mai mică care poate fi atribuită Ga metalic datorită corodării preferențiale a N sau O cu ionii de Ar. Pe de altă parte, maximul O 1s arată în acest caz o singură componentă la 531 eV, ce este atribuită legăturii Ga-O. Maximul ce aparține N 1s cu poziția la 397 eV este atribuit legăturii Ga-N.

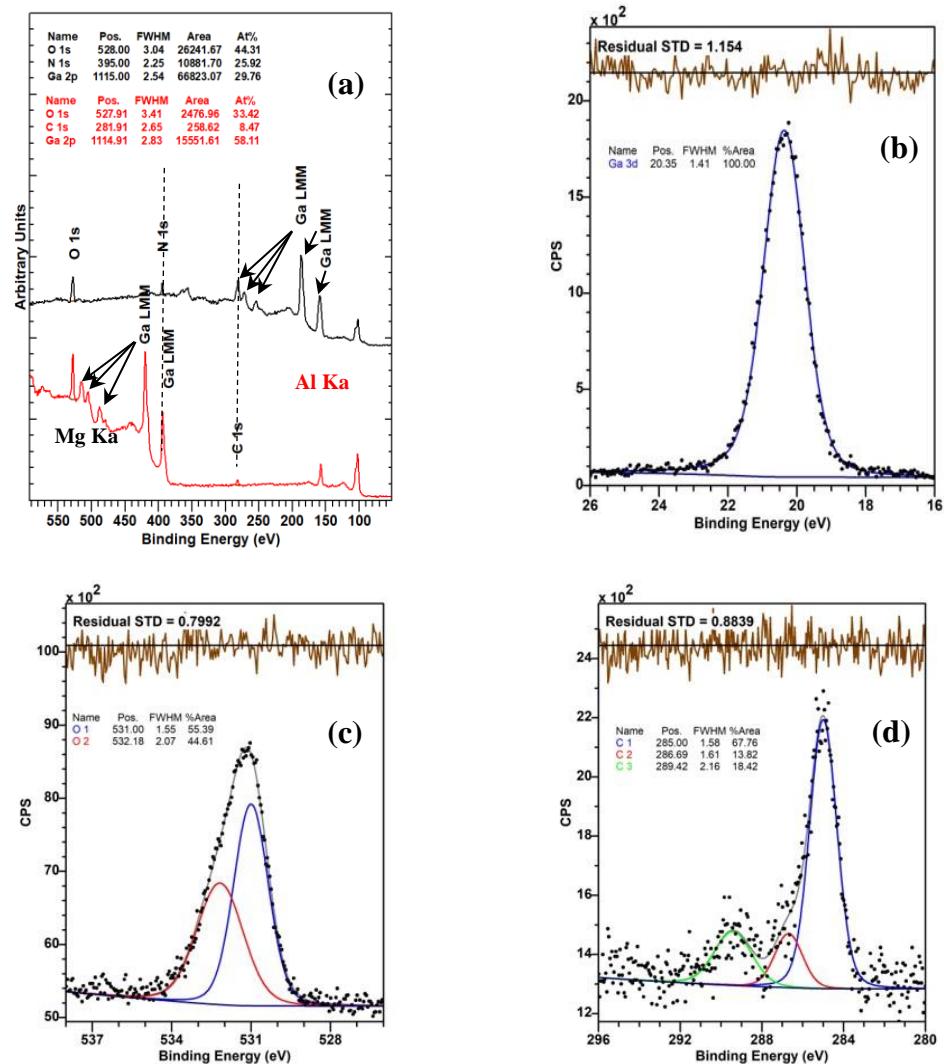


Fig. 4.42. Spectrele XPS ale NP de GaN inițiale: (a) spectrul integral, (b) Ga 3d, (c) O 1s și (d) C 1s [276].

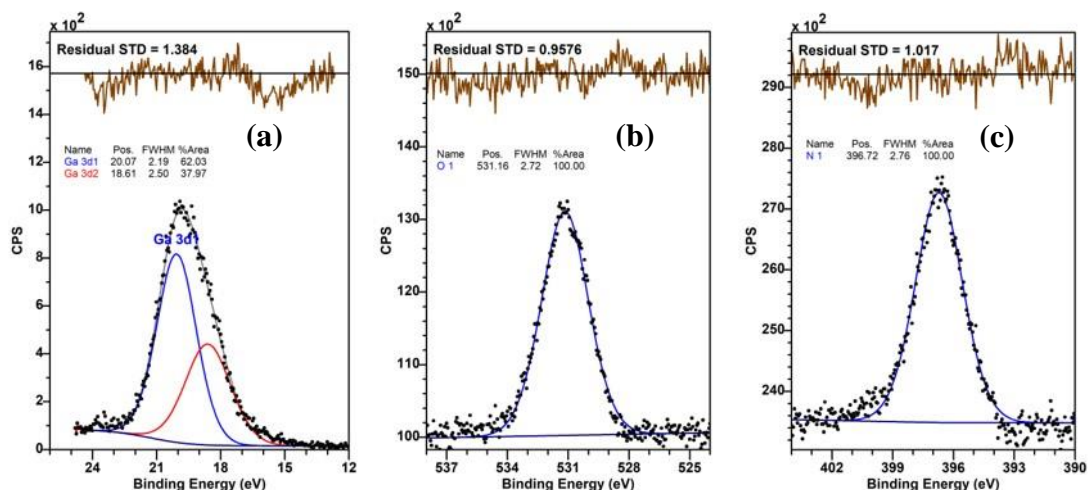


Fig. 4.43. Analiza maximelor specifice pentru Ga 3d (a), O 1s (b) și N 1s (c) după corodarea cu ioni de Ar, colectate cu sursa de Mg $k\alpha$ [276].

Pentru analiza modificării structurii secundare a proteinelor după ce acestea s-au atașat de suprafața nanoparticulelor, a fost utilizat un amestec cu raportul după masă de 2:1 cu concentrația BSA de 50 $\mu\text{g/ml}$. Suspensia de NP a fost incubată cu proteine timp de o oră la temperatura camerei urmat de o centrifugare la 15000 g timp de 15 min. Supernatantul în care este posibil de a mai găsi proteine libere a fost extras atent și înlocuit cu aceeași cantitate de apă pentru a spăla NP și a extrage alte proteine posibile rămase. Instrumentul utilizat pentru colectarea spectrelor CD a fost spectropolarimetrul Jasco J-815 CD. Probele au fost supuse măsurărilor în cuvette de quartz de 5 mm. Spectrul CD prezentat în figura 4.44 a fost colectat în diapazonul 190 – 260 nm, regiune în care pot fi detectate structurile secundare ale proteinelor precum α -helixuri, β -înfășurări, structuri neordonate. Rezultatele obținute sugerează o modificare drastică a structurii secundare după atașarea acestora de nanoparticule. Structura secundară a proteinelor are un rol biologic important, deoarece acestea pot duce la diverse reacții negative precum răspunsul imun instant. Sunt multe aspecte care pot influența schimbarea structurii secundare a proteinelor după atașarea de nanoparticule, precum dimensiunea nanoparticulelor, potențialul de suprafață, morfologia, rugozitatea sau alte aspecte. Pentru determinarea cantitativă a structurii secundare a proteinelor, a fost utilizat un model bine-cunoscut de pe platforma Dichroweb. În Tabelul 4.6 este prezentată analiza cantitativă a structurii secundare a BSA. Conținutul de structuri α -helix a scăzut de la 78 % la 10 %, iar conținutul altor structuri a crescut după cum urmează: β -înfășurări de la 9 la 34 %, β -întoarceri de la 4 la 23 %, iar structurile neordonate de la 9 la 33 %.

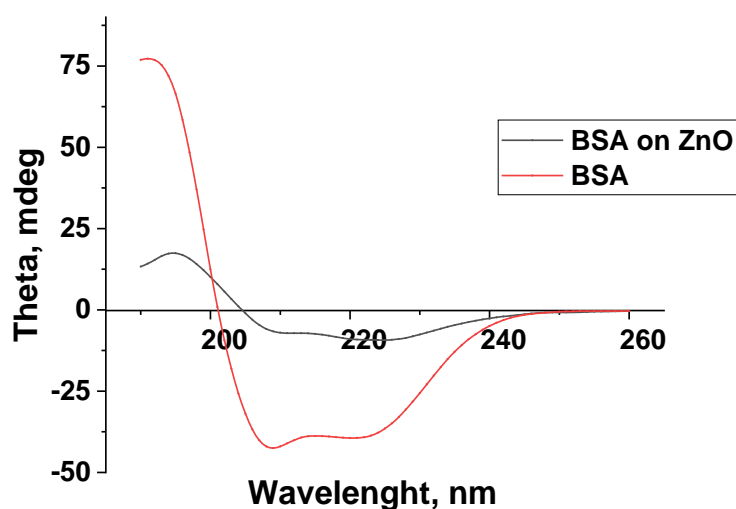


Fig. 4.44. Analiza structurii secundare a proteinelor adsorbite pe suprafața NP de ZnO și a probei de control (BSA) [276].

Tabelul 4.6. Analiza structurală a structurii secundare a proteinelor BSA adsorbite pe suprafața nanoparticulelor de ZnO.

Proba	α -helix, %	β -Strand, %	β -Turns, %	Structuri neordonate, %
BSA	78	9	4	9
ZnO:BSA	10	34	23	33

Studiul interacțiunii nanoparticulelor cu mediu de cultură celulară a fost făcut în DMEM ce conținea 10 % ser FBS (Bovine Fetal Serum). Pentru investigarea stabilității NP în DMEM precum și analizei cantitative a concentrației de proteine adsorbite pe suprafața nanoparticulelor de GaN și ZnO, a fost analizată distribuția după mărimea hidrodinamică a NP cu diferite rate a NP-BSA precum și analiza Bradford precum a fost descris anterior. În figura 4.45 sunt prezentate rezultatele DLS ale mărimii NP după ce au fost incubate în mediu de cultură, stabilitatea acestora în timp, analiza cantitativă a adsorbției BSA precum și imagini TEM, care confirmă formarea coroanei de proteine pe suprafața nanoparticulelor de ZnO și respectiv lipsa acestei coroane pe nanoparticulele de GaN.

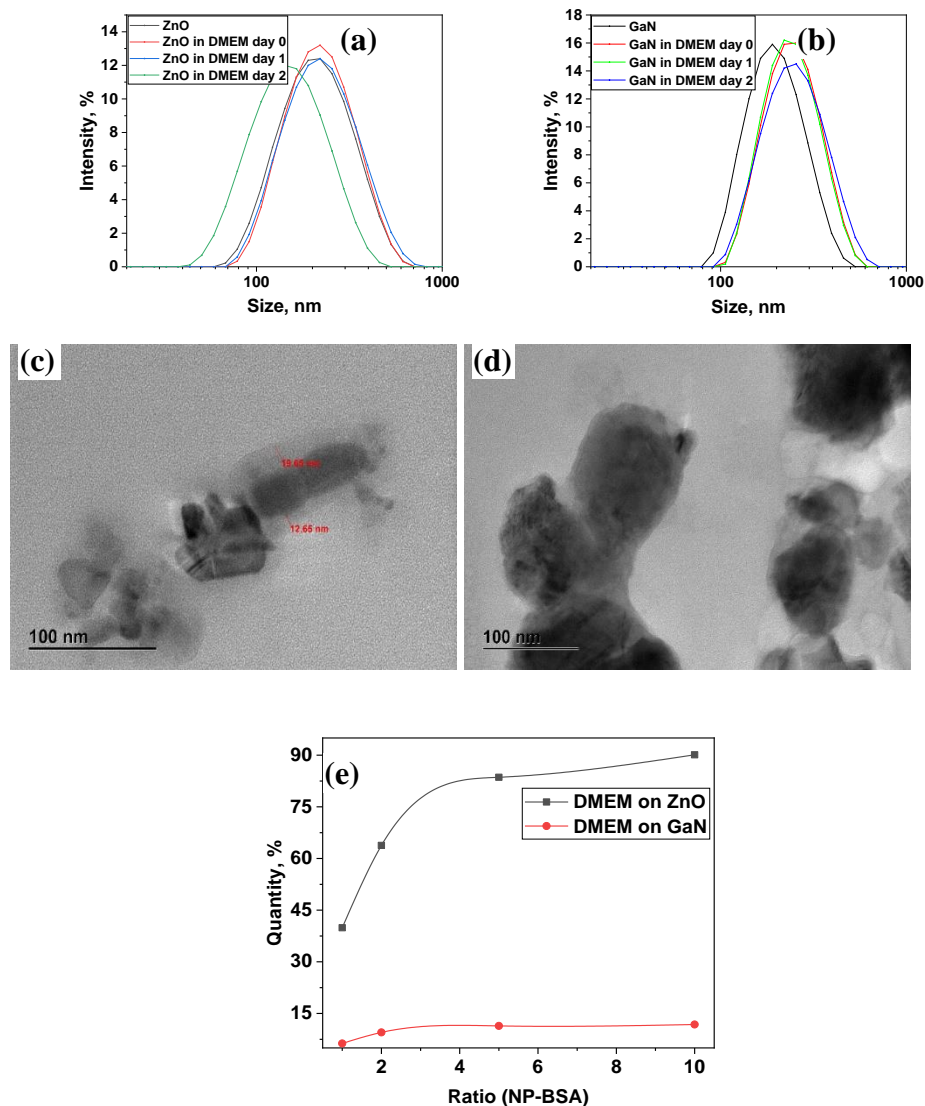


Fig. 4.45. Distribuția după mărime a NP de ZnO și GaN incubate în mediu de cultură DMEM la diferite rate (a, b), imagini TEM ce confirmă formarea coroanei de proteine (c, d) și analiza cantitativă a proteinelor adsorbite pe suprafața NP (e) [276].

După etapa de studiu a interacțiunii nanoparticulelor cu proteine și a stabilității în mediu de cultură celulară, a fost testată citotoxicitatea acestor particule pe linii de celule keratinocite HaCaT. A fost observat că la concentrații mai mari de 25 $\mu\text{g/ml}$, NP de ZnO sunt toxice pentru celule, viabilitatea celulelor scăzând după 48 ore de incubare. Această toxicitate poate fi atribuită dizolvării ZnO în soluție cu eliberarea ionilor de Zn^{2+} . În cazul NP de GaN incubate cu celule HaCaT, acestea s-au dovedit a fi toxice la concentrații mai mari de 70 $\mu\text{g/ml}$ (figura 4.46 b, c).

În scopul demonstrării eliberării ionilor de Zn^{2+} sau Ga^{3+} în mediul de cultură celulară, a fost utilizată tehnica spectroscopiei de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS). Pentru aceasta,

suspensiile cu concentrația NP de 50 $\mu\text{g/ml}$ au fost analizate la fiecare 24 h. Probele au fost centrifugate la 30000 g timp de 15 min pentru a evita extragerea unor NP, iar supernatantul a fost analizat având ca control soluții comerciale cu ioni de Zn^{2+} sau Ga^{3+} , respectiv. Se poate observa că cantitatea de ioni în ambele cazuri tinde să crească în timp (figura 4.46 a). În cazul nanoparticulelor de ZnO, cantitatea de ioni eliberați a crescut cu aproximativ 11,2% în primele 24 h, și ajunge la o valoare de saturație de 14,4% după 72 h, pe când, în cazul nanoparticulelor de GaN, cantitatea de ioni eliberați a fost de circa 1,7 %, această valoare rămânând constantă și după 72 h. Acest aspect este foarte important pentru studiul citotoxicității asupra celulelor vii. Rata de disociere a ZnO în mediul de cultură celulară poate fi atribuită interacțiunii dintre nanoparticule și aminoacizi sau proteine, creând un complex cu solubilitate mai înaltă. Ionii de Zn^{2+} se pot lega cu donorii de electroni precum cei ai grupelor fosfat sau carboxili sau grupurile amine din mediul de cultură. Ionii de Zn^{2+} sunt mai toxici, ionii de Ga^{3+} având un mecanism antibacterian diferit, în principal prin substituția ionilor de Fe^{3+} în metabolismul proteinelor.

Conform grupului *Jewett* care au investigat stabilitatea GaN în mediu de cultură [70], o cantitate foarte mică de ioni de Ga^{3+} eliberați a fost găsită comparativ cu GaN utilizat în experimentele noastre. Aceasta ar însemna că un alt aspect important pentru interacțiunea cu celulele sau mediul biologic este calitatea materialului. După cum a fost prezentat în analiza XPS, o cantitate relativ mare de ioni de oxigen și carbon pot fi găsite în compoziția chimică chiar și după un proces de corodare cu ioni de Ar^+ . Acest lucru presupune că totuși aceste specii reprezintă nu doar contaminare a materialului, ci și încorporare a acestor specii în structura cristalină a GaN.

