

**INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI NANOTEHNOLOGII „D.
GHIȚU” AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI**

Cu titlu de manuscris

C.Z.U: 621.315.592

BRANIȘTE FIODOR

**NANOARHITECTURI BI- ȘI TRIDIMENSIONALE ÎN BAZA GaN
PENTRU APLICAȚII INGINEREȘTI**

233.01 NANO-MICROELECTRONICĂ ȘI OPTOELECTRONICĂ

Autoreferatul tezei de doctor în științe tehnice

CHIȘINĂU, 2017

Teza a fost elaborată în cadrul Centrului Național de Studiu și Testare a Materialelor al Universității Tehnice a Moldovei. Studiile de doctorat au fost efectuate la Catedra Microelectronică și Inginerie Biomedicală, Universitatea Tehnică a Moldovei.

Conducător științific:

TIGHINEANU Ion, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, academician al A.Ș.M.

Referenți oficiali:

Rusu Emil – dr. hab. șt. tehnice, IEN „D. Ghițu” al A.Ș.M.

Topală Pavel – dr. hab. șt. tehnice, prof. univ., Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți

Componența nominală a Consiliului Științific Specializat:

Trofim Viorel – președinte, dr. hab. șt. tehnice, prof. univ., Universitatea Tehnică a Moldovei

Railean Serghei – secretar științific, dr. șt. tehnice, Universitatea Tehnică a Moldovei

Sidorenko Anatolie – dr. hab., șt. fiz.-mat., m.c., IEN „D.Ghițu” al A.Ș.M.

Sârbu Nicolae – dr. hab. șt. fiz.-mat., prof. univ., Universitatea Tehnică a Moldovei

Dorogan Valerian – dr. hab. șt. tehnice, prof. univ., Universitatea Tehnică a Moldovei

Baranov Simion – dr. șt. tehnice, „Inforinstrument” S.A.

Susținerea va avea loc la **16 mai 2017**, ora **15.00**, în ședința Consiliului Științific Specializat D24.233.01-01 din cadrul Institutului de Inginerie Electronică și Nanotehnologii „D. Ghițu” str. Academiei 3/3, biroul **118**.

Teza de doctor și autoreferatul pot fi consultate la Biblioteca Științifică Centrală „Andrei Lupan” (Republica Moldova, mun. Chișinău, MD-2028, str. Academiei 5) și la pagina web a CNAA (www.cnaa.md).

Autoreferatul a fost expediat la aprilie 2017.

Secretar științific al Consiliului Științific Specializat

Railean Serghei, dr. șt. tehnice

Conducător științific:

Tighineanu Ion, dr. hab. șt. fiz.-mat., prof. univ., academician

Autor:

Braniște Fiodor

© **Braniște Fiodor, 2017**

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea temei investigate.

La momentul actual, în industria semiconductorilor nitrura de galiu (GaN) este considerată cel mai important material semiconductor după siliciu, datorită proprietăților optice remarcabile, stabilității chimice și fizice a materialului, precum și datorită funcționării la puteri mari și frecvențe înalte [1]. GaN este un material intens studiat, în special grație proprietăților sale care sunt necesare într-un spectru larg de aplicații. Una dintre cele mai investigate aplicații ale GaN este în optoelectronică și anume în domeniul dispozitivelor de emisie a luminii. Pentru dezvoltarea diodelor electroluminescente cu emisie în albastru cercetătorii Shuji Nakamura, Hiroshi Amano, Isamu Akasaki au fost distinși cu Premiul Nobel pentru anul 2014 în domeniul fizicii. Elaborarea LED-urilor în baza GaN a permis dezvoltarea în continuare a surselor eficiente de lumină albă, care treptat înlocuiesc sursele tradiționale de lumină prin incandescență, datorită eficienței energetice și timpului de viață mărit.

Nanomembranele ultrasubțiri în baza materialelor stratificate au fost intens explorate în ultimii ani. Cele mai remarcabile rezultate sunt în baza grafenului, care reprezintă un singur strat atomic de C cu conductivitate electrică și rezistență mecanică excelentă. Straturile 2D în baza GaN sunt cu mult mai dificil de obținut, deoarece materialul nu este unul stratificat, însă importanța acestora este la fel de mare. Mai mult decât atât, GaN este un material cu proprietăți piezoelectrice, iar nanodispozitivele în baza membranelor ultrasubțiri de GaN îmbină mai multe caracteristici de performanță în domeniile nanoelectronicii, optoelectronicii și fotonicii. Pentru crearea nanomembranelor ultrasubțiri de GaN este utilizată litografia cu sarcină de suprafață, o tehnologie elaborată anterior la Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor din cadrul UTM.

Descrierea situației în domeniul de cercetare și identificarea problemelor de cercetare.

Industria semiconductorilor în baza nitrurilor a atins un progres semnificativ în special după elaborarea primului LED cu emisie în albastru în 1993 [1,2]. Acesta a fost punctul de pornire a industriei LED-urilor cu emisie integrală, utilizate din ce în ce mai mult datorită consumului redus de energie și timpului de viață mare, iar GaN și compușii acestuia InGaN și AlGaN stau la baza dezvoltării dispozitivelor optoelectronice. Pe lângă sursele de lumină create în baza GaN, materialul este intens cercetat pentru utilizarea în calitate de detector de radiație în domeniul UV.