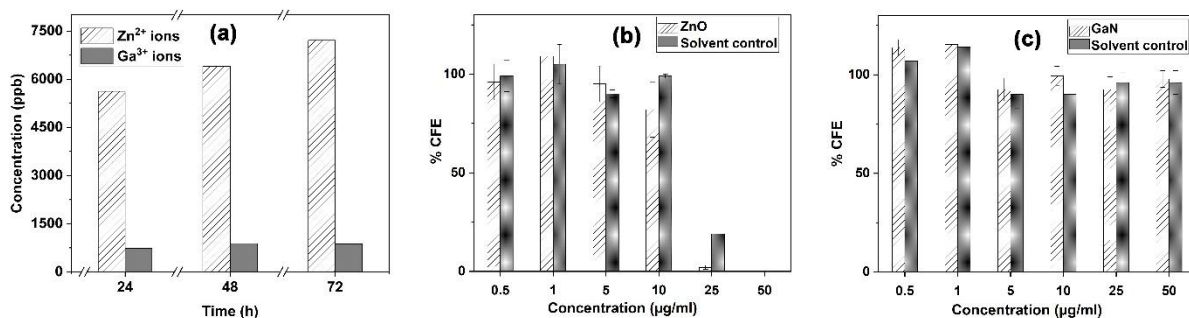


Fig. 4.46. Determinarea cantităților de ioni de Zn^{2+} și Ga^{3+} eliberați în mediul de cultură celulară DMEM (a); citotoxicitatea NP de ZnO (b) și GaN (c) asupra liniei de celule keratinocite HaCaT [276].

Concluzii la capitolul 4

1. S-a demonstrat că rețelele de membrane ultra-subțiri din GaN, pe care anterior a fost observat efectul memristiv, în configurația paralelă sunt capabile să efectueze procese simple de învățare a unor stimuli externi precum ciclurile de tensiune. Creșterea numărului de memristori în configurația paralelă duce la o micșorare a timpului de învățare a stimulului.

2. A fost demonstrat în premieră posibilitatea de elaborare a membranelor din β -Ga₂O₃, un material promițător pentru aplicații electronice la frecvențe înalte, utilizând tehnica SCL.

3. În baza aeromaterialului GaN s-a demonstrat utilizarea acestuia în calitate de senzor de presiune până la presiuni de 40 atmosfere. Sensibilitatea senzorului s-a dovedit a fi cauzată de ambele efecte, piezorezistiv și interconectării microtetrapozilor în structura internă, respectiv.

4. Aero-GaN s-a dovedit de asemenea a fi un material cu proprietăți de ecranare sporită, depășind valoarea de 40 dB în diapazonul de frecvențe 0,25 – 1,3 THz, datorită conductibilității și polarizabilității materialului.

5. Aero-materialul Ga₂O₃ s-a dovedit a fi un material cu transparență înaltă într-un diapazon larg de frecvențe, în banda X precum și în diapazonul frecvențelor THz.

6. Studiul interacțiunii nanoparticulelor de GaN și ZnO cu proteinele BSA a demonstrat că NP de ZnO tind să adsorbă albumina pe suprafața materialului, formându-se coroana de proteine, în timp ce NP de GaN dimpotrivă, resping proteinele sau au o forță foarte slabă de interacțiune cu acestea. În rezultatul analizei structurii secundare a proteinelor atașate de suprafața NP de ZnO, s-a dovedit că acestea își modifică drastic structura secundară, acest lucru putând influența negativ asupra toxicității NP.

7. Eliberarea ionilor metalici în mediul de cultură celulară a fost de asemenea investigat și a fost observată o tendință de creștere mai semnificativă a concentrației acestora în primele 24 h. Luând în considerație că concentrația de ioni metalici de Zn²⁺ și Ga³⁺ eliberați a fost comparabilă, se poate conchide că ionii de Ga³⁺ au un efect toxic mai redus decât ai celor de Zn²⁺.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

În baza rezultatelor obținute sunt propuse următoarele concluzii generale:

1. Au fost optimizate condițiile de elaborare a nanotuburilor de TiO_2 cu forma conică în interior, ale căror diametru scade treptat de la 120 nm la 50 nm, care posedă mișcare în urma iradierii cu lumină UV în soluție apoasă ce conține peroxid de hidrogen de 5%. În plus, a fost demonstrată capabilitatea acestor rețele de nanomotoare de a capta și a transporta obiecte de dimensiuni mici prin lichid, procesul fiind dirijat și instant prin aplicarea luminii UV. Mișcarea prin lichid este datorată de asemenea structurii cristaline a oxidului de titan, care poate fi ajustată în procesul de obținere prin tratamentul termic. Rețelele din nanotuburi de TiO_2 cu faza mixtă anatas/rutil posedă cea mai înaltă eficiență sau viteză de mișcare în lichid ce conține H_2O_2 precum și apă, ceea ce deschide calea spre noi aplicații practice în domeniul biomedicinii sau mediului ambiant [24].

2. Nanotuburile din TiO_2 au fost investigate pentru descompunerea fotocatalitică a compușilor organici Rhodamina B și Albastru de metilen. Nanotuburile de TiO_2 tratate termic la $500\text{ }^\circ\text{C}$ precum și cele dopate cu Ag au demonstrat o eficiență sporită de degradare a Rhodaminei B, în timp ce doparea sau funcționalizarea cu nanodoturi de Au sau Pt pe suprafața nanotuburilor s-a dovedit a avea efect negativ în procesul fotocatalitic de degradare a Rhodaminei. Pe de altă parte, nanotuburile de TiO_2 tratate la $650\text{ }^\circ\text{C}$ și $850\text{ }^\circ\text{C}$ s-au dovedit a fi efective și pentru degradarea Albastrului de metilen sub iradierea cu lumină vizibilă sau UV. Probele tratate la $850\text{ }^\circ\text{C}$, unde predomină faza rutil, posedă cea mai înaltă rată de degradare sub lumina vizibilă, în timp ce probele tratate la $650\text{ }^\circ\text{C}$, în care predomină faza anatas, posedă cea mai înaltă rată de degradare fotocatalitică sub lumina UV [19,23,190].

3. Au fost elaborate și caracterizate structuri microtubulare nanoarhitecturate de GaN/ZnO, decorate în interior cu nanofire din $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$, care au la terminație nanodoturi din aliaj AuGa. A fost demonstrat că aceste microtuburi, care pot acționa ca micromotoare, posedă reacții fotocatalitice intense în soluție apoasă, ce conține peroxid de hidrogen, la iradiere cu lumină UV. A fost stabilit că microtubul cu lungimea de $32\text{ }\mu\text{m}$ și diametru $4,6\text{ }\mu\text{m}$ posedă o viteză de mișcare în lichid de $1,4\text{ }\mu\text{m/s}$, în timp ce microtubul cu dimensiunea de $2\text{ }\mu\text{m}$ și diametrul de $0,9\text{ }\mu\text{m}$ are o viteză de mișcare în lichid de $5,5\text{ }\mu\text{m/s}$ cu capabilitatea de a fi pornit/oprit instant la aprinderea/stingerea luminii UV. Mișcarea în lichid a acestor micromotoare este datorată procesului de difuzoforeză [216].

4. A fost demonstrat că rețelele de membrane ultrasubțiri de GaN monocristalin aranjate în configurație paralelă sunt capabile de a efectua procese simple de învățare/dezvățare și

de a memoriza răspunsuri la anumiți stimuli electrici. Mecanismul procesului de învățare/adaptare este datorat ocupării progresive a stărilor de suprafață ca rezultat al migrării sarcinilor negative captate sub influența câmpului electric indus de capcane. Odată cu creșterea numărului de memristori conectați în paralel, procesul de învățare devine mai rapid. În plus, asimetria răspunsului curentului în timp la excitarea cu tensiune pozitivă sau negativă scade semnificativ odată cu creșterea numărului de membrane conectate în paralel, în timp ce timpul mediu de atingere a stării de echilibru rămâne practic același [13,15,235,237].

5. A fost elaborat și demonstrat un senzor de presiune ultra-ușor în baza aero-GaN. Sensibilitatea nelineară a acestuia variază de la $16,2 \cdot 10^{-3}$ la presiuni joase (5 atm), până la $7,4 \cdot 10^3$ la presiuni înalte (40 atm). Nivelul dat de sensibilitate și răspunsul curentului de ordinul zecilor de mA fac ca acești senzori să fie fezabili pentru utilizare în echipamentele portabile. Datorită structurii simple și robuste a senzorului, acesta este ideal pentru aplicații aerospațiale [245,265].

6. Au fost determinate și demonstrate experimental spectrele caracteristicilor electrodinamice ale aero-GaN în diapazonul THz, la frecvențele 4 – 100 cm^{-1} și temperaturile 4 – 300 K: părțile reale și imaginare ale indicelui de refracție, permitivității dielectrice și impedanței de suprafață. În baza măsurărilor coeficienților de transmisie și reflexie, a fost demonstrat că eficacitatea de ecranare a probelor de aero-GaN depășește valoarea de 40 dB în diapazonul 0.25 – 1.37 THz. Valoarea de 40 dB este necesară pentru aplicații industriale și este satisfăcătoare pentru o bandă largă de frecvențe [273].

7. A fost elaborat un material nou din nanoarhitecturi 3D poroase foarte ușoare ce constă din microtetrapozi de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ interconectați, cu grosimea pereților de dimensiuni nanometrice și cu compoziția chimică stoichiometrică. Acest material posedă reflectivitate foarte joasă și transparență înaltă într-un diapazon larg de frecvențe în domeniul spectral ce acoperă banda-X și regiunea THz, până la 3 THz [182].

8. A fost elaborat un studiu amplu al interacțiunii nanoparticulelor de GaN și Al:ZnO cu proteinele BSA. Nanoparticulele de ZnO au arătat o afinitate mai bună pentru proteine în comparație cu nanoparticulele de GaN. Ambele tipuri de NP s-au dovedit a fi stabile în timp în mediul de cultură cu o creștere nesemnificativă a dimensiunilor. Conform analizei structurii secundare a proteinelor atașate de NP, acestea au suferit schimbări drastice în urma atașării pe suprafața NP. Eliberarea ionilor de Zn^{2+} și Ga^{3+} din NP incubate în mediul de cultură pot induce citotoxicitatea asupra celulelor keratinocite, precum a fost demonstrat în studiul viabilității celulelor. În rezultatul analizei datelor experimentale s-a conchis că ionii de Ga^{3+} au un efect toxic mai redus decât ionii de Zn^{2+} .

RECOMANDĂRI

1. Posibilitatea utilizării nanotuburilor de TiO_2 și GaN în calitate de micro-nanomotoare ar deschide noi aplicații în biomedicină, de aceea se recomandă un studiu complex al utilizării acestor nanomotoare pentru transportul medicamentelor sau al celulelor.

2. Degradarea fotocatalitică a compușilor organici duce de obicei la formarea altor molecule, efectul cărora poate fi negativ asupra mediului înconjurător sau asupra sănătății oamenilor, de aceea se recomandă un studiu mai amplu al posibilității formării altor molecule.

3. Efectul memristiv pe membranele ultra-subțiri de GaN pot găsi aplicații în noi dispozitive ca perceptronuri, iar un astfel de dispozitiv urmează a fi elaborat și investigat în etapele următoare.

BIBLIOGRAFIE

1. BRANISTE, T., MONAICO, E., MARTIN, D., CARLIN, J.-F., POPA, V., URSAKI, V., V, GRANDJEAN, N., TIGINYANU, I. M. Multilayer porous structures on GaN for the fabrication of Bragg reflectors. În: *Nanotechnology VIII*, (ed. Tiginyanu, I. M.) SPIE, 2017., Ediția 10248, p. 83–89. DOI: 10.1117/12.2266280.
2. DYLEWICZ, R., PATELA, S. Z., PASZKIEWICZ, R. Applications of GaN-based materials in modern optoelectronics. În: *Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High-Energy Physics Experiments II*, (ed. Romaniuk, R. S.) SPIE, 2004., Ediția 5484, p. 328–335.
3. JACOPIN, G., RIGUTTI, L., LARGEAU, L., FORTUNA, F., FURTMAYR, F., JULIEN, F. H., EICKHOFF, M., TCHERNYCHEVA, M. Optical properties of wurtzite/zinc-blende heterostructures in GaN nanowires. În: *Journal of Applied Physics*, 2011, Vol. 110, p. 064313. DOI: 10.1063/1.3638698.
4. KANG, J.-H., LI, B., ZHAO, T., JOHAR, M. A., LIN, C.-C., FANG, Y.-H., KUO, W.-H., LIANG, K.-L., HU, S., RYU, S.-W., HAN, J. RGB Arrays for Micro-Light-Emitting Diode Applications Using Nanoporous GaN Embedded with Quantum Dots. În: *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, Vol. 12, p. 30890–30895. DOI: 10.1021/acsami.0c00839.
5. VOLCIUC, O., BRANISTE, T., SERGENTU, V., URSAKI, V., TIGINYANU, I. M., GUTOWSKI, J. Fabrication of photonic crystal circuits based on GaN ultrathin membranes by maskless lithography. În: *Nanotechnology VII*, (ed. Tiginyanu, I. M.) SPIE, 2015., Ediția 9519, p. 8–17. DOI: <https://doi.org/10.1117/12.2178525>.
6. HOFSTETTER, D., SCHAD, S. S., WU, H., SCHAFF, W. J., EASTMAN, L. F. GaN/AlN-based quantum-well infrared photodetector for 1.55 μm . În: *Applied Physics Letters*, 2003, Vol. 83, p. 572–574. DOI: 10.1063/1.1594265.
7. HOU, Y., AHMED SYED, Z., JIU, L., BAI, J., WANG, T. Porosity-enhanced solar powered hydrogen generation in GaN photoelectrodes. În: *Applied Physics Letters*, 2017, Vol. 111, p. 203901. DOI: 10.1063/1.5001938.
8. YU, F., RÜMMLER, D., HARTMANN, J., CACCAMO, L., SCHIMPKE, T., STRASSBURG, M., GAD, A. E., BAKIN, A., WEHMANN, H.-H., WITZIGMANN, B., WASISTO, H. S., WAAG, A. Vertical architecture for enhancement mode power transistors based on GaN nanowires. În: *Applied Physics Letters*, 2016, Vol. 108, p. 213503. DOI: 10.1063/1.4952715.

9. LI, H., LI, X., ZHANG, Z., YAO, C., WANG, J. Design consideration of high power GaN inverter. *În: 2016 IEEE 4th Workshop on Wide Bandgap Power Devices and Applications (WiPDA)*, 2016., p. 23–29. DOI: 10.1109/WiPDA.2016.7799904.
10. BANDIĆ, Z. Z., BRIDGER, P. M., PIQUETTE, E. C., MCGILL, T. C., VAUDO, R. P., PHANSE, V. M., REDWING, J. M. High voltage (450 V) GaN Schottky rectifiers. *În: Applied Physics Letters*, 1999, Vol. 74, p. 1266–1268. DOI: 10.1063/1.123520.
11. PALACIOS, T., MISHRA, U. K. 5.06 - GaN-Based Transistors for High-Frequency Applications. *În: Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, (eds. Bhattacharya, P., Fornari, R. & Kamimura, H.) Elsevier, 2011., p. 242–298. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-44-453153-7.00021-3>.
12. HIGASHIWAKI, M., SASAKI, K., KURAMATA, A., MASUI, T., YAMAKOSHI, S. Development of gallium oxide power devices. *În: physica status solidi (a)*, 2014, Vol. 211, p. 21–26. DOI: 10.1002/pssa.201330197.
13. DRAGOMAN, M., TIGINYANU, I., DRAGOMAN, D., BRANISTE, T., CIOBANU, V. Memristive GaN ultrathin suspended membrane array. *În: Nanotechnology*, 2016, Vol. 27, p. 295204. DOI: 10.1088/0957-4484/27/29/295204.
14. LEE, K. J., MIN, J.-W., TUREDI, B., ALSALLOUM, A. Y., MIN, J.-H., KIM, Y. J., YOO, Y. J., OH, S., CHO, N., SUBEDI, R. C., MITRA, S., YOON, S. E., KIM, J. H., PARK, K., CHUNG, T.-H., JUNG, S. H., BAEK, J. H., SONG, Y. M., ROQAN, I. S. et al. Nanoporous GaN/n-type GaN: A Cathode Structure for ITO-Free Perovskite Solar Cells. *În: ACS Energy Letters*, 2020, Vol. 5, p. 3295–3303. DOI: 10.1021/acsenerylett.0c01621.
15. CIOBANU, V. GaN-Based 2D and 3D architectures for electronic applications. *În: IFMBE Proceedings of Nanotechnologies and Biomedical Engineering Conference*, 2020., Ediția 77, p. 203–206. DOI: 10.1007/978-3-030-31866-6_41.
16. GOLDBERGER, J., HE, R., ZHANG, Y., LEE, S., YAN, H., CHOI, H.-J., YANG, P. Single-crystal gallium nitride nanotubes. *În: Nature*, 2003, Vol. 422, p. 599–602. DOI: 10.1038/nature01551.
17. REN, F., J., S., SAM, B., HWAN, B. AlGaIn/GaN High Electron Mobility Transistor Based Sensors for Bio-Applications. *În: Biosensors for Health, Environment and Biosecurity*, InTech, 2011., p. 15–69. DOI: 10.5772/16693.
18. YAN, J., ZHOU, F. TiO₂ nanotubes: Structure optimization for solar cells. *În: Journal of Materials Chemistry*, 2011, Vol. 21, p. 9406–9418. DOI: 10.1039/c1jm10274e.

19. CIOBANU, V., PLESCO, I. TiO₂ NANOTUBES FOR PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF METHYLENE BLUE. În: *Journal of Engineering Science*, 2021, Vol. XXVIII, p. 23–30.
20. HUANG, S. Y., SCHLICHTHÖRL, G., NOZIK, A. J., GRÄTZEL, M., FRANK, A. J. Charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells. În: *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, Vol. 101, p. 2576–2582. DOI: 10.1021/jp962377q.
21. GROSJEAN, R., DELACROIX, S., GOUGET, G., BEAUNIER, P., ERSEN, O., IHIWAKRIM, D., KURAKEVYCH, O., PORTEHAULT, D. Progress in TiO₂ nanotube coatings for biomedical applications: A review. În: *Journal of Materials Chemistry B*, 2018, Vol. 13, p. 1862–1886. DOI: 10.1039/x0xx00000x.
22. CIOBANU, V., ENACHI, M., POSTOLACHE, V., TIGINYANU, I. Fabrication of TiO₂ nanotubular membranes opened from both ends by electrochemical anodization technique. În: *Fizică și tehnică: procese, modele, experimente*, 2014, Vol. 2, p. 26–29. DOI: ISSN 1857-0437.
23. ENACHI, M., GUIX, M., BRANISTE, T., POSTOLACHE, V., CIOBANU, V., URSAKI, V., SCHMIDT, O. G., TIGINYANU, I. Photocatalytic properties of TiO₂ nanotubes doped with Ag, Au and Pt or covered by Ag, Au and Pt nanodots. În: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2015, Vol. 51, p. 3–8. DOI: 10.3103/S1068375515010044.
24. ENACHI, M., GUIX, M., POSTOLACHE, V., CIOBANU, V., FOMIN, V. M., SCHMIDT, O. G., TIGINYANU, I. Light-Induced Motion of Microengines Based on Microarrays of TiO₂ Nanotubes. În: *Small*, 2016, Vol. 12, p. 5497–5505. DOI: 10.1002/smll.201601680.
25. WILLIAMS, R. S. How We Found the Missing Memristor. În: *IEEE Spectrum*, 2008, p. 28–35.
26. HO, Y., HUANG, G. M., LI, P. Dynamical properties and design analysis for nonvolatile memristor memories. În: *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers*, 2011, Vol. 58, p. 724–736. DOI: 10.1109/TCSI.2010.2078710.
27. JO, S. H., LU, W. CMOS compatible nanoscale nonvolatile resistance switching memory. În: *Nano Letters*, 2008, Vol. 8, p. 392–397. DOI: 10.1021/nl073225h.
28. KIM, H., SAH, M. P., YANG, C., CHUA, L. O. Memristor-based multilevel memory. În: *2010 12th International Workshop on Cellular Nanoscale Networks and their Applications, CNNA 2010*, 2010, Vol. 1, p. 1–6. DOI: 10.1109/cnna.2010.5430320.

29. KAY, E. R., LEIGH, D. A., ZERBETTO, F. Synthetic molecular motors and mechanical machines. În: *Angewandte Chemie - International Edition*, 2007., Ediția 46, p. 72–191. DOI: 10.1002/anie.200504313.
30. RICKY K. SOONG, BACHAND, G. D., NEVES, H. P., ANATOLI C. OKHOVET, CRAIGHEAD, H. C., M~NTEMAGN, C. D. Powering an Inorganic Nanodevice with a Biomolecular Motor. În: *Science*, 2010, Vol. 290, p. 1555–1558.
31. LEONG, T. G., RANDALL, C. L., BENSON, B. R., BASSIK, N., STERN, G. M., GRACIAS, D. H. Tetherless thermobiochemically actuated microgrippers. În: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, Vol. 106, p. 703–708. DOI: 10.1073/pnas.0807698106.
32. OZIN, G. A., MANNERS, I., FOURNIER-BIDOZ, S., ARSENAULT, A. Dream nanomachines. În: *Advanced Materials*, 2005, Vol. 17, p. 3011–3018. DOI: 10.1002/adma.200501767.
33. DREYFUS, R., BAUDRY, J., ROPER, M. L., FERMIGIER, M., STONE, H. A., BIBETTE, J. Microscopic artificial swimmers. În: *Nature*, 2005, Vol. 437, p. 862–865. DOI: 10.1038/nature04090.
34. SANCHEZ, S., SOLOVEV, A. A., SCHULZE, S., SCHMIDT, O. G. Controlled manipulation of multiple cells using catalytic microbots. În: *Chemical Communications*, 2011, Vol. 47, p. 698–700. DOI: 10.1039/c0cc04126b.
35. KAGAN, D., CAMPUZANO, S., BALASUBRAMANIAN, S., KURALAY, F., FLECHSIG, G., WANG, J. Functionalized Micromachines for Selective and Rapid Isolation of Nucleic Acid Targets from Complex Samples. În: *Nano Letters*, 2011, Vol. 11, p. 2083–2087.
36. IRVINE, D. J. Drug delivery: One nanoparticle, one kill. În: *Nature Materials*, 2011, Vol. 10, p. 342–343. DOI: 10.1038/nmat3014.
37. CAMPUZANO, S., OROZCO, J., KAGAN, D., GUIX, M., GAO, W., SATTAYASAMITSATHIT, S., CLAUSSEN, J. C., MERKOÇI, A., WANG, J. Bacterial isolation by lectin-modified microengines. În: *Nano Letters*, 2012, Vol. 12, p. 396–401. DOI: 10.1021/nl203717q.
38. JORDAN, A., SCHOLZ, R., MAIER-HAUFF, K., JOHANNSEN, M., WUST, P., NADOBNY, J., SCHIRRA, H., SCHMIDT, H., DEGER, S., LOENING, S., LANKSCH, W., FELIX, R. Presentation of a new magnetic field therapy system for the treatment of

- human solid tumors with magnetic fluid hyperthermia. *În: Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, Vol. 225, p. 118–126. DOI: 10.1016/S0304-8853(00)01239-7.
39. SOLOVEV, A. A., XI, W., GRACIAS, D. H., HARAZIM, S. M., DENEKE, C., SANCHEZ, S., SCHMIDT, O. G. Self-propelled nanotools. *În: ACS Nano*, 2012, Vol. 6, p. 1751–1756. DOI: 10.1021/nn204762w.
40. DRAGOMAN, M., BRANISTE, T., IORDANESCU, S., ALDRIGO, M., RAEVSCHI, S., SHREE, S., ADELUNG, R., TIGINYANU, I. Electromagnetic interference shielding in X-band with aero-GaN. *În: Nanotechnology*, 2019, Vol. 30, p. 34LT01. DOI: 10.1088/1361-6528/ab2023.
41. PEARTON, S. J., ZOLPER, J. C., SHUL, R. J., REN, F. GaN: Processing, defects, and devices. *În: Journal of Applied Physics*, 1999, Vol. 86, p. 1–78. DOI: 10.1063/1.371145.
42. KANG, B. S., KIM, S., REN, F., JOHNSON, J. W., THERRIEN, R. J., RAJAGOPAL, P., ROBERTS, J. C., PINER, E. L., LINTHICUM, K. J., CHU, S. N. G., BAIK, K., GILA, B. P., ABERNATHY, C. R., PEARTON, S. J. Pressure-induced changes in the conductivity of AlGaIn/GaN high-electron mobility-transistor membranes. *În: Applied Physics Letters*, 2004, Vol. 85, p. 2962–2964. DOI: 10.1063/1.1800282.
43. REN, F., HONG, M., CHU, S. N. G., MARCUS, M. A., SCHURMAN, M. J., BACA, A., PEARTON, S. J., ABERNATHY, C. R. Effect of temperature on Ga₂O₃(Gd₂O₃)/GaN metal-oxide-semiconductor field-effect transistors. *În: Applied Physics Letters*, 1998, Vol. 73, p. 3893–3895. DOI: 10.1063/1.122927.
44. SIMIN, G., KOUDYMOV, A., YANG, Z. J., ADIVARAHAN, V., YANG, J., KHAN, M. A. High-power RF switching using III-Nitride metal-oxide-semiconductor heterojunction capacitors. *În: IEEE Electron Device Letters*, 2005, Vol. 26, p. 56–58. DOI: 10.1109/LED.2004.841470.
45. NAKAMURA, S., SENOH, M., NAGAHAMA, S., IWASA, N., MATUSHITA, T., MUKAI, T. InGaIn/GaN/AlGaIn-BASED LEDS and LASER DIODES. *În: MRS Internet J. Nitride Semiconductors*, 1999, Vol. 38, p. 36–54.
46. MUZIOL, G., TURSKI, H., SIEKACZ, M., WOLNY, P., SAWICKA, M., GRZANKA, S., PERLIN, P., SUSKI, T., WASILEWSKI, Z. R., GRZEGORY, I., POROWSKI, S., SKIERBISZEWSKI, C. True-blue laser diodes grown by plasma-assisted MBE on bulk GaN substrates. *În: Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, 2014, Vol. 11, p. 666–669. DOI: 10.1002/pssc.201300665.

47. NAKAMURA, S., SENOH, M., IWASA, N., NAGAHAMA, S. I. High-brightness InGaN blue, green and yellow light-emitting diodes with quantum well structures. *În: Japanese Journal of Applied Physics*, 1995, Vol. 34, p. L797–L799. DOI: 10.1143/JJAP.34.L797.
48. FRANCISCO, A. R. L. Shortest wavelength semiconductor laser diode. *În: Journal of Chemical Information and Modeling*, 2013, Vol. 53, p. 1689–1699. DOI: 10.1017/CBO9781107415324.004.
49. ZHANG, Y., SHEN, S. C., KIM, H. J., CHOI, S., RYOU, J. H., DUPUIS, R. D., NARAYAN, B. Low-noise GaN ultraviolet p-i-n photodiodes on GaN substrates. *În: Applied Physics Letters*, 2009, Vol. 94, p. 1–4. DOI: 10.1063/1.3148812.
50. MUÑOZ, E., MONROY, E., PAU, J. L., CALLE, F., OMNÈS, F., GIBART, P. III nitrides and UV detection. *În: Journal of Physics Condensed Matter*, 2001, Vol. 13, p. 7115–7137. DOI: 10.1088/0953-8984/13/32/316.
51. NAKAMURA, S. The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes. *În: Science*, 1998, Vol. 281, p. 956–961. DOI: 10.1126/science.281.5379.956.
52. WANG, X., CHANG, B., REN, L., GAO, P. Influence of the p-type doping concentration on reflection-mode GaN photocathode. *În: Applied Physics Letters*, 2011, Vol. 98, p. 2009–2012. DOI: 10.1063/1.3556656.
53. SAWICKI, M., DEVILLERS, T., GAŁĘSKI, S., SIMSERIDES, C., DOBKOWSKA, S., FAINA, B., GROIS, A., NAVARRO-QUEZADA, A., TROHIDOU, K. N., MAJEWSKI, J. A., DIETL, T., BONANNI, A. Origin of low-temperature magnetic ordering in Ga_{1-x}Mn_xN. *În: Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2012, Vol. 85, p. 1–5. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.205204.
54. GAO, X., MAN, B., ZHANG, C., LENG, J., XU, Y., WANG, Q., ZHANG, M., MENG, Y. The important role of Ga vacancies in the ferromagnetic GaN thin films. *În: Journal of Alloys and Compounds*, 2017, Vol. 699, p. 596–600. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.12.405.
55. WANG, X., YU, R., PENG, W., WU, W., LI, S., WANG, Z. L. Temperature Dependence of the Piezotronic and Piezophototronic Effects in a-axis GaN Nanobelts. *În: Advanced Materials*, 2015, Vol. 27, p. 8067–8074. DOI: 10.1002/adma.201504534.
56. WANG, X., PENG, W., YU, R., ZOU, H., DAI, Y., ZI, Y., WU, C., LI, S., WANG, Z. L. Simultaneously Enhancing Light Emission and Suppressing Efficiency Droop in GaN Microwire-Based Ultraviolet Light-Emitting Diode by the Piezo-Phototronic Effect. *În: Nano Letters*, 2017, Vol. 17, p. 3718–3724. DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b01004.

57. PENG, M., LIU, Y., YU, A., ZHANG, Y., LIU, C., LIU, J., WU, W., ZHANG, K., SHI, X., KOU, J., ZHAI, J., WANG, Z. L. Flexible self-powered gan ultraviolet photoswitch with piezo-phototronic effect enhanced On/Off ratio. *ACS Nano*, 2016, Vol. 10, p. 1572–1579. DOI: 10.1021/acsnano.5b07217.
58. MORKOÇ, H. *Nitride semiconductors and devices*. *Springer Series in MATERIALS SCIENCE*, Springer, 1999., DOI: 10.1007/978-3-642-58562-3.
59. MILLÁN, J., GODIGNON, P., PERPIÑÀ, X., PÉREZ-TOMÁS, A., REBOLLO, J. A Survey of Wide Bandgap Power Semiconductor Devices. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2014, Vol. 29, p. 2155–2163. DOI: 10.1109/TPEL.2013.2268900.
60. LIU, B. L., LACHAB, M., JIA, A., YOSHIKAWA, A., TAKAHASHI, K. MOCVD growth of device-quality GaN on sapphire using a three-step approach. *Journal of Crystal Growth*, 2002, Vol. 234, p. 637–645. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01755-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01755-9).
61. BOCKOWSKI, M., IWINSKA, M., AMILUSIK, M., FIJALKOWSKI, M., LUCZNIK, B., SOCHACKI, T. Challenges and future perspectives in HVPE-GaN growth on ammonothermal GaN seeds. *Semiconductor Science and Technology*, 2016, Vol. 31, p. 093002. DOI: 10.1088/0268-1242/31/9/093002.
62. OZGIT, C., DONMEZ, I., ALEVLI, M., BIYIKLI, N. Atomic layer deposition of GaN at low temperatures. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2012, Vol. 30, p. 01A124. DOI: 10.1116/1.3664102.
63. GRABIANSKA, K., KUCHARSKI, R., PUCHALSKI, A., SOCHACKI, T., BOCKOWSKI, M. Recent progress in basic ammonothermal GaN crystal growth. *Journal of Crystal Growth*, 2020, Vol. 547, p. 125804. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125804>.
64. ZHOU, M., LI, Z., LI, J., FAN, S., XU, Z. Growth of GaN Crystals by the Na Flux Method Under a Temperature Gradient. *Journal of Electronic Materials*, 2014, Vol. 43, p. 1219–1225. DOI: 10.1007/s11664-014-2996-6.
65. LI, C., LIU, S., LUK, T. S., FIGIEL, J. J., BRENER, I., BRUECK, S. R. J., WANG, G. T. Intrinsic polarization control in rectangular GaN nanowire lasers. *Nanoscale*, 2016, Vol. 8, p. 5682–5687. DOI: 10.1039/c5nr07504a.
66. M. NAHHAS, A. Review of GaN Nanowires Based Sensors. *American Journal of Nanomaterials*, 2020, Vol. 8, p. 32–47. DOI: 10.12691/ajn-8-1-4.