În afară de aplicațiile în domeniul optoelectronicii și electronicii de putere, nitrura de galiu este un material biocompatibil [3], iar această proprietate a materialului face ca structurile de dimensiuni reduse să fie utilizate la soluționarea problemelor din domeniul medical, cum sunt

diagnosticarea exactă, tratamentul prin metode fizice în detrimentul chimioterapiei, transportarea substanțelor medicamentoase la țintă, minimizându-se astfel efectele secundare ș.a.

Aplicațiile GaN în domeniul nanoștiinței și nanomedicinii sunt abia la starea incipientă, deoarece nu există încă tehnologii cost-efective și bine optimizate în vederea obținerii structurilor de dimensiuni comparabile cu dimensiunile componentelor celulelor vii (grosimea stratului dublu-lipidic din membrana celulară este de aproximativ 3 nm). Dispozitivele „lab-on-a-chip”, stimularea electrică de la distanță sau transportul direcționat al celulelor vii sau al substanțelor medicamentoase sunt doar câteva aplicații intens cercetate în ultimii ani în domeniul nanomedicinii. Avantajul utilizării GaN în comparație cu alte materiale semiconductoare rezultă din proprietățile materialului, cum ar fi banda interzisă largă, stabilitatea chimică și fizică ridicată, biocompatibilitatea, piezoelectricitatea, heterostructurarea ș.a.

Nitrura de galiu este un material semiconductor de o importanță deosebită, însă obținerea unor cantități mari de nano- și microparticule libere în baza acestui material reprezintă încă o problemă, ce poate fi soluționată utilizând structuri de sacrificiu în baza materialelor cu un grad de porozitate înalt, spre exemplu aerogel grafitic. Totodată, nanoarhitecturile și microarhitecturile spațiale în baza GaN sunt importante pentru biomedicină, însă aplicațiile ce implică utilizarea nanoparticulelor în mediile lichide sunt dificil de realizat datorită atracției reciproce și a tendinței de aglomerare a nanoparticulelor. Distribuția spațială a nanoparticulelor este necesară la stimularea electrică a celulelor vii prin intermediul materialelor cu proprietăți piezoelectrice.

Utilizarea nanoparticulelor în baza materialelor semiconductoare în nanomedicină este un subiect intens cercetat în ultima perioadă. Aplicațiile precum hipertermia cauzată de influența câmpului magnetic alternativ asupra nanoparticulelor de oxid de fier (III) [4] sau stimularea electrică a celulelor prin intermediul nanoparticulelor piezoelectrice excitate de la distanță cu ultrasunet [5] sunt doar câteva din exemplele aplicării nanoarhitecturilor în baza materialelor semiconductoare în domeniul nanomedicinii.

Scopul și obiectivele lucrării.

Scopul principal al lucrării constă în elaborarea condițiilor tehnologice de creare a nano- și microarhitecturilor 2D și 3D în baza GaN pentru utilizare în domeniile electronicii, fotonicii, optoelectronicii și nanomedicinii.

Pentru atingerea scopului dat vor fi abordate următoarele obiective:

1. Identificarea condițiilor tehnologice de creare a membranelor ultrasubțiri nanoperforate în baza GaN prin utilizarea metodei litografiei cu sarcină de suprafață și elaborarea dispozitivelor electronice și fotonice în baza nanomembranelor suspendate;

2. Elaborarea și optimizarea condițiilor tehnologice de nanostructurare în volum a straturilor subțiri de GaN pe safir crescute prin metoda MOCVD și a substraturilor de GaN crescute prin metoda HVPE pentru crearea structurilor tridimensionale ordonate (nanopori autoordonați și cristale fotonice). Caracterizarea proprietăților structurilor obținute (SEM, AFM, CL, PL ș.a.);
3. Identificarea condițiilor tehnologice de obținere a nanoarhitecturilor în baza GaN distribuite spațial și stabile în mediile lichide pentru a evita aglomerarea acestora;
4. Investigarea influenței nanoparticulelor în baza materialelor semiconductoare asupra celulelor vii. Identificarea gradului de toxicitate a nanoparticulelor în dependență de compoziția chimică, concentrația sau starea nanoparticulelor (libere în lichid sau fixate pe suprafața unui substrat);
5. Stabilirea posibilităților de a influența de la distanță asupra celulelor vii prin intermediul nanoparticulelor.

Metodologia cercetării științifice.

Supportul teoretic al tezei a fost efectuat în baza analizei literaturii accesată din bibliotecile electronice ale Universității Tehnice a Moldovei, Universității de Medicină din or. Hannover, Universității din Bremen, Germania, Universității Politehnice din Lausanne, Elveția, cu acces liber la reviste științifice în regim on-line (Applied Physics Letters, Journal of Applied Physics, Science etc.).