67. ABLE, A., WEGSCHEIDER, W., ENGL, K., ZWECK, J. Growth of crack-free GaN on Si(111) with graded AlGaIn buffer layers. *In: Journal of Crystal Growth*, 2005, Vol. 276, p. 415–418. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.12.003>.
68. BOSE, A., BISWAS, D., HISHIKI, S., OUCHI, S., KITAHARA, K., KAWAMURA, K., WAKEJIMA, A. A Temperature Stable Amplifier Characteristics of AlGaIn/GaN HEMTs on 3C-SiC/Si. *In: IEEE Access*, 2021, Vol. 9, p. 57046–57053. DOI: [10.1109/ACCESS.2021.3072060](https://doi.org/10.1109/ACCESS.2021.3072060).
69. CHO, Y., JEON, M. S., JANG, H., LEE, H. S., KIM, D. R. High quality GaN tetrapodal structures hetero-integrated on 3D Si surfaces. *In: Applied Surface Science*, 2021, Vol. 565, p. 150584. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150584>.
70. JEWETT, S. A., MAKOWSKI, M. S., ANDREWS, B., MANFRA, M. J., IVANISEVIC, A. Gallium nitride is biocompatible and non-toxic before and after functionalization with peptides. *In: Acta Biomaterialia*, 2012, Vol. 8, p. 728–733. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.09.038>.
71. BRANISTE, T., TIGINYANU, I., HORVATH, T., RAEVSCHI, S., CEBOTARI, S., LUX, M., HAVERICH, A., HILFIKER, A. Viability and proliferation of endothelial cells upon exposure to GaN nanoparticles. *In: Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2016, Vol. 7, p. 1330–1337.
72. DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. *In: Surface Science Reports*, 2002, Vol. 48, p. 53–229. DOI: [10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0).
73. ASGHAR, M. I., MIETTUNEN, K., HALME, J., VAHERMAA, P., TOIVOLA, M., AITOLA, K., LUND, P. Review of stability for advanced dye solar cells. *In: Energy and Environmental Science*, 2010, Vol. 3, p. 418–426. DOI: [10.1039/b922801b](https://doi.org/10.1039/b922801b).
74. ZHU, K., NEALE, N. R., MIEDANER, A., FRANK, A. J. Enhanced Charge-Collection Efficiencies and Light Scattering in Dye-Sensitized Solar Cells Using Oriented TiO₂ Nanotubes Arrays. *In: Nano Letters*, 2007, Vol. 45, p. 10623–10631.
75. QU, Y., ZHOU, W., PAN, K., TIAN, C., REN, Z., DONG, Y., FU, H. Hierarchical anatase TiO₂ porous nanopillars with high crystallinity and controlled length: An effective candidate for dye-sensitized solar-cells. *In: Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, Vol. 12, p. 9205–9212. DOI: [10.1039/b922658c](https://doi.org/10.1039/b922658c).
76. MOR, G. K., KIM, S., PAULOSE, M., VARGHESE, O. K., SHANKAR, K., BASHAM, J., GRIMES, C. A. Visible to near-infrared light harvesting in TiO₂ nanotube array-P3HT

- based heterojunction solar cells. *În: Nano Letters*, 2009, Vol. 9, p. 4250–4257. DOI: 10.1021/nl9024853.
77. KANG, T. S., SMITH, A. P., TAYLOR, B. E., DURSTOCK, M. F. Fabrication of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays and their use in dye-sensitized solar cells. *În: Nano Letters*, 2009, Vol. 9, p. 601–606. DOI: 10.1021/nl802818d.
78. YANG, G., JIANG, Z., SHI, H., XIAO, T., YAN, Z. Preparation of highly visible-light active N-doped TiO₂ photocatalyst. *În: Journal of Materials Chemistry*, 2010, Vol. 20, p. 5301–5309. DOI: 10.1039/c0jm00376j.
79. JIANG, Z., YANG, F., LUO, N., CHU, B. T. T., SUN, D., SHI, H., XIAO, T., EDWARDS, P. P. Solvothermal synthesis of N-doped TiO₂ nanotubes for visible-light-responsive photocatalysis. *În: Chemical Communications*, 2008, Vol. 1, p. 6372–6374. DOI: 10.1039/b815430a.
80. SHRESTHA, N. K., MACAK, J. M., SCHMIDT-STEIN, F., HAHN, R., MIERKE, C. T., FABRY, B., SCHMUKI, P. Magnetically guided titania nanotubes for site-selective photocatalysis and drug release. *În: Angewandte Chemie - International Edition*, 2009, Vol. 48, p. 969–972. DOI: 10.1002/anie.200804429.
81. LI, Z., ZHANG, H., ZHENG, W., WANG, W., HUANG, H., WANG, C., MACDIARMID, A. G., WEI, Y. Highly sensitive and stable humidity nanosensors based on LiCl doped TiO₂ electrospun nanofibers. *În: Journal of the American Chemical Society*, 2008, Vol. 130, p. 5036–5037. DOI: 10.1021/ja800176s.
82. FENG, X., HUANG, X., WANG, X. Thermal conductivity and secondary porosity of single anatase TiO₂ nanowire. *În: Nanotechnology*, 2012, Vol. 23, p. 185701. DOI: 10.1088/0957-4484/23/18/185701.
83. THURBER, W. R., MANTEA, J. H. Thermal Conductivity and Thermoelectric Power of Rutile (TiO₂). *În: PHYSICAL REVIEW*, 1965, Vol. 139, p. 326–358. DOI: 10.1016/B978-0-44-453153-7.00070-5.
84. NYAMUKAMBA, P. Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review. (ed. Okoh, O.) IntechOpen, 2018., p. Ch. 8. DOI: 10.5772/intechopen.75425.
85. SHANKAR, K., BANDARA, J., PAULOSE, M., WIETASCH, H., VARGHESE, O. K., MOR, G. K., LATEMPA, T. J., THELAKKAT, M., GRIMES, C. A. Highly efficient solar cells using TiO₂ nanotube arrays sensitized with a donor-antenna dye. *În: Nano Letters*, 2008, Vol. 8, p. 1654–1659. DOI: 10.1021/nl080421v.

86. SAMSUDIN, E. M., HAMID, S. B. A., JUAN, J. C., BASIRUN, W. J. Influence of triblock copolymer (pluronic F127) on enhancing the physico-chemical properties and photocatalytic response of mesoporous TiO₂. *În: Applied Surface Science*, 2015, Vol. 355, p. 959–968. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.178>.
87. ONG, W. J., TAN, L. L., CHAI, S. P., YONG, S. T., MOHAMED, A. R. Highly reactive 001 facets of TiO₂-based composites: Synthesis, formation mechanism and characterization. *În: Nanoscale*, 2014, Vol. 6, p. 1946–2008. DOI: 10.1039/c3nr04655a.
88. CHEN, X., MAO, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *În: Chemical Reviews*, 2007, Vol. 107, p. 2891–2959. DOI: 10.1021/cr0500535.
89. DOZZI, M. V., SELLI, E. Doping TiO₂ with p-block elements: Effects on photocatalytic activity. *În: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2013, Vol. 14, p. 13–28. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.09.002>.
90. DAHL, M., LIU, Y., YIN, Y. Composite titanium dioxide nanomaterials. *În: Chemical Reviews*, 2014, Vol. 114, p. 9853–9889. DOI: 10.1021/cr400634p.
91. CHUA, L. O. Memristor—The Missing Circuit Element. *În: IEEE Transactions on Circuit Theory*, 1971, Vol. 18, p. 507–519. DOI: 10.1109/TCT.1971.1083337.
92. THAKOOR, S., MOOPENN, A., DAUD, T., THAKOOR, A. P. Solid-state thin-film memistor for electronic neural networks. *În: Journal of Applied Physics*, 1990, Vol. 67, p. 3132–3135. DOI: 10.1063/1.345390.
93. KHAN, A. K., LEE, B. H. Monolayer MoS₂ metal insulator transition based memcapacitor modeling with extension to a ternary device. *În: AIP Advances*, 2016, Vol. 6, p. 95022. DOI: 10.1063/1.4963776.
94. PRODROMAKIS, T., MICHELAKIS, K., TOUMAZOU, C. Fabrication and electrical characteristics of memristors with TiO₂/TiO_{2+x} active layers. *În: ISCAS 2010 - 2010 IEEE International Symposium on Circuits and Systems: Nano-Bio Circuit Fabrics and Systems*, IEEE, 2010., p. 1520–1522. DOI: 10.1109/ISCAS.2010.5537379.
95. OBLEA, A. S., TIMILSINA, A., MOORE, D., CAMPBELL, K. A. Silver chalcogenide based memristor devices. *În: The 2010 International Joint Conference on Neural Networks (IJCNN)*, IEEE, 2010., p. 4–6. DOI: 10.1109/IJCNN.2010.5596775.
96. JO, S. H., CHANG, T., EBONG, I., BHADVIYA, B. B., MAZUMDER, P., LU, W. Nanoscale memristor device as synapse in neuromorphic systems. *În: Nano Letters*, 2010, Vol. 10, p. 1297–1301. DOI: 10.1021/nl904092h.

97. STRUKOV, D. B., SNIDER, G. S., STEWART, D. R., WILLIAMS, R. S. The missing memristor found. *În: Nature*, 2008, Vol. 453, p. 80–83. DOI: 10.1038/nature06932.
98. SNIDER, G. S. Spike-Timing dependence in memristive devices. *În: IEEE International Symposium on Nanoscale Architectures*, 2008., Ediția 522, p. 85–92.
99. YANG, J. J., PICKETT, M. D., LI, X., OHLBERG, D. A. A., STEWART, D. R., WILLIAMS, R. S. Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices. *În: Nature Nanotechnology*, 2008, Vol. 3, p. 429–433. DOI: 10.1038/nnano.2008.160.
100. PICKETT, M. D., STRUKOV, D. B., BORGHETTI, J. L., YANG, J. J., SNIDER, G. S., STEWART, D. R., WILLIAMS, R. S. Switching dynamics in titanium dioxide memristive devices. *În: Journal of Applied Physics*, 2009, Vol. 106, p. 074508. DOI: 10.1063/1.3236506.
101. BORGHETTI, J., STRUKOV, D. B., PICKETT, M. D., YANG, J. J., STEWART, D. R., WILLIAMS, R. S. Electrical transport and thermometry of electroformed titanium dioxide memristive switches. *În: Journal of Applied Physics*, 2009, Vol. 106, p. 124504. DOI: 10.1063/1.3264621.
102. MIAO, F., OHLBERG, D., STEWART, D. R., WILLIAMS, R. S., LAU, C. N. Quantum conductance oscillations in metal/molecule/metal switches at room temperature. *În: Physical Review Letters*, 2008, Vol. 101, p. 2–5. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.016802.
103. MOHAMED, M. G. A., KIM, H., CHO, T. W. Modeling of Memristive and Memcapacitive Behaviors in Metal-Oxide Junctions. *În: Scientific World Journal*, 2015, Vol. 2015, p. 1–16. DOI: 10.1155/2015/910126.
104. PINO, R. E., BOHL, J. W., MCDONALD, N., WYSOCKI, B., ROZWOOD, P., CAMPBELL, K. A., OBLEA, A., TIMILSINA, A. Compact method for modeling and simulation of memristor devices: Ion conductor chalcogenide-based memristor devices. *În: Proceedings of the 2010 IEEE/ACM International Symposium on Nanoscale Architectures, NANOARCH 2010*, IEEE, 2010., p. 1–4. DOI: 10.1109/NANOARCH.2010.5510936.
105. GERGEL-HACKETT, N., HAMADANI, B., DUNLAP, B., SUEHLE, J., MEMBER, S., RICHTER, C., MEMBER, S., HACKER, C., GUNDLACH, D., ABSTRACT, A. A Flexible Solution-Processed Memristor. *În: IEEE Electron Device Letters*, 2009, p. 1–3.
106. NIU, D., CHEN, Y., XIE, Y. Low-power Dual-element Memristor Based Memory Design Categories and Subject Descriptors. *În: 2010 ACM/IEEE International Symposium on Low-Power Electronics and Design (ISLPED)*, 2010., p. 25–30.

107. JO, S. H., KIM, K.-H., LU, W. High-Density Crossbar Arrays Based on a Si Memristive System. *În: Nano Letters*, 2009, Vol. 9, p. 870–874. DOI: 10.1021/nl8037689.
108. LEHTONEN, E., LAIHO, M. CNN using memristors for neighborhood connections. *În: 2010 12th International Workshop on Cellular Nanoscale Networks and their Applications, CNNA 2010*, IEEE, 2010., p. 1–3. DOI: 10.1109/cnna.2010.5430304.
109. LAIHO, M., LEHTONEN, E. Cellular nanoscale network cell with memristors for local implication logic and synapses. *În: Proceedings of 2010 IEEE International Symposium on Circuits and Systems*, 2010., p. 2051–2054. DOI: 10.1109/ISCAS.2010.5537188.
110. AFIFI, A., AYATOLLAHI, A., RAISSI, F. Implementation of biologically plausible spiking neural network models on the memristor crossbar-based CMOS/nano circuits. *În: ECCTD 2009 - European Conference on Circuit Theory and Design Conference Program*, 2009., p. 563–566. DOI: 10.1109/ECCTD.2009.5275035.
111. RAJA, T., MOURAD, S. Digital logic implementation in memristor-based crossbars a tutorial. *În: Proceedings - 5th IEEE International Symposium on Electronic Design, Test and Applications, DELTA 2010*, 2010, p. 303–309. DOI: 10.1109/DELTA.2010.70.
112. HA, S. D., RAMANATHAN, S. Adaptive oxide electronics: A review. *În: Journal of Applied Physics*, 2011, Vol. 110, p. 071101. DOI: 10.1063/1.3640806.
113. KUZUM, D., JEYASINGH, R. G. D., LEE, B., WONG, H. P. Nanoelectronic Programmable Synapses Based on Phase Change materials for brain-inspired computing. *În: Nano Letters*, 2011, Vol. 12, p. 2179–2186.
114. OHNO, T., HASEGAWA, T., TSURUOKA, T., TERABE, K., GIMZEWSKI, J. K., AONO, M. Short-term plasticity and long-term potentiation mimicked in single inorganic synapses. *În: Nature Materials*, 2011, Vol. 10, p. 591–595. DOI: 10.1038/nmat3054.
115. MORRIS, R. G. M. D.O. Hebb: The Organization of Behavior, Wiley: New York; 1949. *În: Brain Research Bulletin*, 1999, Vol. 50, p. 437. DOI: 10.1016/S0361-9230(99)00182-3.
116. STRUKOV, D. B. Smart connections. *În: Nature*, 2011, Vol. 476, p. 403–405. DOI: 10.1038/476403a.
117. SOLOVEV, A. A., SANCHEZ, S., PUMERA, M., MEI, Y. F., SCHMIDT, O. C. Magnetic control of tubular catalytic microbots for the transport, assembly, and delivery of micro-objects. *În: Advanced Functional Materials*, 2010, Vol. 20, p. 2430–2435. DOI: 10.1002/adfm.200902376.
118. PUMERA, M. Electrochemically powered self-propelled electrophoretic nanosubmarines. *În: Nanoscale*, 2010, Vol. 2, p. 1643–1649. DOI: 10.1039/c0nr00287a.

119. BARABAN, L., MAKAROV, D., STREUBEL, R., MÖNCH, I., GRIMM, D., SANCHEZ, S., SCHMIDT, O. G. Catalytic Janus motors on microfluidic chip: Deterministic motion for targeted cargo delivery. *ACS Nano*, 2012, Vol. 6, p. 3383–3389. DOI: 10.1021/nn300413p.
120. BURDICK, J., LAOCHAROENSUK, R., WHEAT, P. M., POSNER, J. D., WANG, J. Synthetic nanomotors in microchannel networks: Directional microchip motion and controlled manipulation of cargo. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, Vol. 130, p. 8164–8165. DOI: 10.1021/ja803529u.
121. VALADARES, L. F., TAO, Y. G., ZACHARIA, N. S., KITAEV, V., GALEMBECK, F., KAPRAL, R., OZIN, G. A. Catalytic nanomotors: Self-propelled sphere dimers. *Small*, 2010, Vol. 6, p. 565–572. DOI: 10.1002/sml.200901976.
122. HOWSE, J. R., JONES, R. A. L., RYAN, A. J., GOUGH, T., VAFABAKHSH, R., GOLESTANIAN, R. Self-Motile Colloidal Particles: From Directed Propulsion to Random Walk. *Physical Review Letters*, 2007, Vol. 99, p. 8–11. DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.048102.
123. KLINE, T. R., PAXTON, W. F., MALLOUK, T. E., SEN, A. Catalytic nanomotors: Remote-controlled autonomous movement of striped metallic nanorods. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2005, Vol. 44, p. 744–746. DOI: 10.1002/anie.200461890.
124. MEI, Y., HUANG, G., SOLOVEV, A. A., UREÑA, E. B., MÖNCH, I., DING, F., REINDL, T., FU, R. K. Y., CHU, P. K., SCHMIDT, O. G. Versatile approach for integrative and functionalized tubes by strain engineering of nanomembranes on polymers. *Advanced Materials*, 2008, Vol. 20, p. 4085–4090. DOI: 10.1002/adma.200801589.
125. SANCHEZ, S., ANANTH, A. N., FOMIN, V. M., VIEHRIG, M., SCHMIDT, O. G. Superfast motion of catalytic microjet engines at physiological temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, Vol. 133, p. 14860–14863. DOI: 10.1021/ja205012j.
126. MEI, Y., SOLOVEV, A. A., SANCHEZ, S., SCHMIDT, O. G. Rolled-up nanotech on polymers: From basic perception to self-propelled catalytic microengines. *Chemical Society Reviews*, 2011, Vol. 40, p. 2109–2119. DOI: 10.1039/c0cs00078g.
127. HUANG, G., WANG, J., MEI, Y. Material considerations and locomotive capability in catalytic tubular microengines. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, Vol. 22, p. 6519–6525. DOI: 10.1039/c2jm16813h.
128. LOGET, G., KUHN, A. Electric field-induced chemical locomotion of conducting objects. *Nature Communications*, 2011, Vol. 2, p. 535. DOI: 10.1038/ncomms1550.

129. BARABAN, L., TASINKEVYCH, M., POPESCU, M. N., SANCHEZ, S., DIETRICH, S., SCHMIDT, O. G. Transport of cargo by catalytic Janus micro-motors. *În: Soft Matter*, 2012, Vol. 8, p. 48–52. DOI: 10.1039/c1sm06512b.
130. LIM, J., LANNI, C., EVARTS, E. R., LANNI, F., TILTON, R. D., MAJETICH, S. A. Magnetophoresis of nanoparticles. *În: ACS Nano*, 2011, Vol. 5, p. 217–226. DOI: 10.1021/nn102383s.
131. BARABAN, L., STREUBEL, R., MAKAROV, D., HAN, L., KARNAUSHENKO, D., SCHMIDT, O. G., CUNIBERTI, G. Fuel-free locomotion of janus motors: Magnetically induced thermophoresis. *În: ACS Nano*, 2013, Vol. 7, p. 1360–1367. DOI: 10.1021/nn305726m.
132. ISMAGILOV, R. F., SCHWARTZ, A., BOWDEN, N., WHITESIDES, G. M. Autonomous Movement and Self-Assembly. *În: Angewandte Chemie*, 2002, Vol. 114, p. 674–676. DOI: 10.1002/1521-3757(20020215)114:4<674::aid-ange674>3.0.co;2-z.
133. PAXTON, W. F., KISTLER, K. C., OLMEDA, C. C., SEN, A., ST. ANGELO, S. K., CAO, Y., MALLOUK, T. E., LAMMERT, P. E., CRESPI, V. H. Catalytic nanomotors: Autonomous movement of striped nanorods. *În: Journal of the American Chemical Society*, 2004, Vol. 126, p. 13424–13431. DOI: 10.1021/ja047697z.
134. PAXTON, W. F., SEN, A., MALLOUK, T. E. Motility of catalytic nanoparticles through self-generated forces. *În: Chemistry - A European Journal*, 2005, Vol. 11, p. 6462–6470. DOI: 10.1002/chem.200500167.
135. WANG, Y., HERNANDEZ, R. M., BARTLETT, D. J., BINGHAM, J. M., KLINE, T. R., SEN, A., MALLOUK, T. E. Bipolar electrochemical mechanism for the propulsion of catalytic nanomotors in hydrogen peroxide solutions. *În: Langmuir*, 2006, Vol. 22, p. 10451–10456. DOI: 10.1021/la0615950.
136. KE, H., YE, S., CARROLL, R. L., SHOWALTER, K. Motion analysis of self-propelled Ptsilica particles in hydrogen peroxide solutions. *În: Journal of Physical Chemistry A*, 2010, Vol. 114, p. 5462–5467. DOI: 10.1021/jp101193u.
137. PURCELL, E. M. Life at low Reynolds number. *În: American Journal of Physics*, 1977, Vol. 45, p. 3–11. DOI: 10.1119/1.10903.
138. FOURNIER-BIDOZ, S., ARSENAULT, A. C., MANNERS, I., OZIN, G. A. Synthetic self-propelled nanorotors. *În: Chemical Communications*, 2005, p. 441–443. DOI: 10.1039/b414896g.

139. QIN, L., BANHOLZER, M. J., XU, X., HUANG, L., MIRKIN, C. A. Rational design and synthesis of catalytically driven nanorotors. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, Vol. 129, p. 14870–14871. DOI: 10.1021/ja0772391.
140. YUPING, H., JINSONG, W., YIPING, Z. Designing catalytic nanomotors by dynamic shadowing growth. *Nano Letters*, 2007, Vol. 7, p. 1369–1375. DOI: 10.1021/nl070461j.
141. SOLOVEV, A. A., MEI, Y., UREÑA, E. B., HUANG, G., SCHMIDT, O. G. Catalytic microtubular jet engines self-propelled by accumulated gas bubbles. *Small*, 2009, Vol. 5, p. 1688–1692. DOI: 10.1002/smll.200900021.
142. GAO, W., PEI, A., WANG, J. Water-Driven Micromotors. *ACS Nano*, 2012, Vol. 6, p. 8432–8438.
143. DEY, K. K., SENAPATI, K. K., PHUKAN, P., BASU, S., CHATTOPADHYAY, A. Stable magnetic chemical locomotive with Pd nanoparticle incorporated ferromagnetic oxide. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, Vol. 115, p. 12708–12715. DOI: 10.1021/jp111890d.
144. DEY, K. K., BHANDARI, S., BANDYOPADHYAY, D., BASU, S., CHATTOPADHYAY, A. The pH taxis of an intelligent catalytic microbot. *Small*, 2013, Vol. 9, p. 1916–1920. DOI: 10.1002/smll.201202312.
145. GAO, W., UYGUN, A., WANG, J. Hydrogen-bubble-propelled zinc-based microrockets in strongly acidic media. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, Vol. 134, p. 897–900. DOI: 10.1021/ja210874s.
146. GAO, W., SATTAYASAMITSATHIT, S., OROZCO, J., WANG, J. Highly efficient catalytic microengines: Template electrosynthesis of polyaniline/platinum microtubes. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, Vol. 133, p. 11862–11864. DOI: 10.1021/ja203773g.
147. GAO, W., D'AGOSTINO, M., GARCIA-GRADILLA, V., OROZCO, J., WANG, J. Multi-fuel driven janus micromotors. *Small*, 2013, Vol. 9, p. 467–471. DOI: 10.1002/smll.201201864.
148. MOU, F., LI, Y., CHEN, C., LI, W., YIN, Y., MA, H., GUAN, J. Single-component TiO₂ tubular microengines with motion controlled by light-induced bubbles. *Small*, 2015, Vol. 11, p. 2564–2570. DOI: 10.1002/smll.201403372.
149. ESPLANDIU, M. J., AFSHAR FARNIYA, A., BACHTOLD, A. Silicon-Based Chemical Motors: An Efficient Pump for Triggering and Guiding Fluid Motion Using Visible Light. *ACS Nano*, 2015, Vol. 9, p. 11234–11240. DOI: 10.1021/acsnano.5b04830.

150. DONG, R., ZHANG, Q., GAO, W., PEI, A., REN, B. Highly efficient light-driven TiO₂-Au Janus Micromotors. *ACS Nano*, 2016, Vol. 10, p. 839–844. DOI: 10.1021/acsnano.5b05940.
151. XUAN, M., WU, Z., SHAO, J., DAI, L., SI, T., HE, Q. Near Infrared Light-Powered Janus Mesoporous Silica Nanoparticle Motors. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, Vol. 138, p. 6492–6497. DOI: 10.1021/jacs.6b00902.
152. PALACCI, J., SACANNA, S., STEINBERG, A. P., PINE, D. J., CHAIKIN, P. M. Living crystals of light-activated colloidal surfers. *Science*, 2013, Vol. 339, p. 936–940. DOI: 10.1126/science.1230020.
153. DAI, B., WANG, J., XIONG, Z., ZHAN, X., DAI, W., LI, C. C., FENG, S. P., TANG, J. Programmable artificial phototactic microswimmer. *Nature Nanotechnology*, 2016, Vol. 11, p. 1087–1092. DOI: 10.1038/nnano.2016.187.
154. CHEN, C., MOU, F., XU, L., WANG, S., GUAN, J., FENG, Z., WANG, Q., KONG, L., LI, W., WANG, J., ZHANG, Q. Light-Steered Isotropic Semiconductor Micromotors. *Advanced Materials*, 2017, Vol. 29, p. 1603374. DOI: 10.1002/adma.201603374.
155. ZHOU, D., LI, Y. C., XU, P., MCCOOL, N. S., LI, L., WANG, W., MALLOUK, T. E. Visible-light controlled catalytic Cu₂O-Au micromotors. *Nanoscale*, 2017, Vol. 9, p. 75–78. DOI: 10.1039/c6nr08088j.
156. JUNG, S. M., JUNG, H. Y., DRESSELHAUS, M. S., JUNG, Y. J., KONG, J. A facile route for 3D aerogels from nanostructured 1D and 2D materials. *Scientific Reports*, 2012, Vol. 2, p. 1–6. DOI: 10.1038/srep00849.
157. MONER-GIRONA, M., ROIG, A., MOLINS, E., LLIBRE, J. Sol-gel route to direct formation of silica aerogel microparticles using supercritical solvents. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2003, Vol. 26, p. 645–649. DOI: 10.1023/A:1020748727348.
158. JONES, S. M. Aerogel: Space exploration applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2006, Vol. 40, p. 351–357. DOI: 10.1007/s10971-006-7762-7.
159. NAGAHARA, H., SUGINOUCHI, T., HASHIMOTO, M. Acoustic properties of nanofoam and its applied air-borne ultrasonic transducers. *Proceedings - IEEE Ultrasonics Symposium*, 2006, Vol. 1, p. 1541–1544. DOI: 10.1109/ULTSYM.2006.391.
160. SMIRNOVA, I., SUTTIRUENGWONG, S., ARLT, W. Feasibility study of hydrophilic and hydrophobic silica aerogels as drug delivery systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, Vol. 350, p. 54–60. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2004.06.031.

161. TOLEDO-FERNÁNDEZ, J. A., MENDOZA-SERNA, R., MORALES, V., DE LA ROSA-FOX, N., PIÑERO, M., SANTOS, A., ESQUIVIAS, L. Bioactivity of wollastonite/aerogels composites obtained from a TEOS-MTES matrix. *În: Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2008, Vol. 19, p. 2207–2213. DOI: 10.1007/s10856-007-3312-2.
162. BAUMANN, T. F., GASH, A. E., CHINN, S. C., SAWVEL, A. M., MAXWELL, R. S., SATCHER, J. H. Synthesis of high-surface-area alumina aerogels without the use of alkoxide precursors. *În: Chemistry of Materials*, 2005, Vol. 17, p. 395–401. DOI: 10.1021/cm048800m.
163. MOHANAN, J. L., ARACHCHIGE, I. U., BROCK, S. L. Porous semiconductor chalcogenide aerogels. *În: Science (New York, N.Y.)*, 2005, Vol. 307, p. 397–400. DOI: 10.1126/science.1106525.
164. XU, Y., SHENG, K., LI, C., SHI, G. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process. *În: ACS Nano*, 2010, Vol. 4, p. 4324–4330. DOI: 10.1021/nm101187z.
165. CHEN, W., YAN, L. In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures. *În: Nanoscale*, 2011, Vol. 3, p. 3132–3137. DOI: 10.1039/c1nr10355e.
166. SCHÜTT, F., ZAPF, M., SIGNETTI, S., STROBEL, J., KRÜGER, H., RÖDER, R., CARSTENSEN, J., WOLFF, N., MARX, J., CAREY, T., SCHWEICHEL, M., TERASA, M. I., SIEBERT, L., HONG, H. K., KAPS, S., FIEDLER, B., MISHRA, Y. K., LEE, Z., PUGNO, N. M. et al. Conversionless efficient and broadband laser light diffusers for high brightness illumination applications. *În: Nature Communications*, 2020, Vol. 11, p. 1437. DOI: 10.1038/s41467-020-14875-z.
167. TIGINYANU, I., LANGA, S., FOELL, H., URSACHI, V. *Porous III-V Semiconductors*. 2003.,.
168. PLAKHOTNYUK, M. M., GAUDIG, M., DAVIDSEN, R. S., LINDHARD, J. M., HIRSCH, J., LAUSCH, D., SCHMIDT, M. S., STAMATE, E., HANSEN, O. Low surface damage dry etched black silicon. *În: Journal of Applied Physics*, 2017, Vol. 122, p. 143101. DOI: 10.1063/1.4993425.
169. MARUSKA, H. P., TIETJEN, J. J. THE PREPARATION AND PROPERTIES OF VAPOR-DEPOSITED SINGLE CRYSTALLINE GaN. *În: Applied Physics Letters*, 1969, Vol. 15, p. 327–329. DOI: 10.1063/1.1652845.

170. DETCHPROHM, T., HIRAMATSU, K., AMANO, H., AKASAKI, I. Hydride vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using a ZnO buffer layer. *În: Applied Physics Letters*, 1992, Vol. 61, p. 2688–2690. DOI: 10.1063/1.108110.
171. Cresterea HVPE. [citât 21/05/2021]. Disponibil: www.str-soft.co.jp.
172. MISHRA, Y. K., KAPS, S., SCHUCHARDT, A., PAULOWICZ, I., JIN, X., GEDAMU, D., FREITAG, S., CLAUS, M., WILLE, S., KOVALEV, A., GORB, S. N., ADELUNG, R. Fabrication of macroscopically flexible and highly porous 3D semiconductor networks from interpenetrating nanostructures by a simple flame transport approach. *În: Particle and Particle Systems Characterization*, 2013, Vol. 30, p. 775–783. DOI: 10.1002/ppsc.201300197.
173. PLESCO, I., CIOBANU, V., BRANISTE, T., URSAKI, V., RASCH, F., SARUA, A., RAEVSCHI, S., ADELUNG, R., DUTTA, J., TIGINYANU, I. Highly porous and ultra-lightweight aero-ga2o3: Enhancement of photocatalytic activity by noble metals. *În: Materials*, 2021, Vol. 14, DOI: 10.3390/ma14081985.
174. TIGINYANU, I. M., POPA, V., STEVENS-KALCEFF, M. A., GERTHSEN, D., BRENNER, P., PAVLIDIS, D. Design and maskless fabrication of ultrathin suspended membranes of GaN. *În: physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 2012, Vol. 6, p. 148–150. DOI: 10.1002/pssr.201206020.
175. HELMUT, K., REIMER, L. *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*. *În: Springer Series in Optical Sciences*, Springer, 2008., vol. 5th Ed. DOI: 10.1007/978-0-387-40093-8.
176. INKSON, B. J. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization. *În: Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, (ed. Gerhard Hübschen, Iris Altpeter, Ralf Tschuncky, H.-G. H.) Woodhead Publishing, 2016., p. 17–43. DOI: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X.
177. Bragg’s Law. [citât 08/08/2021]. Disponibil: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu>.
178. Raman Spectroscopy. [citât 10/08/2021]. Disponibil: <https://duffy.princeton.edu>.
179. Cathodoluminescence. [citât 11/08/2021]. Disponibil: www.nanoscience.com.
180. XPS / ESCA. [citât 10/08/2021]. Disponibil: www.phl.com.
181. Spectroscopia UV/Vis. [citât 15/08/2021]. Disponibil: www.pharmaceuticalsky.com.
182. BRANISTE, T., DRAGOMAN, M., ZHUKOV, S., ALDRIGO, M., CIOBANU, V., IORDANESCU, S., ALYABYEVA, L., FUMAGALLI, F., CECCONE, G., RAEVSCHI,