Pentru realizarea obiectivelor tezei au fost utilizate următoarele metode tehnologice:

- Pentru obținerea nanoarhitecturilor de GaN pe strat de nanoparticule de sacrificiu de ZnO și ZnFe₂O₄, precum și pentru obținerea structurilor hibride GaN-Aerogرافit a fost utilizată creșterea epitaxială din faza hidridă de vapori (HVPE);
- Structurile miez-înveliș Ga₂O₃/GaN:O_x/SnO₂ au fost obținute prin pulverizarea magnetron, unde în calitate de țintă a fost utilizată o plachetă de GaN de 350 μm;
- Pentru obținerea nanomembranelor ultrasubțiri de GaN au fost utilizate metodele precum decaparea fotoelectrochimică, Litografia cu Sarcină de Suprafață, tratamentul în plasmă de ioni reactivi.
- Caracterizarea materialului obținut se bazează pe microscopia electronică cu scanare; microscopia electronică cu transmisie; dispersia energiei razelor X; difracția razelor X; catodoluminescența; fotoluminescența; microscopia optică (cu contrast de fază, fluorescență, ș.a.); Spectroscopia Raman; Relaxarea fotoconductibilității; microscopia de forță atomică și microscopia de scanare a potențialului Kelvin pe suprafață.

Noutatea și originalitatea științifică:

- Pentru prima dată a fost demonstrat memristorul în baza rețelelor de nanomembrane ultrasubțiri de GaN. Efectul memristiv se datorează migrării sarcinilor încapsulate ce apar grație proceselor tehnologice la care este supus materialul în procesul de creare a membranelor prin metoda SCL. Introducerea nanoperforării în membranele ultrasubțiri are un rol important în modificarea proprietăților fotonice ale dispozitivelor create.
- Obținerea nano- și microarhitecturilor distribuite spațial pe rețeaua de Aerografite este un rezultat științific important, care vine să soluționeze mai multe probleme legate atât de creșterea materialului, cât și de fixarea nanoparticulelor pentru a evita aglomerarea în medii lichide.
- Rezultatele obținute în baza unui singur nanofir de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}:\text{O}_x/\text{SnO}_2$ sunt promițătoare pentru aplicațiile senzoriale unde sunt necesare dispozitive a căror timp de răspuns este de ~ 10 ms, rezistente la temperaturi înalte și la medii agresive.
- Pentru prima dată a fost investigată interacțiunea nanoparticulelor de GaN cu celulele endoteliale. Aplicațiile biomedicale propuse, cum ar fi stimularea electrică a motilității tractului gastro-intestinal de la distanță, utilizând nanoparticule de GaN injectate în peretele intestinal și activate cu ajutorul ultrasunetului reprezintă o inovație în domeniul tratamentului direcționat. Transportul dirijat al celulelor marcate cu nanoparticule cu proprietăți magnetice este o direcție nouă în ingineria biomedicală, dar care în colaborare cu biologia moleculară și genetica poate deveni în viitor o platformă viabilă de tratament biologic al maladiilor, unde nanoștiința va avea un rol major în imagistică și transportul direcționat.

Problema științifică soluționată constă în elaborarea tehnologiei de fabricare a nanoarhitecturilor 2D și 3D prin metode cost-efective și utilizarea acestora pentru aplicații practice în domeniul electronicii, fotonicii și biomedicinii.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării:

- Nanostructurarea cu utilizarea metodelor chimice și electrochimice permite identificarea particularităților din timpul creșterii cristalelor prin metoda HVPE. A fost elaborat modelul de încorporare a impurităților în timpul creșterii nitrurii de galiu, bazat pe instabilitatea direcției de creștere. Nanostructurile poroase 3D autoorganizate în baza GaN crescute prin metoda MOCVD sau HVPE au un rol important în crearea senzorilor magnetoelectrice, a reflectoarelor Bragg distribuite sau a altor dispozitive electronice, fabricate prin utilizarea ingineriei defectelor;

- Nanomembranele ultrasubțiri în baza GaN pot fi utilizate în calitate de dispozitive electronice (memristor), fotonice (ghiduri de undă), optoelectronice, senzore sau în domeniul biomedical;
- Creșterea microcristalelor de GaN pe rețeaua spațială de aerografrit este importantă pentru obținerea cantităților relativ mari de nanoparticule separate, precum și pentru utilizarea structurilor hibride AG-GaN în aplicații unde este necesară distribuția spațială a nanoparticulelor (în biomedicină sau senzori de presiune);
- Senzorii în baza unui singur nanofir de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}:\text{O}_x/\text{SnO}_2$ sunt importanți pentru aplicațiile ce necesită dispozitive ultra-sensibile la radiația UV și totodată rezistență la condiții extreme (temperatură, presiune, radiație, etc.);
- Studiul interacțiunii nanoparticulelor în baza GaN cu celulele vii și evaluarea gradului de toxicitate a nanoparticulelor de GaN ca fiind nesemnificativ la concentrații mai mici de 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ va permite dezvoltarea domeniului nanomedicinei. Printre aplicațiile cele mai reale ar fi transportul direcționat al celulelor prin organism și dezvoltarea metodelor de terapie celulară, precum și dezvoltarea organelor artificiale în baza materialelor hibride ce permit atât înregistrarea semnalelor de la mediu precum și transmiterea unui impuls electric.

Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere:

1. Elaborarea cristalelor fotonice 2D flexibile în baza membranelor ultrasubțiri nanoperforate de GaN obținute cu utilizarea litografiei cu sarcină de suprafață.
2. Demonstrarea experimentală a unui model de încorporare a impurităților în timpul creșterii nitrurii de galiu, ceea ce a contribuit la identificarea particularităților din timpul creșterii în vederea aplicării la crearea dispozitivelor fotonice.
3. Elaborarea tehnologiei de creștere a structurilor hibride 3D în bază de GaN și Aerografrit. În urma creșterii micro- și nanocristalelor de GaN pe rețeaua spațială de Aerografrit este obținută o structură hibridă ce îmbină proprietăți de rezistență mecanică, elasticitate, biocompatibilitate și piezoelectricitate.
4. Obținerea și caracterizarea senzorilor de radiație ultravioletă în baza nanofirelor miez - înveliș de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}:\text{O}_x/\text{SnO}_2$. Dispozitivul în baza unui singur nanofir denotă rapiditate de 100 ms la conectarea și deconectarea iluminării și raportul $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ de 10^4 .
5. Biocompatibilitatea nanoparticulelor de GaN a fost demonstrată atât pentru nanoparticulele fixate de substrat, cât și pentru nanoparticulele libere în mediul de cultură. A fost demonstrată asimilarea nanoparticulelor de către celulele endoteliale fără a

afecta procesele de proliferare celulară. Ghidarea celulelor endoteliale prin mediile lichide este posibilă prin marcarea cu nanoparticule cu proprietăți magnetice.

6. Stimularea electrică de la distanță a motilității tractului gastrointestinal prin intermediul nanoparticulelor de GaN injectate în peretele intestinal și activate din exterior prin intermediul ultrasunetului.

Aprobarea rezultatelor științifice.

Rezultatele de bază ale tezei au fost prezentate la următoarele conferințe internaționale și expoziții: „11th International Conference on Optics. Micro- to Nano-Photonics IV”, 1-4 Septembrie 2015, București, Romania; „SPIE Nanotechnology-VII”, Barcelona, Spania, 4 - 6 mai 2015; „The 3rd International Conference on Nanotechnology and Biomedical Engineering” Chisinau, Moldova, 23-26 septembrie 2015; „Humboldt Workshop – Light and Society” Chisinau, Moldova, 23-25 Septembrie 2015; „The 3rd International Conference on Health Technology Management” Chisinau, 6-7 octombrie 2016; „Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților”, Chișinău, Universitatea Tehnică a Moldovei, 27 noiembrie 2015.

Medalia de argint la salonul internațional de invenții Geneva – 2016, pentru prezentarea invenției: „Nanotechnologie pour la stimulation artificielle de la motilite de l’apareil gastro-intestinal”, Geneva, 15 aprilie 2016; Medalia de aur la expoziția „EIS-Infoinvent” – 2015, „Metodă de stimulare a motilității tractului gastrointestinal”, Chișinău, 25-28 noiembrie 2015.

Brevet de invenție în R. Moldova nr. 4307 MD Autori: Hotineanu Vladimir, Scorpan Anatol, Cazac Anatol, Tighineanu Ion, Popa Veaceslav, Braniște Fiodor. „Metodă de stimulare a motilității tractului gastrointestinal” din: 31.10.2014.

Publicații: Rezultatele principale ale tezei au fost publicate în 17 lucrări științifice, dintre care 8 articole în reviste internaționale, 2 articole în reviste naționale și 7 publicații la conferințe naționale și internaționale, lista cărora este prezentată la sfârșitul autoreferatului și în teză în anexa 1.

Volumul și structura lucrării: Teza constă din introducere, patru capitole, concluzii generale și bibliografie (208 titluri), fiind expusă pe 151 pagini, conținând 81 figuri și 2 tabele.

CONȚINUTUL TEZEI

Capitolul 1 conține informație despre proprietățile fizico-chimice ale nitrurii de galiu, urmat de descrierea principalelor metode de creștere a materialului și descrierea succintă a celor mai utilizate metode de procesare. Este descrisă procesarea uscată în plasmă, precum și procesarea umedă în electrolit, cea din urmă având o descriere mai amănunțită datorită abordării tehnologiei în procesul obținerii structurilor în baza GaN. Tot în capitolul 1 sunt prezentate câteva exemple de aplicații practice ale nanoarhitecturilor în baza GaN, reflectate în literatura de specialitate.

În **capitolul 2** sunt descrise principalele metode utilizate la obținerea și caracterizarea nano- și microarhitecturilor de GaN. Se descrie metoda decapării electrochimice și fotoelectrochimice, precum și metoda litografiei cu sarcină de suprafață. Sunt abordate principiile de funcționare, precum și reprezentările schematice ale instalațiilor microscopiei electronice, catodoluminescenței, microscopiei cu scanarea potențialului suprafeței și a microscopiei optice cu fluorescență. De asemenea este descris echipamentul utilizat la efectuarea măsurătorilor de caracterizare fotoelectrică la temperatura camerei și la temperaturi joase.

Capitolul 3 este dedicat nanoarhitecturilor bidimensionale obținute în urma nanostructurării GaN prin utilizarea litografiei cu sarcină de suprafață. Este prezentat un studiu amplu al emisiei catodoluminescenței de la nanomembranele ultrasubțiri de GaN, urmat de caracterizarea fotoelectrică la temperatura camerei și la temperaturi joase a nanomembranelor continui și a celor nanoperforate. Litografia cu sarcină de suprafață s-a dovedit a fi o metodă eficientă atât la crearea membranelor continui sau rețelelor de nanomembrane, cât și la crearea cristalelor fotonice în baza nanomembranelor ultrasubțiri prin introducerea dirijată a porozității. În figura 1 sunt prezentate imaginile SEM de la membrana nanoperforată suspendată. Diametrul porilor este de 270 nm, iar grosimea peretelui dintre pori este de aproximativ 80 nm. Grosimea nanomembranei este estimată la ~15 nm. Imaginea inserată în figura 1(b) prezintă μ -CL membranei nanoperforate, care demonstrează emiterea luminescenței galbene la ~2,15 eV asociate cu defectele din membrană. În aceeași imagine se observă și luminescența UV de la stratul decapat de GaN

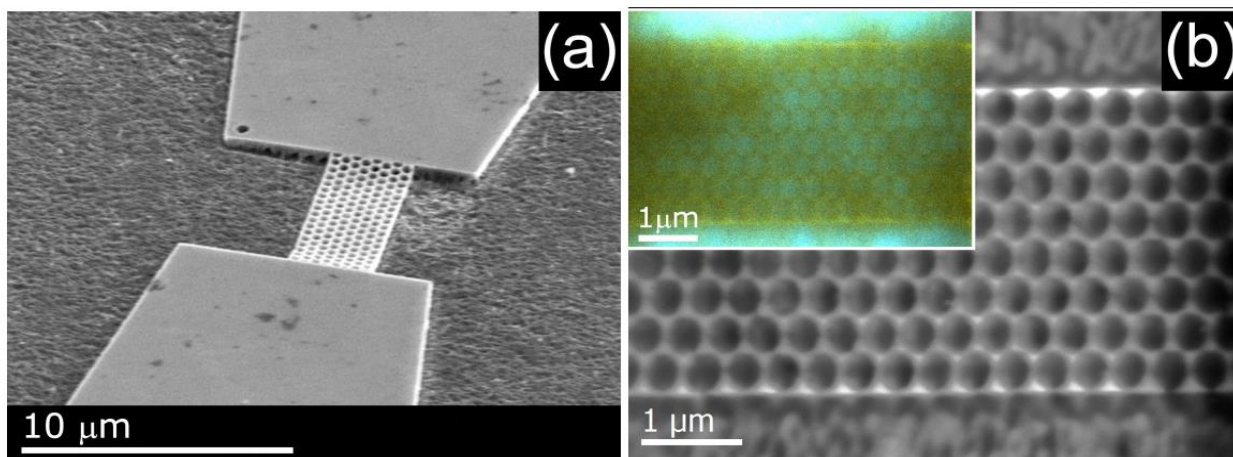


Fig. 1. (a) Imaginea SEM a nanomembranei suspendate de GaN, vedere oblică și (b) vederea de sus. Insertul din (b) reprezintă imaginea compozit a micro-CL nanomembranei.

Anterior a fost demonstrat că lungimea de undă de 355 nm nu poate induce stingerea optică în straturile epitaxiale de GaN, dar întotdeauna induce fotoconductibilitatea remanentă. Un efect similar este observat și în nanomembranele continui de GaN (2 (b)). La excitarea nanomembranelor nanoperforate cu radiația de 355 nm, după excitarea cu lampa de Hg, are loc stingerea optică parțială cu aproximativ 30% a fotoconductibilității remanente (2 (a)).

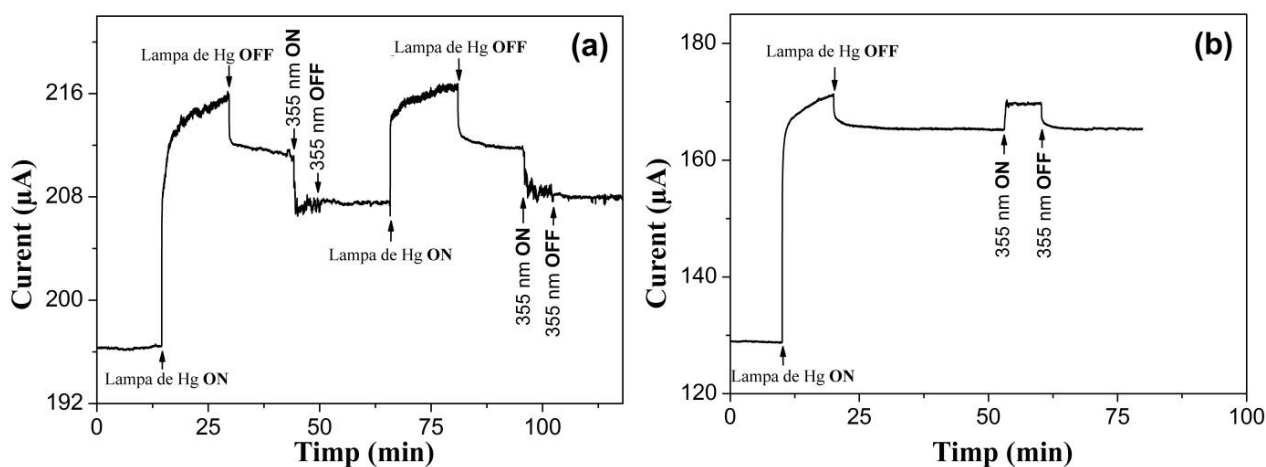


Fig. 2. Cinetica relaxării fotocurentului la temperatura de 25 K în membranele nanoperforate (a) și în membranele continui (b) de GaN la excitarea cu lumina lămpii de Hg urmată de excitarea cu lungimea de undă de 355 nm de la laserul Nd:YAG.