- S., SCHÜTT, F., ADELUNG, R., COLPO, P., GORSHUNOV, B., TIGINYANU, I. Aero-Ga₂O₃ nanomaterial electromagnetically transparent from microwaves to terahertz for internet of things applications. În: *Nanomaterials*, 2020, Vol. 10, p. 1–10. DOI: 10.3390/nano10061047.
183. BORN, M., WOLF, E. FOUNDATIONS OF GEOMETRICAL OPTICS. În: *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*, Pergamon Pr, 1980., Ediția 6, p. 109–132. DOI: 10.1063/1.1325200.
184. DONG, J., KIM, B., LOCQUET, A., MCKEON, P., DECLERCQ, N., CITRIN, D. S. Nondestructive evaluation of forced delamination in glass fiber-reinforced composites by terahertz and ultrasonic waves. În: *Composites Part B: Engineering*, 2015, Vol. 79, p. 667–675. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.05.028>.
185. PAULOSE, M., VARGHESE, O. K., MOR, G. K., GRIMES, C. A., ONG, K. G. Unprecedented ultra-high hydrogen gas sensitivity in undoped titania nanotubes. În: *Nanotechnology*, 2006, Vol. 17, p. 398–402. DOI: 10.1088/0957-4484/17/2/009.
186. ENACHI, M., TIGINYANU, I., SPRINCEAN, V., URSAKI, V. Self-organized nucleation layer for the formation of ordered arrays of double-walled tio₂ nanotubes with temperature controlled inner diameter. În: *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, 2010, Vol. 4, p. 100–102. DOI: 10.1002/pssr.201004069.
187. ZHANG, Q., LI, C. High Temperature Stable Anatase Phase Titanium Dioxide Films Synthesized by Mist Chemical Vapor Deposition. În: *Nanomaterials*, 2020, vol. 10 DOI: 10.3390/nano10050911.
188. ZHAO, Y., ZHANG, Y., LIU, H., JI, H., MA, W., CHEN, C., ZHU, H., ZHAO, J. Control of Exposed Facet and Morphology of Anatase Crystals through TiO_xF_y Precursor Synthesis and Impact of the Facet on Crystal Phase Transition. În: *Chemistry of Materials*, 2014, Vol. 26, p. 1014–1018. DOI: 10.1021/cm403054w.
189. WINARDI, S., MUKTI, R. R., KUMAR, K.-N. P., WANG, J., WUNDERLICH, W., OKUBO, T. Critical nuclei size, initial particle size and packing effect on the phase stability of sol-precipitation-gel-derived nanostructured titania. În: *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, 2010, Vol. 26, p. 4567–4571. DOI: 10.1021/la904619x.
190. PLESCO, I., CIOBANU, V., BRANISTE, T., DUTTA, J., TIGINYANU, I. Photocatalytic degradation of organic dyes using TiO₂nanotube arrays and aero-ZnO- ZnS under UV and visible light illumination. În: *Proceedings of the International Semiconductor Conference, CAS*, 2020., Ediția 2020-Octob, p. 17–20. DOI: 10.1109/CAS50358.2020.9267986.

191. SCIRÈ, S., FIORENZA, R., BELLARDITA, M., PALMISANO, L. Catalytic applications of TiO₂. In: *Titanium Dioxide (TiO₂) and Its Applications*, (eds. Parrino, F. & Palmisano, L. B. T.-T. D. (TiO₂) and I. A.) Elsevier, 2021., p. 637–679. DOI: 10.1016/b978-0-12-819960-2.00006-7.
192. DVORANOVÁ, D., BARBIERIKOVÁ, Z., BREZOVÁ, V. Radical intermediates in photoinduced reactions on TiO₂ (An EPR spin trapping study). In: *Molecules*, 2014, Vol. 19, p. 17279–17304. DOI: 10.3390/molecules191117279.
193. PANDI, P., GOPINATHAN, C. Structural transformation study of TiO₂ nanoparticles annealing at different temperatures and the photodegradation process of eosin-Y. In: *Phase Transitions*, 2018, Vol. 91, p. 406–425. DOI: 10.1080/01411594.2017.1390748.
194. HANAOR, D. A. H., SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. In: *Journal of Materials Science*, 2011, Vol. 46, p. 855–874. DOI: 10.1007/s10853-010-5113-0.
195. MUSCAT, J., SWAMY, V., HARRISON, N. M. First-principles calculations of the phase stability of TiO₂. In: *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2002, Vol. 65, p. 224112. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.224112.
196. OHSAKA, T., IZUMI, F., FUJIKI, Y. Raman spectrum of anatase, TiO₂. In: *Journal of Raman Spectroscopy*, 1978, Vol. 7, p. 321–324. DOI: 10.1002/jrs.1250070606.
197. PORTO, S. P. S., FLEURY, P. A., DAMEN, T. C. Raman spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂, and MnF₂. In: *Physical Review*, 1967, Vol. 154, p. 522–526. DOI: 10.1103/PhysRev.154.522.
198. SCANLON, D. O., DUNNILL, C. W., BUCKERIDGE, J., SHEVLIN, S. A., LOGSDAIL, A. J., WOODLEY, S. M., CATLOW, C. R. A., POWELL, M. J., PALGRAVE, R. G., PARKIN, I. P., WATSON, G. W., KEAL, T. W., SHERWOOD, P., WALSH, A., SOKOL, A. A. Band alignment of rutile and anatase TiO₂. In: *Nature Materials*, 2013, Vol. 12, p. 798–801. DOI: 10.1038/nmat3697.
199. LAKSHMINARASIMHAN, N., BAE, E., CHOI, W. Enhanced photocatalytic production of H₂ on mesoporous TiO₂ prepared by template-free method: Role of interparticle charge transfer. In: *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, Vol. 111, p. 15244–15250. DOI: 10.1021/jp0752724.
200. YU, L., WU, H. bin, LOU, X. W. D. Self-Templated Formation of Hollow Structures for Electrochemical Energy Applications. In: *Accounts of Chemical Research*, 2017, Vol. 50, p. 293–301. DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00480.

201. HUCZKO, A. Template-based synthesis of nanomaterials. *În: Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2000, Vol. 70, p. 365–376. DOI: 10.1007/s003390051050.
202. TIGINYANU, I., GHIMPU, L., GRÖTTRUP, J., POSTOLACHE, V., MECKLENBURG, M., STEVENS-KALCEFF, M. A., URSAKI, V., PAYAMI, N., FEIDENHANSL, R., SCHULTE, K., ADELUNG, R., MISHRA, Y. K. Strong light scattering and broadband (UV to IR) photoabsorption in stretchable 3D hybrid architectures based on Aerographite decorated by ZnO nanocrystallites. *În: Scientific Reports*, 2016, Vol. 6, p. 32913. DOI: 10.1038/srep32913.
203. LIU, H., CHEN, Y., JIANG, B., ZHAO, Y., GUO, X., MA, T. Hollow-structure engineering of a silicon–carbon anode for ultra-stable lithium-ion batteries. *În: Dalton Trans.*, 2020, Vol. 49, p. 5669–5676. DOI: 10.1039/D0DT00566E.
204. HÖLKEN, I., NEUBÜSER, G., POSTICA, V., BUMKE, L., LUPAN, O., BAUM, M., MISHRA, Y. K., KIENLE, L., ADELUNG, R. Sacrificial Template Synthesis and Properties of 3D Hollow-Silicon Nano- and Microstructures. *În: ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016, Vol. 8, p. 20491–20498. DOI: 10.1021/acsami.6b06387.
205. TIGINYANU, I., BRANISTE, T., SMAZNA, D., DENG, M., SCHÜTT, F., SCHUCHARDT, A., STEVENS-KALCEFF, M. A., RAEVSCHI, S., SCHÜRMAN, U. Nano Energy Self-organized and self-propelled aero-GaN with dual hydrophilic-hydrophobic behaviour. 2019, Vol. 56, p. 759–769.
206. ZHANG, L., ZHAO, F., WANG, C., WANG, F., HUANG, R., LI, Q. Optoelectronic characteristics of UV photodetector based on GaN/ZnO nanorods p-i-n heterostructures. *În: Electronic Materials Letters*, 2015, Vol. 11, p. 682–686. DOI: 10.1007/s13391-015-5128-4.
207. JEONG, M. C., OH, B. Y., HAM, M. H., LEE, S. W., MYOUNG, J. M. ZnO-nanowire-inserted GaN/ZnO heterojunction light-emitting diodes. *În: Small*, 2007, Vol. 3, p. 568–572. DOI: 10.1002/sml.200600479.
208. DONG, R., WANG, C., WANG, Q., PEI, A., SHE, X., ZHANG, Y., CAI, Y. ZnO-based microrockets with light-enhanced propulsion. *În: Nanoscale*, 2017, Vol. 9, p. 15027–15032. DOI: 10.1039/c7nr05168a.
209. REN, B., ZHANG, X., ZHAO, M., WANG, X., YE, J., WANG, D. Significant enhancement in photocatalytic activity of (GaN)_{1-x}(ZnO)_x nanowires via solubility and crystal facet tailoring. *În: AIP Advances*, 2018, Vol. 8, p. 015206. DOI: 10.1063/1.5009307.

210. BRANISTE, T., CIOBANU, V., SCHÜTT, F., MIMURA, H., RAEVSCHI, S., ADELUNG, R., PUGNO, N. M., TIGINYANU, I. Self-Propelled Aero-GaN Based Liquid Marbles Exhibiting Pulsed Rotation on the Water Surface. În: *Materials*, 2021, Vol. 14, p. 5086. DOI: 10.3390/ma14175086.
211. LIM, Y. K., KEONG KOH, E. W., ZHANG, Y. W., PAN, H. Ab initio design of GaN-based photocatalyst: ZnO-codoped GaN nanotubes. În: *Journal of Power Sources*, 2013, Vol. 232, p. 323–331. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.066.
212. SUNDARARAJAN, J. P., BAKHAREV, P., NIRLAULA, I., FOUETIO KENGNE, B. A., MACPHERSON, Q., SARGENT, M., HARE, B., MCILROY, D. N. Observation of surface plasmon polariton pumping of optical eigenmodes of gold-decorated gallium nitride nanowires. În: *Nano Letters*, 2012, Vol. 12, p. 5181–5185. DOI: 10.1021/nl3022219.
213. PAXTON, W. F., SUNDARARAJAN, S., MALLOUK, T. E., SEN, A. Chemical locomotion. În: *Angewandte Chemie - International Edition*, 2006, Vol. 45, p. 5420–5429. DOI: 10.1002/anie.200600060.
214. FIELD, R. D., ANANDAKUMARAN, P. N., SIA, S. K. Soft medical microrobots: Design components and system integration. În: *Applied Physics Reviews*, 2019, Vol. 6, p. 041305. DOI: 10.1063/1.5124007.
215. LI, J., SINGH, V. v., SATTAYASAMITSATHIT, S., OROZCO, J., KAUFMANN, K., DONG, R., GAO, W., JURADO-SANCHEZ, B., FEDORAK, Y., WANG, J. Water-driven micromotors for rapid photocatalytic degradation of biological and chemical warfare agents. În: *ACS Nano*, 2014, Vol. 8, p. 11118–11125. DOI: 10.1021/nn505029k.
216. WOLFF, N., CIOBANU, V., ENACHI, M., KAMP, M., BRANISTE, T., DUPPEL, V., SHREE, S., RAEVSCHI, S., MEDINA-SÁNCHEZ, M., ADELUNG, R., SCHMIDT, O. G., KIENLE, L., TIGINYANU, I. Advanced Hybrid GaN/ZnO Nanoarchitected Microtubes for Fluorescent Micromotors Driven by UV Light. În: *Small*, 2020, Vol. 16, p. 1–10. DOI: 10.1002/sml.201905141.
217. MISHRA, Y. K., GRÖTTRUP, J., SMAZNA, D., HÖLKEN, I., HOPPE, M., SINDUSHREE, S., KAPS, S., LUPAN, O., SEIDEL, J., MONTEIRO, T., TIGINYANU, I. M., KIENLE, L., RONNING, C., SCHULTE, K., FIEDLER, B., ADELUNG, R. Flame based growth of ZnO nano- and microstructures for advanced optical, multifunctional devices, and biomedical applications (Conference Presentation). În: *Nanotechnology VIII*, (ed. Tiginyanu, I. M.) SPIE, 2017., Ediția 10248, p. 102480D. DOI: 10.1117/12.2265704.

218. PEZOLD, J. von, BRISTOWE, P. D. Atomic structure and electronic properties of the GaN/ZnO (0001) interface. *Journal of Materials Science*, 2005, Vol. 40, p. 3051–3057. DOI: 10.1007/s10853-005-2664-6.
219. MAEDA, K., TAKATA, T., HARA, M., SAITO, N., INOUE, Y., KOBAYASHI, H., DOMEN, K. GaN:ZnO Solid Solution as a Photocatalyst for Visible-Light-Driven Overall Water Splitting. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, Vol. 127, p. 8286–8287. DOI: 10.1021/ja0518777.
220. ELWELL, D., ELWELL, M. M. Crystal growth of gallium nitride. *Progress In Crystal Growth And Characterization*, 1988, Vol. 17, p. 53–78. DOI: 10.1016/0146-3535(88)90005-6.
221. YAJIMA, E. The Equilibrium Diagram of the Fe-Cr-Si System. *Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Metals*, 1941, Vol. 5, p. 455–461. DOI: 10.2320/jinstmet1937.5.12_455.
222. HAN, W. Q., ZHANG, Y., NAM, C. Y., BLACK, C. T., MENDEZ, E. E. Growth and electronic properties of GaN/ZnO solid solution nanowires. *Applied Physics Letters*, 2010, Vol. 97, p. 1–4. DOI: 10.1063/1.3483132.
223. DICK, K. A., CAROFF, P., BOLINSSON, J., MESSING, M. E., JOHANSSON, J., DEPERT, K., WALLENBERG, L. R., SAMUELSON, L. Control of III-V nanowire crystal structure by growth parameter tuning. *Semiconductor Science and Technology*, 2010, Vol. 25, p. 024009. DOI: 10.1088/0268-1242/25/2/024009.
224. LÓPEZ-CONESA, L., PÉREZ-OMIL, J. A., GAČEVIĆ, Ž., CALLEJA, E., ESTRADÉ, S., PEIRÓ, F. Unveiling GaN Polytypism in Distributed GaN/InAlN Bragg Reflectors Through HRTEM Image Simulation. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 2018, Vol. 215, p. 1–6. DOI: 10.1002/pssa.201800218.
225. LEI, T., LUDWIG, K. F., MOUSTAKAS, T. D. Heteroepitaxy, polymorphism, and faulting in GaN thin films on silicon and sapphire substrates. *Journal of Applied Physics*, 1993, Vol. 74, p. 4430–4437. DOI: 10.1063/1.354414.
226. THAM, D., NAM, C. Y., FISCHER, J. E. Defects in GaN nanowires. *Advanced Functional Materials*, 2006, Vol. 16, p. 1197–1202. DOI: 10.1002/adfm.200500807.
227. CAROFF, P., DICK, K. A., JOHANSSON, J., MESSING, M. E., DEPERT, K., SAMUELSON, L. Controlled polytypic and twin-plane superlattices in III-V nanowires. *Nature Nanotechnology*, 2009, Vol. 4, p. 50–55. DOI: 10.1038/nnano.2008.359.