În figura 2 este ilustrată influența radiației cu lungimea de undă de 355 nm de diferite intensități asupra fenomenelor conductibilității remanente și a stingerii optice a fotoconductibilității în nanomembranele continui și cele nanoperforate. Pentru nanomembranele continui efectul iradierii cu 355 nm, după excitarea cu lampa de Hg, este similar pentru toate temperaturile, păstrând același trend de inducere a fotoconductibilității (figura 2 (b)). Cel mai pronunțat efect este observat

la temperatura de 300 K, fiind o consecință a creșterii fotosensibilității la temperaturi înalte. În membranele nanoperforate, însă, tendința efectului la iradierea cu 355 nm depinde atât de intensitatea luminii cât și de temperatură (figura 2 (a)). Intensitatea joasă a radiației de 355 nm (1,5 mJ) duce la creșterea fotocurentului la toate temperaturile investigate, stingerea optică nefiind observată. Dacă intensitatea radiației este relativ mare (27 mJ), atunci stingerea optică parțială poate fi observată la temperaturi joase (până la 100 K), valoarea maximă fiind la 25 K de aproximativ 30%, iar odată cu creșterea temperaturii are loc inducerea fotocurentului atingând valoarea maximă la 300 K.

Efectele observate indică spre anumite diferențe în ceea ce privește mecanismele fotoconductibilității remanente și a stingerii optice în nanomembranele continui și cele nanoperforate. Rezultatele similare ce au fost obținute pentru nanomembranele continui și pentru straturile epitaxiale de GaN sugerează că atât fotoconductibilitatea remanentă cât și stingerea optică sunt influențate de defectele metastabile. În contrast la aceasta, fotoconductibilitatea remanentă și stingerea optică în membranele nanoperforate este determinată de către stările de suprafață. Numărul mare de găuri în aceste membrane duc la extinderea regiunilor de sarcină spațială sărăcită în jurul lor, făcând astfel raportul suprafață–volum la fel ca și în nanofirele de GaN [6-8]. Este recunoscut faptul că timpul de viață mare al purtătorilor de sarcină și fotoconductibilitatea remanentă în nanofirele de GaN sunt cauzate mai curând de către încovoierea benzilor la suprafață decât de către efectele de încapsulare din volum. Încovoierea semnificativă a benzilor energetice la suprafață localizează excesul de sarcină în nanostructurile de GaN. Astfel, recombinația drastic redusă a golurilor cu electronii încapsulați la suprafață extind considerabil timpul de viață al purtătorilor de sarcină. În general, localizarea purtătorilor de sarcină induși la suprafață este propus ca fiind unul dintre mecanismele principale ale fotoconductibilității remanente în nanostructurile cu un raport mare între suprafață și volum, cum ar fi în cazul de față nanomembranele perforate.

În rezultatul caracterizării electrice a rețelelor de nanomembrane, am demonstrat existența efectului memristiv și posibilitatea creării dispozitivelor electronice de acest tip. Memristorul în baza nanomembranelor de GaN a fost realizat utilizând metoda SCL, descrisă în capitolul 2. Rețeaua de nanomembrane ultrasubțiri a fost fabricată utilizând plachete cu grosimea de 2 μm de GaN crescut prin metoda MOCVD, la tratarea preliminară a unor regiuni cu ioni de Ar⁺ la 0,5 keV și doza de 10¹¹ cm⁻². Contactele metalice din Ti/Au de 50/200 nm au fost depuse utilizând evaporarea termică în flux de electroni a firului de Ti, urmat de evaporarea termică în vid a Au (TedPella 99,99%). Dependența de timp a curentului și a tensiunii electrice poate fi explicată prin migrarea indusă de câmpul electric a sarcinilor negative încapsulate spre stările de suprafață ale nanomembranei. Migrarea poate fi observată doar pentru valori suficient de mari ale curentului și

tensiunii electrice aplicate, pentru care bariera de constrângere a sarcinilor încapsulate este micșorată. Astfel, datorită creșterii câmpului electric, sarcinile încapsulate în volumul membranei migrează spre suprafață și ocupă stările libere, participând la creșterea valorii curentului electric. Stările de suprafață sunt ocupate treptat, curentul crescând progresiv la fiecare ciclu de menținere a tensiunii electrice constante.

În figura 3 sunt prezentate imagini SEM ale membranelor nanoperforate cu un design variat al structurilor fotonice așa cum ar fi rezonatorul în formă de divizor sau ghidul de undă (figura 3 (a) și (b) respectiv). Nanomembranele au fost obținute prin metoda SCL, descrisă în capitolul 2. Au fost utilizate straturi de GaN cu grosimea de 1,5 μm , crescute MOCVD pe substrat de safir și dopate cu Si $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Diametrul găurilor în nanomembranele perforate este egal cu 150 nm, iar grosimea pereților ce separă două găuri alăturate este de 100 nm. Grosimea membranei este estimată la aproximativ 15 nm. Așa cum grosimea nanomembranei este mult mai mică decât constanta rețelei triunghiulare ($a=250 \text{ nm}$), nu mai putem considera că avem un cristal fonic bidimensional adevărat (pentru care grosimea trebuie să fie mult mai mare decât constanta rețelei).

Pentru a demonstra că stratul sub nanomembrană este decapat în totalitate și că nanomembrana este suspendată în aer în totalitate, imaginea cu o nanomembrană ruptă parțial, care s-a prăbușit în van, este prezentată în figura 3 (c).

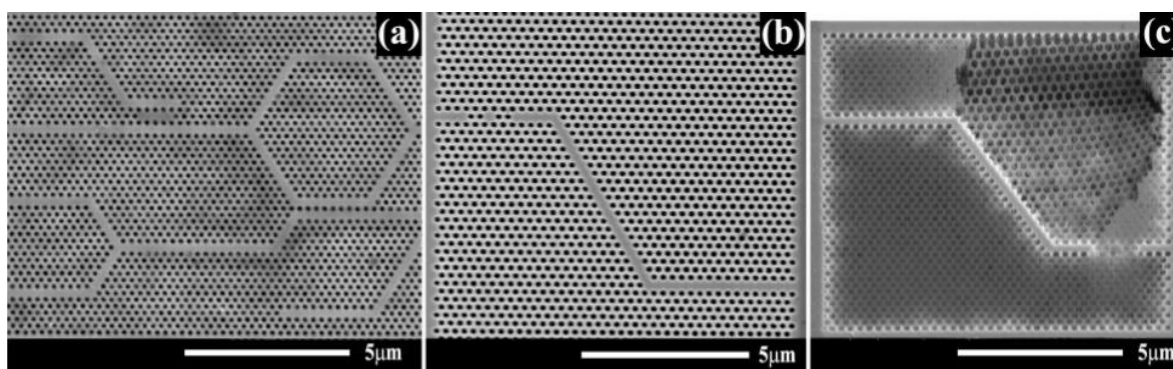


Fig. 3. Imagini SEM ale cristalelor fonice 2D fabricate în baza membranelor nanoperforate de GaN.

Este cunoscut faptul că materialele piezoelectrice se polarizează electric la aplicarea unui stimul mecanic. Amplitudinea potențialelor generate depinde de mai mulți factori, cum ar fi proprietățile materialului, orientarea cristalografică, forțele mecanice aplicate etc. Efectul piezoelectric este prezent și la scară nanometrică, ba chiar mai mult, există studii care au demonstrat că efectul piezoelectric devine mai pronunțat în nanofirele de GaN în comparație cu materialul masiv [9]. Nanomembranele și nanofirele de GaN au fost utilizate în calitate de nanobaterii în procesul de stimulare a motilității intestinale la iepuri. Datorită efectului piezoelectric în material

are loc polarizarea nanofirelor și nanomembranelor care sunt acționate de la distanță, prin intermediul ultrasunetului.

În **capitolul 4** sunt expuse o serie de nanoarhitecturi tridimensionale create atât în urma nanostructurării materialului masiv în soluție, cât și utilizând metode fizico-chimice de creștere pe substrat.

A fost investigat în profunzime procesul de creare a nanoarhitecturilor autoordonate prin nanostructurare electrochimică și fotoelectrochimică a straturilor de GaN crescute MOCVD sau a plachetelor de 350 μm, crescute prin metoda HVPE. Este demonstrată posibilitatea porosificării omogene în probele crescute MOCVD, precum și posibilitatea creării nanoarhitecturilor 3D autoorganizate în probele crescute prin metoda HVPE. A fost propus și demonstrat un model bazat pe instabilitatea sistemului și modularea direcției de creștere în procesul HVPE. În conformitate cu acest model, modularea direcției de creștere duce la încorporarea neomogenă a impurităților, iar utilizarea metodelor de nanostructurare electrochimică și fotoelectrochimică reprezintă un instrument eficient nu doar pentru investigarea calității materialului crescut, dar și pentru elaborarea dispozitivelor. În figura 4 este prezentat schematic modelul propus, conform căruia apariția oricărui tip de imperfecțiune în timpul creșterii va duce la micșorarea locală a ratei de creștere și formarea în timp a gropilor pe suprafața Ga. Aceste gropi pe suprafața Ga au forma piramidelor inversate a căror laturi sunt planele cristalografice semi-polare [10-11] a căror viteză de creștere este mai mică decât viteza planului (0001). Totodată în timpul creșterii cristalului la vârful piramidelor inversate poate să se inițieze creșterea și după alte plane cristalografice (ex. [10-12]), a căror viteză de creștere este mai mare decât ale primelor, ceea ce va contribui la umplerea piramidelor inversate în timpul creșterii. Este cunoscut faptul că încorporarea impurităților este dependentă de direcția de creștere, iar odată cu modularea direcției de creștere are loc și încorporarea neomogenă a impurităților. Acest model este confirmat de imaginea SEM din figura 4d, unde este prezentată secțiunea probei de GaN, care a fost supusă procesului de decapare fotoelectrochimică. Încorporarea neomogenă a impurităților în dependență de direcția cristalografică este demonstrată și prin creșterea microcristalelor de GaN, astfel încât vârful acestor cristale este decorat cu diferite plane cristalografice, care emit lumina CL în diferite culori datorită încorporării neomogene a impurităților în timpul creșterii.