228. KUYKENDALL, T., PAUZAUSKIE, P., LEE, S., ZHANG, Y., GOLDBERGER, J., YANG, P. Metalorganic chemical vapor deposition route to GaN nanowires with triangular cross sections. În: *Nano Letters*, 2003, Vol. 3, p. 1063–1066. DOI: 10.1021/nl034422t.
229. LI, J., LIU, B., YANG, W., CHO, Y., ZHANG, X., DIERRE, B., SEKIGUCHI, T., WU, A., JIANG, X. Solubility and crystallographic facet tailoring of (GaN)_{1-x}(ZnO)_x pseudobinary solid-solution nanostructures as promising photocatalysts. În: *Nanoscale*, 2016, Vol. 8, p. 3694–3703. DOI: 10.1039/c5nr08663a.
230. SCHWARZ, K. W., TERSOFF, J. Elementary processes in nanowire growth. În: *Nano Letters*, 2011, Vol. 11, p. 316–320. DOI: 10.1021/nl1027815.
231. YANG, X., ZHOU, B., LIU, C., SUI, Y., XIAO, G., WEI, Y., WANG, X., ZOU, B. Unravelling a solution-based formation of single-crystalline kinked wurtzite nanowires: The case of MnSe. În: *Nano Research*, 2017, Vol. 10, p. 2311–2320. DOI: 10.1007/s12274-017-1424-7.
232. MUSIN, I. R., FILLER, M. A. Chemical control of semiconductor nanowire kinking and superstructure. În: *Nano Letters*, 2012, Vol. 12, p. 3363–3368. DOI: 10.1021/nl204065p.
233. DAVIDSON, F. M., LEE, D. C., FANFAIR, D. D., KORGEL, B. A. Lamellar Twinning in Semiconductor Nanowires. În: *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, Vol. 111, p. 2929–2935.
234. PUŠELJ, M., SCHUBERT, K. Kristallstruktur von Au₂Ga. În: *Journal of The Less-Common Metals*, 1974, Vol. 38, p. 83–90. DOI: 10.1016/0022-5088(74)90206-9.
235. DRAGOMAN, M., TIGINYANU, I., DRAGOMAN, D., DINESCU, A., BRANIȘTE, T., CIOBANU, V. Learning mechanisms in memristor networks based on GaN nanomembranes. În: *Journal of Applied Physics*, 2018, Vol. 124, p. 152110. DOI: 10.1063/1.5034765.
236. BATIRI, M., CIOBANU, V., BRANIȘTE, F., MONAICO, E., TIGHINEANU, I. Extinderea suprafeței membranelor ultra-subțiri în baza GaN în procesul de fabricare prin utilizarea litografiei cu sarcină de suprafață. În: *Proceedings of Telecommunications, Electronics and Informatics Conference*, 2015., p. 239–241. DOI: ISBN 978-9975-45-377-6.
237. CIOBANU, V., PLEȘCO, I., BRANIȘTE, T., CECCONE, G., COLPO, P., TIGINYANU, I. GaN ultrathin Membrane for SERS Detection of Rhodamine B. În: *Proceedings of Nanotechnologies and Biomedical Engineering Conference, Ediția 5*, 2021., p. 602–609. DOI: 10.1007/978-3-030-92328-0.

238. HERMIZ, J., CHANG, T., DU, C., LU, W. Interference and memory capacity effects in memristive systems. *În: Applied Physics Letters*, 2013, Vol. 102, p. 1–6. DOI: 10.1063/1.4794024.
239. FEALI, M. S., AHMADI, A. Transient response characteristic of memristor circuits and biological-like current spikes. *În: Neural Computing and Applications*, 2017, Vol. 28, p. 3295–3305. DOI: 10.1007/s00521-016-2248-1.
240. ALIBART, F., ZAMANIDOOST, E., STRUKOV, D. B. Pattern classification by memristive crossbar circuits using ex situ and in situ training. *În: Nature Communications*, 2013, Vol. 4, p. 1–7. DOI: 10.1038/ncomms3072.
241. DE BOER, R. W. I., MORPURGO, A. F. Influence of surface traps on space-charge limited current. *În: Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2005, Vol. 72, p. 073207. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.073207.
242. YAMADA, T., ITO, J., ASAHARA, R., WATANABE, K., NOZAKI, M., NAKAZAWA, S., ANDA, Y., ISHIDA, M., UEDA, T., YOSHIGOE, A., HOSOI, T., SHIMURA, T., WATANABE, H. Comprehensive study on initial thermal oxidation of GaN(0001) surface and subsequent oxide growth in dry oxygen ambient. *În: Journal of Applied Physics*, 2017, Vol. 121, p. 35303. DOI: 10.1063/1.4974458.
243. CIOBANU, V., CECCONE, G., JIN, I., BRANISTE, T., YE, F., FUMAGALLI, F., COLPO, P., DUTTA, J., LINNROS, J., TIGINYANU, I. Large-Sized Nanocrystalline Ultrathin β -Ga₂O₃ Membranes Fabricated by Surface Charge Lithography. *În: Nanomaterials*, 2022, vol. 12 DOI: 10.3390/nano12040689.
244. JIEJUN, W., CHENGGONG, L., DIANBIN, W., MANCHANG, G. Damping and sound absorption properties of particle reinforced Al matrix composite foams. *În: Composites Science and Technology*, 2003, Vol. 63, p. 569–574. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(02\)00215-4](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00215-4).
245. DRAGOMAN, M., CIOBANU, V., SHREE, S., DRAGOMAN, D., BRANISTE, T., RAEVSCHI, S., DINESCU, A., SARUA, A., MISHRA, Y. K., PUGNO, N., ADELUNG, R., TIGINYANU, I. Sensing up to 40 atm Using Pressure-Sensitive Aero-GaN. *În: physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 2019, Vol. 13, p. 1900012. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssr.201900012>.
246. KUBALL, M. Raman spectroscopy of GaN, AlGa_N and AlN for process and growth monitoring/control. *În: Surface and Interface Analysis*, 2001, Vol. 31, p. 987–999. DOI: 10.1002/sia.1134.

247. ÖZGÜR, Ü., ALIVOV, Y. I., LIU, C., TEKE, A., RESHCHIKOV, M. A., DOĞAN, S., AVRUTIN, V., CHO, S. J., MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 2005, Vol. 98, p. 041301. DOI: 10.1063/1.1992666.
248. RESHCHIKOV, M. A., MORKOÇ, H. Luminescence properties of defects in GaN. *Journal of Applied Physics*, 2005, Vol. 97, p. 061301. DOI: 10.1063/1.1868059.
249. ZHOU, H., ZHANG, J., ZHANG, C., FENG, Q., ZHAO, S., MA, P., HAO, Y. A review of the most recent progresses of state-of-art gallium oxide power devices. *Journal of Semiconductors*, 2019, Vol. 40, p. 011803. DOI: 10.1088/1674-4926/40/1/011803.
250. PEARTON, S. J., YANG, J., CARY, P. H., REN, F., KIM, J., TADJER, M. J., MASTRO, M. A. A review of Ga₂O₃ materials, processing, and devices. *Applied Physics Reviews*, 2018, Vol. 5, p. 011301. DOI: 10.1063/1.5006941.
251. XIA, Z., XUE, H., JOISHI, C., MCGLONE, J., KALARICKAL, N. K., SHAHADAT, H. β -Ga₂O₃ Delta-Doped Field Effect Transistors with Current Gain Cutoff Frequency of 27 GHz. *IEEE Electron Device Letters*, 2019, Vol. 40, p. 1052–1055.
252. KRANERT, C., STURM, C., SCHMIDT-GRUND, R., GRUNDMANN, M. Raman tensor elements of β -Ga₂O₃. *Scientific Reports*, 2016, Vol. 6, p. 35964. DOI: 10.1038/srep35964.
253. MI, W., LUAN, C., LI, Z., ZHAO, C., FENG, X., MA, J. Ultraviolet–green photoluminescence of β -Ga₂O₃ films deposited on MgAl₆O₁₀ (100) substrate. *Optical Materials*, 2013, Vol. 35, p. 2624–2628. DOI: 10.1016/j.optmat.2013.07.030.
254. BINET, L., GOURIER, D. ORIGIN OF THE BLUE LUMINESCENCE OF β -Ga₂O₃. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1998, Vol. 59, p. 1241–1249. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(98\)00047-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00047-X).
255. LIU, C., BERENCÉN, Y., YANG, J., WEI, Y., WANG, M., YUAN, Y., XU, C., XIE, Y., LI, X., ZHOU, S. Irradiation effects on the structural and optical properties of single crystal β -Ga₂O₃. *Semiconductor Science and Technology*, 2018, Vol. 33, p. 1–8. DOI: 10.1088/1361-6641/aad8d1.
256. HO, Q. D., FRAUENHEIM, T., DEÁK, P. Origin of photoluminescence in β -Ga₂O₃. *Physical Review B*, 2018, Vol. 97, p. 115163. DOI: 10.1103/PhysRevB.97.115163.
257. ZHANG, X., HUANG, H., ZHANG, Y., LIU, D., TONG, N., LIN, J., CHEN, L., ZHANG, Z., WANG, X. Phase Transition of Two-Dimensional β -Ga₂O₃ Nanosheets from Ultrathin γ -Ga₂O₃ Nanosheets and Their Photocatalytic Hydrogen Evolution Activities. *ACS Omega*, 2018, Vol. 3, p. 14469–14476. DOI: 10.1021/acsomega.8b01964.

258. BOURQUE, J. L., BIESINGER, M. C., BAINES, K. M. Chemical state determination of molecular gallium compounds using XPS. În: *Dalton Transactions*, 2016, Vol. 45, p. 7678–7696. DOI: 10.1039/c6dt00771f.
259. SON, H., CHOI, Y.-J., HWANG, J., JEON, D.-W. Influence of Post-Annealing on Properties of α -Ga₂O₃ Epilayer Grown by Halide Vapor Phase Epitaxy. În: *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2019, Vol. 8, p. Q3024–Q3027. DOI: 10.1149/2.0051907jss.
260. RITTER, J. R., HUSO, J., DICKENS, P. T., VARLEY, J. B., LYNN, K. G., MCCLUSKEY, M. D. Compensation and hydrogen passivation of magnesium acceptors in β -Ga₂O₃. În: *Applied Physics Letters*, 2018, Vol. 113, p. 052101. DOI: 10.1063/1.5044627.
261. LINFOOT, E. H. Principles of Optics. În: *Optica Acta: International Journal of Optics*, 1961, Vol. 8, p. 181–182. DOI: 10.1080/713826373.
262. CHEN, X. A., HUANG, P. J., HOU, D. B., KANG, X. S., ZHANG, G. X., ZHOU, Z. K. Terahertz time-domain spectroscopy of Ractopamine hydrochloride. În: *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, Vol. 31, p. 600–603. DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)03-0600-04.
263. PAN, L., CHORTOS, A., YU, G., WANG, Y., ISAACSON, S., ALLEN, R., SHI, Y., DAUSKARDT, R., BAO, Z. An ultra-sensitive resistive pressure sensor based on hollow-sphere microstructure induced elasticity in conducting polymer film. În: *Nature Communications*, 2014, Vol. 5, p. 1–8. DOI: 10.1038/ncomms4002.
264. SMITH, A. D., NIKLAUS, F., PAUSSA, A., VAZIRI, S., FISCHER, A. C., STERNER, M., FORSBERG, F., DELIN, A., ESSENI, D., PALESTRI, P., ÖSTLING, M., LEMME, M. C. Electromechanical piezoresistive sensing in suspended graphene membranes. În: *Nano Letters*, 2013, Vol. 13, p. 3237–3242. DOI: 10.1021/nl401352k.
265. CIOBANU, V. SENZORI DE PRESIUNE ÎN BAZĂ DE AERO-GaN. În: *Proceedings of Conferința Tehnico-Științifică a Studenților, Masteranzilor și Doctoranzilor*, 2019, Vol. 1, p. 370–372.
266. GORSHUNOV, B., VOLKOV, A., SPEKTOR, I., PROKHOROV, A., MUKHIN, A., DRESSEL, M., UCHIDA, S., LOIDL, A. Terahertz BWO-spectroscopy. În: *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2005, Vol. 26, p. 1217–1240. DOI: 10.1007/s10762-005-7600-y.
267. VAN SLAGEREN, J., VONGTRAGOOL, S., GORSHUNOV, B., MUKHIN, A. A., KARL, N., KRZYSZEK, J., TELSER, J., MÜLLER, A., SANGREGORIO, C.,

- GATTESCHI, D., DRESSEL, M. Frequency-domain magnetic resonance spectroscopy of molecular magnetic materials. *În: Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, Vol. 5, p. 3837–3843. DOI: 10.1039/b305328h.
268. KASAGI, K., SUZUKI, S., ASADA, M. Large-scale array of resonant-tunneling-diode terahertz oscillators for high output power at 1 THz. *În: Journal of Applied Physics*, 2019, Vol. 125, p. 151601. DOI: 10.1063/1.5051007.
269. DEAL, W., MEI, X. B., LEONG, K. M. K. H., RADISIC, V., SARKOZY, S., LAI, R. THz monolithic integrated circuits using InP high electron mobility transistors. *În: IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 2011, Vol. 1, p. 25–32. DOI: 10.1109/TTHZ.2011.2159539.
270. BETZALEL, N., ISHAI, P. ben, FELDMAN, Y. The human skin as a sub-THz receiver – Does 5G pose a danger to it or not? *În: Environmental Research*, 2018, Vol. 163, p. 208–216. DOI: 10.1016/j.envres.2018.01.032.
271. ZHUKOVA, E. S., GREBENKO, A. K., BUBIS, A. v., PROKHOROV, A. S., BELYANCHIKOV, M. A., TSAPENKO, A. P., GILSHTEYN, E. P., KOPYLOVA, D. S., GLADUSH, Y. G., ANISIMOV, A. S., ANZIN, V. B., NASIBULIN, A. G., GORSHUNOV, B. P. Terahertz-infrared electrodynamics of single-wall carbon nanotube films. *În: Nanotechnology*, 2017, Vol. 28, p. 445204. DOI: 10.1088/1361-6528/aa87d1.
272. CERVETTI, C., HEINTZE, E., GORSHUNOV, B., ZHUKOVA, E., LOBANOV, S., HOYER, A., BURGHARD, M., KERN, K., DRESSEL, M., BOGANI, L. Sub-Terahertz Frequency-Domain Spectroscopy Reveals Single-Grain Mobility and Scatter Influence of Large-Area Graphene. *În: Advanced Materials*, 2015, Vol. 27, p. 2635–2641. DOI: 10.1002/adma.201500599.
273. BRANISTE, T., ZHUKOV, S., DRAGOMAN, M., ALYABYEVA, L., CIOBANU, V., ALDRIGO, M., DRAGOMAN, D., IORDANESCU, S., SHREE, S., RAEVSCHI, S., ADELUNG, R., GORSHUNOV, B., TIGINYANU, I. Terahertz shielding properties of aero-GaN. *În: Semiconductor Science and Technology*, 2019, Vol. 34, p. 12LT02. DOI: 10.1088/1361-6641/ab4e58.
274. SCHULZ, R. B., PLANTZ, V. C., BRUSH, D. R. Shielding Theory and Practice. *În: IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, 1988, Vol. 30, p. 187–201. DOI: 10.1109/15.3297.

275. AL-SALEH, M. H., SUNDARARAJ, U. Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT / polymer composites. *În: Carbon*, 2009, Vol. 47, p. 1738–1746. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.02.030.
276. CIOBANU, V., RONCARI, F., CECCONE, G., BRANISTE, T., PONTI, J., BOGNI, A., GUERRINI, G., CASSANO, D., COLPO, P., TIGINYANU, I. Protein-corona formation on aluminum doped zinc oxide and gallium nitride nanoparticles. *În: Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, 2022, Vol. 20, p. 22808000221131880. DOI: 10.1177/22808000221131881.
277. SHARD, A. G. A Straightforward Method For Interpreting XPS Data From Core–Shell Nanoparticles. *În: The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, Vol. 116, p. 16806–16813. DOI: 10.1021/jp305267d.
278. THAKUR, V., SHIVAPRASAD, S. M. Electronic structure of GaN nanowall network analysed by XPS. *În: Applied Surface Science*, 2015, Vol. 327, p. 389–393. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.082>.

Anexa 1. Lista publicațiilor la tema tezei

Articole în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS:

1. **CIOBANU, V.**, RONCARI, F., CECCONE, G., BRANISTE, T., PONTI, J., BOGNI, A., GUERRINI, G., CASSANO, D., COLPO, P., TIGINYANU, I. Protein-corona formation on aluminum doped zinc oxide and gallium nitride nanoparticles. În: *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, 2022, Vol. 20, p. 22808000221131880, **IF=2,744**
2. **CIOBANU V.**, CECCONE G., JIN I., BRANISTE T., YE F., FUMAGALLI F., COLPO P., DUTTA J., LINNROS J. AND TIGINYANU I. Large-sized nanocrystalline ultrathin β -Ga₂O₃ membranes fabricated by Surface Charge Lithography. În: *Nanomaterials*, 2022, nr. 12, 689, (10 pp), **IF=5,570**
3. BRANISTE T., DRAGOMAN M., ZHUKOV S., ALDRIGO M., **CIOBANU V.**, IORDANESCU S., ALYABYEVA L., FUMAGALLI F., CECCONE G., RAEVSCHI S., SCHÜTT F., ADELUNG R., COLPO P., GORSHUNOV B., TIGINYANU I. Aero-Ga₂O₃ nanomaterial electromagnetically transparent from microwaves to terahertz for internet of things applications. În: *Nanomaterials*, 2020, nr. 10, 1047, (10p), **IF=5,570**
4. BRANISTE T., ZHUKOV S., DRAGOMAN M., ALYABYEVA L., **CIOBANU V.**, ALDRIGO M., DRAGOMAN D., IORDANESCU S., SHREE S., RAEVSCHI S., ADELUNG R., GORSHUNOV B., TIGINYANU I. Terahertz shielding properties of aero-GaN. În: *Semiconductor Science and Technology*, 2019, vol. 34, 12, (6p), **IF=2,352**
5. WOLFF N., **CIOBANU V.**, ENACHI M., KAMP M., BRANISTE T., DUPPEL V., SHREE S., RAEVSCHI S., MEDINA-SÁNCHEZ M., ADELUNG R., SCHMIDT O. G., KIENLE L., TIGINYANU I. Advanced Hybrid GaN/ZnO Nanoarchitected Microtubes for Fluorescent Micromotors Driven by UV Light. În: *Small*, 2020, vol.16, 1905141, (10p), **IF=13,281**
6. DRAGOMAN M., **CIOBANU V.**, SHREE S., DRAGOMAN D., BRANISTE T., RAEVSCHI S., DINESCU A., SARUA A., MISHRA Y. K., PUGNO N., ADELUNG R., TIGINYANU I. Sensing up to 40 atm Using Pressure-Sensitive Aero-GaN. În: *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 2019, vol. 13, nr. 6, 1900012, (5p), **IF=2,821**
7. DRAGOMAN M., TIGINYANU I., DRAGOMAN D., DINESCU A., BRANISTE T., **CIOBANU V.** Learning mechanisms in memristor networks based on GaN nanomembranes. În: *Journal of Applied Physics*, 2018, nr. 124, 152110, (7p), **IF=2,546**

8. ENACHI M., GUIX M., POSTOLACHE V., **CIOBANU V.**, FOMIN V. M., SCHMIDT O. G., TIGINYANU I.. Light-Induced Motion of Microengines Based on Microarrays of TiO₂ Nanotubes. În: *Small*, 2016, Vol. 12, nr. 39, (pp. 5497-5505), **IF=13,281**
9. ENACHI M., GUIX M., BRANISTE T., POSTOLACHE V., **CIOBANU V.**, URSAKI V., SCHMIDT O. G., TIGINYANU I.. Photocatalytic properties of TiO₂ nanotubes doped with Ag, Au and Pt or covered by Ag, Au and Pt nanodots. În: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2015, Vol. 51, No. 1, (pp. 3–8), **IF=0,289**.

În reviste din Registrul Național al revistelor de profil, cu indicarea categoriei:

10. **CIOBANU V.**, PLESCO I. TiO₂ NANOTUBES FOR PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF METHYLENE BLUE. În: *Journal of Engineering Science*, 2021, Vol. XXVIII, p. 23–30. Categoria B+
11. **CIOBANU V.**, ENACHI M., POSTOLACHE V., TIGINYANU I.. Fabrication of TiO₂ nanotubular membranes opened from both ends by electrochemical anodization technique. În: *Fizică și tehnică: procese, modele, experimente*, 2014, Vol. 2, p. 26–29.

Articole în culegeri de lucrări ale conferințelor internaționale:

12. PLESCO I., **CIOBANU V.**, BRANISTE T., DUTTA J., TIGINYANU I.. Photocatalytic degradation of organic dyes using TiO₂nanotube arrays and aero-ZnO- ZnS under UV and visible light illumination. În: *Proceedings of the International Semiconductor Conference, CAS, 2020.*, Ediția 2020, p. 17–20.
13. **CIOBANU V.**, PLEȘCO I., BRANIȘTE T., CECCONE G., COLPO P., TIGINYANU I.. GaN ultrathin Membrane for SERS Detection of Rhodamine B. În: *Proceedings of Nanotechnologies and Biomedical Engineering Conference, Ediția 5*, 2022, p. 602 - 609.
14. **CIOBANU V.** GaN-Based 2D and 3D architectures for electronic applications. În: *IFMBE Proceedings of Nanotechnologies and Biomedical Engineering Conference*, 2020., Ediția 77, p. 203–206.
15. BATÎRI M., **CIOBANU V.**, BRANIȘTE F., MONAICO E., TIGHINEANU I.. Extinderea suprafeței membranelor ultra-subțiri in baza GaN in procesul de fabricare prin utilizarea litografiei cu sarcină de suprafață. În: *Proceedings of the 5th International Conference „Telecommunications, Electronics and Informatics”*, 2015., p. 239–241.

Culegeri de lucrări ale conferințelor naționale:

16. CIOBANU V.. Senzori de presiune în bază de Aero-GaN. În tezele conferinței: *Conferința Tehnico-Științifică a studenților, masteranzilor și doctoranzilor*, Chișinău, Universitatea Tehnică a Moldovei, 2019, vol. 1, pp. 370 – 372, ISBN 978-9975-45-588-6

Teze la foruri științifice conferințe internaționale peste hotare:

17. SCHÜRMAN U., WOLFF N., CIOBANU V., DENG M., KAMP M., RAEVSCHI S., BRANISTE T., SCHÜTT F., ADELUNG R., TIGINYANU I., KIENLE L. TEM investigation on new microstructures and properties of GaN. The 19th International Microscopy Congress (IMC19), 2018, accesibil online <https://imc19-c10000.epresenter.com.au/poster/31938>
18. DRAGOMAN M., CIOBANU V., DRAGOMAN D., DINESCU A., BRANISTE T., TIGINYANU I. GaN nanomembranes as memristors with self-rectification. În: Tezele conferinței: International Conference on Memristive Materials, Devices and Systems MEMRISYS 2017, 2017, P2.23.
19. ENACHI M., CIOBANU V., SERGENTU V. URSAKI V.. TiO₂ nanotubular structures for optoelectronic and photonic applications. În: Tezele conferinței: 11th Int. Conf. “Micro-to Nano-Photonics IV – ROMOPTO 2015, 2015, p.59.

Teze la foruri științifice conferințe internaționale în republică:

20. DRAGOMAN L., DINESCU A., DRAGOMAN D., BRANISTE T., CIOBANU V., TIGINYANU I. Mimicking Brain Activities: Artificial Synapses and Learning Using GaN Membranes. În: Tezele conferinței: 4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering”, 2019, p.97.
21. DRAGOMAN, M.; BATIRI, M.; DINESCU, A.; CIOBANU, V.; RUSU, E.; DRAGOMAN, D.; TIGINYANU, I. Photomemristor based on SnS₂ crystals. În: Tezele conferinței: Functional Nanostructures and Sensors for CBRN Defence and Environmental Safety and Security “FNS-CBRN Defence – 2018, 2018, p.67.

22. CIOBANU V., GUIX M., ENACHI M., POSTOLACHE V., FOMIN V. M., SCHMIDT O. G., TIGINYANU I. Light-induced motion of microengines based on microarrays of TiO₂ nanotubes. În: Tezele conferinței: 3rd International Conference „Health Technology Management”, 2016, p.46
23. CIOBANU V., BRANISTE T., POPA V., GRIDENCO O., BATIRI M., TIGINYANU I.. Fabrication of ultrathin GaN membranes with relatively large sizes for practical applications. În: Tezele conferinței: Science and Society - the use of light, Humboldt Kolleg, 2015, p.24.

MULȚUMIRI

Autorul aduce sincere mulțumiri conducătorului științific, academicianului, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, președinte al Academiei de Științe a Moldovei Ion Tighineanu pentru îndrumarea, susținerea și ajutorul acordat pentru elaborarea tezei.

Aduc de asemenea mulțumiri colegilor de la Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor în special dl dr. Tudor Braniște, dr. Mihail Enachi și doctoranda Irina Jin pentru lucrul comun elaborat, rezultatele cărui sunt în mare parte reflectate în teză, precum și colegilor dr. Victor Zalamai, și doctoranzilor Andrei Tîron și Mihai Batîri.

Mulțumiri doamnei dr. Lidia Ghimpu IIEN:”D. Ghițu” pentru ajutorul acordat la pregătirea chip-urilor cu memristori prin elaborarea contactelor Ohmice pe plachetele de GaN și dlui dr. Simion Raevschi de la Universitatea de Stat pentru creșterea HVPE a GaN.

Aș vrea de asemenea să mulțumesc mult dlui Profesor universitar, dr. Mircea Dragoman și directorului general al Institutului de Microtehnologie din București dr. Adrian Dinescu pentru colaborarea fructuoasă și publicarea rezultatelor în reviste prestigioase.

I would like to express my gratitude to the German Academic Exchange Service (DAAD) for the scholarships at the University of Kiel in the period 2017 – 2019. It is my pleasure to thank dr. Rainer Adelung and all the colleagues from the Functional Nanomaterials group, dr. Lorenz Kienle and dr. Niklas Wolf for fruitful collaboration during my doctoral studies.

Many thanks to dr. Pascal Colpo and Giacomo Ceconne from Joint Research Center of the European Commission for the common work on interaction of nanomaterials with biological medium, dr. Dora Mehn and dr. Francesco Fumagalli for all the trainings I received in the NanoBioTechnology Laboratory.

Many thanks to dr. Andrei Sarua from University of Bristol, UK for collaboration and trainings on the modern instruments in the lab.

Aș vrea de asemenea să mulțumesc organizațiilor care au susținut financiar realizarea tezei de doctorat și anume Universitatea Tehnică a Moldovei, în special în cadrul proiectului NanoMedTwin prin care a fost posibil efectuarea mai multor vizite de cercetare în diverse laboratoare europene, Guvernului Republicii Moldova, Serviciului de Schimb Academic German și Băncii Comerciale Române din Chișinău.

Cu deosebit respect,

Vladimir Ciobanu

Declarația privind asumarea răspunderii

Subsemnatul, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Ciobanu Vladimir

Semnătura:

A handwritten signature in blue ink that reads "Ciobanu".

Data:

31.10.2021

CURRICULUM VITAE

Numele: Ciobanu

Prenumele: Vladimir

Cetățenia: Moldovenească, Română



Studii:

2016 - 2019 – Doctorat. Catedra Microelectronică și Inginerie Biomedicală; Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei;

2014 - 2016 – Masterat în Microelectronică și Nanotehnologii. Universitatea Tehnică a Moldovei;

2009 - 2014 – Licențiat în Electronică și Comunicații. Universitatea Tehnică a Moldovei.

Stagieri:

Mai – August 2022 – Stagiul de cercetare la Centrul de Cercetări comune al Comisei Europene, Ispra, Italia

Aprilie – Iulie 2021 – Stagiul de cercetare la Centrul de Cercetări comune al Comisei Europene, Ispra, Italia

Februarie – Iunie 2020 – Stagiul de cercetare la Universitatea din Bristol, UK

Octombrie 2019 – Ianuarie 2020 – Stagiul de cercetare la Centrul de Cercetări comune al Comisei Europene, Ispra, Italia

Octombrie 2018 – Februarie 2019 - Stagiul de cercetare la Universitatea Christian Albrechts din Kiel, Germania

Octombrie 2017 – Februarie 2018 - Stagiul de cercetare la Universitatea Christian Albrechts din Kiel, Germania

14 – 26 Iunie 2015 – UNAM, Workshop Universitatea Bilkent, Ankara, Turcia.

Domenii de interes științific:

Nanomateriale, materiale poroase, aeromateriale, senzori, nanomedicină, nanotehnologii, TiO₂, GaN.

Participări în proiecte științifice naționale și internaționale:

1. Nanoarhitecturi în bază de GaN și matrici tridimensionale din materiale biologice pentru aplicații în microfluidică și inginerie tisulară” #20.80009.5007.20
2. NanoMedTwin 810652 H2020 Project, 2018-2022
3. 19.80013.50.07.03A/BL Compuși semiconductori poroși A3B5 și perovskite pentru structuri fotonice și microelectronice.

4. Dezvoltarea Infrastructurii Tehnologice si de Cercetare Națională în domeniul Nanobiomedicinii prin procurarea unui Laser tehnologic la Centrul National de Studiu și Cercetare a Materialelor. 01-09-2017- 30-09-2018
5. 16.00353.50.08.A Nanoarhitecturi tridimensionale cu proprietăți piezoelectrice si magnetice pentru ghidarea celulelor vii in medii biologice. 2016-01-01 – 2017-12-31, finanțare de la bugetul de stat. Depunerea nanodotelor metalice de Ni pe nanoarhitecturi nanotubulare de GaN.
6. 15.817.02.29A Nanomateriale multifuncționale si dispozitive nanoelectronice în baza de nitruri, oxizi si calcogenuri pentru biomedicina. Inginer c.III, 2015-2018, finanțare de la bugetul de stat.
7. 16.80013.5007.07/Ro Sinapse artificiale bazate pe membrane ultrafine de GaN. Cercetător științific stagiar, 2016-07-01 – 2018-06-30, finanțare de la bugetul de stat. Studiul efectului memristiv in membranele de GaN, elaborarea măștilor pentru diferite configurații pentru dispozitive electronice.
8. Proiect internațional SCOPES „Development and characterization of ultra-thin membranes of GaN and related nitride materials for sensor and piezo/acoustophotonic applications”.

Participări la foruri științifice naționale și internaționale:

1. 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering”, November 3 - 5, 2021, Chisinau, Moldova
2. Bristol Center for Functional Nanomaterials Annual Conference, September 17 - 18, 2020, Bristol, UK.
3. 4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering”, September 18 - 21, 2019, Chisinau, Moldova
4. „Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților”, Chișinău, Universitatea Tehnică a Moldovei, 26 – 29 martie 2019;
5. Training School “Nanomaterials synthesis and advanced characterization techniques at nanometer and atomic scale”, June 4 - 7, 2019, Bucharest, Romania
6. Evolutionary Computing in Optimization and Data Mining, JUNE 24 - 27, 2019, Alexandru Ioan Cuza University of Iasi, Romania
7. „The 3rd International Conference on Health Technology Management” Chisinau, 6-7 octombrie 2016;
8. 3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering Science and Society - the use of light, Humboldt Kolleg, Sept. 20 – 24 2015, Chisinau, Moldova.
9. „11th International Conference on Optics. Micro- to Nano-Photonics IV”, 1-4 Septembrie 2015, București, Romania;
10. International Scientific Conference Light and Photonics: Science and Technology, 22th May, 2015, Alecu Russo Balti State University, Balti, Moldova

Lucrări științifice:

21 lucrări științifice publicate în reviste recenzate;

14 publicații la conferințe naționale și internaționale;

Premii, mențiuni, distincții, titluri onorifice:

Medalie de argint la expoziția **EUROINVENT 2022** cu lucrarea “Large-Sized Nanocrystalline Ultrathin β -Ga₂O₃ Membranes Fabricated by Surface Charge Lithography”, Iași, Romania, 26 – 28 Mai 2022;

Medalie de aur la expoziția **EUROINVENT 2020** cu lucrarea “Micromotors driven by UV light based on advanced hybrid GaN/ZnO nanoarchitected microtubes”, Iași, Romania, 21 – 23 Mai 2020;

Medalie de aur la expoziția **INVENT-INVEST 2017** cu lucrarea “Cargo effect in micromotors based on networks of nanotubes”, Ungheni, Moldova, 5 Februarie 2017;

Bursa nominală pe domenii **Sergiu Rădăuțanu** oferită de Guvernul RM – anul 2019

Diploma de onoare a **Ministerului Educației, Culturii și Cercetării** pentru cei mai buni cercetători științifici din țară ai anului 2018. <https://mecc.gov.md/en/node/7278>

Bursa **Serviciului de Schimb Academic German** pentru stagii de cercetare științifică la Universitatea din Kiel în perioada 2017 – 2019.

Bursa oferită de **Banca Comercială Română** 2015 pentru proiectul “Drug delivery system based on titanium dioxide nanotubes”.

Apartenența la societăți/asociații științifice naționale, internaționale:

1. 2015 – 2016: membru în calitate de student al organizației internaționale de optică și fonică SPIE
2. 2020 – prezent: membru al Platformei Europene de Tehnologie în Nanomedicină ETPN

Cunoașterea limbilor:

Limba maternă: Limba română;

Limba rusă: Nivel intermediar;

Limba engleză: Nivel avansat;

Limba germană: Nivel elementar.

Date de contact de serviciu:

Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei, bv. Ștefan cel Mare 168, Chișinău 2004, Moldova.

Tel. +373 22509920

e-mail: vladimir.ciobanu@cnstm.utm.md