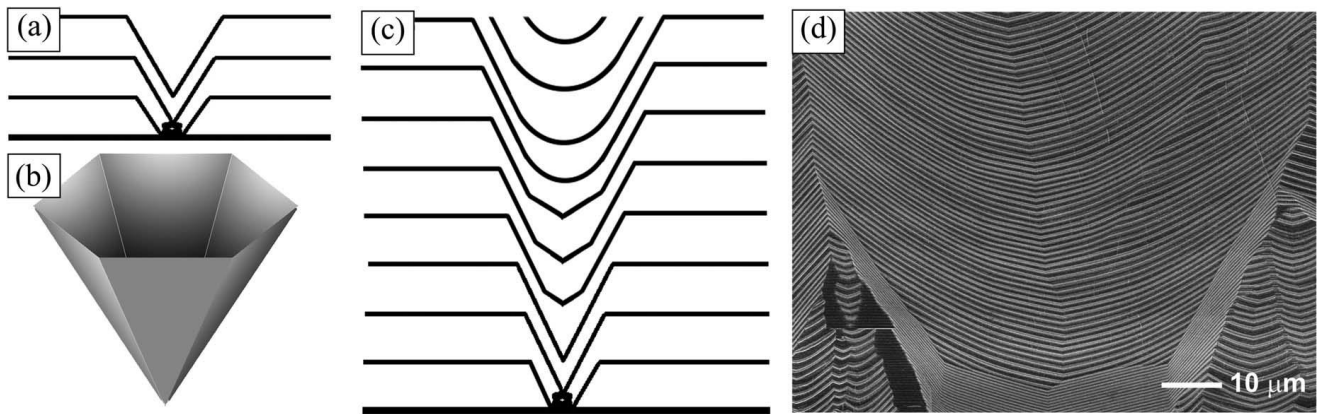


Fig. 4. Reprezentarea schematică a formării defectelor de tipul „V” deasupra unei imperfecțiuni a suprafeței, reducând local rata de creștere (a); Imaginea schematică 3D a unei gropi în forma defectelor de tipul „V” este prezentată în (b); (c) reprezintă schematica întregului proces de formare, umplere și anihilare a gropii de tipul „V”, iar în (d) este prezentată imaginea SEM a secțiunii probei ce a fost supusă decapării PEC, unde pot fi observate efectele descrise schematic în imaginea (c).

Nano- și microstructurile în baza GaN sunt foarte promițătoare pentru aplicațiile viitoare în domeniul dispozitivelor nanoelectronice, nanofotonice, nanopiezotronice și biomedicale. Majoritatea metodelor de obținere a acestor structuri (nanofire, nanocoloane, nanotuburi ș.a.) se bazează pe creșterea epitaxială bidimensională pe substrat rigid. În cazul creșterii epitaxiale necesitatea substratului potrivit, care să corespundă cu parametrii rețelei cristaline și cei de dilatare termică, este limitată după formă și dimensiuni, respectiv sunt afectate dimensiunile și cantitatea de micro- nanoarhitecturi crescute.

Aerografitul este un material foarte ușor, extrem de poros, flexibil mecanic, alcătuit dintr-o rețea 3D din tuburi de grafit interconectate între ele cu diametrul de ordinul micrometrilor, iar grosimea pereților de ~15 nm. Aerografitul este cea mai perfectă alegere în calitate de substrat pentru creșterea spațială a micro-, nanoarhitecturilor de GaN. Deoarece este o structură spațială poroasă și flexibilă, devine un potențial candidat pentru aplicațiile biomedicale. Creșterea directă a micro-, nanostructurilor de GaN pe suprafața rețelei 3D a Aerografitului este efectuată utilizând metoda creșterii din faza hidridă de vapori (HVPE). Structura hibridă rezultată în urma creșterii micro- nanocristalitelor de GaN pe Aerografit combină proprietățile de rezistență mecanică, elasticitate, piezorezistivitate și biocompatibilitate, astfel poate fi utilizat atât în electronică, cât și în nanomedicină.

Au fost creați nanosenzori ultrarapizi în baza structurilor fireforme miez-înveliș ale compușilor $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}:\text{O}_x/\text{SnO}_2$. A fost utilizat un singur nanofir în calitate de detector de UV,

care a demonstrat un timp foarte scurt de comutare și un răspuns al senzorului dependent de temperatura de funcționare.

Tot în capitolul 4 sunt prezentate și rezultatele privind interacțiunea celulelor vii cu nanoparticulele în baza materialelor semiconductoare. În particular, au fost investigate celulele endoteliale incubate cu nanoparticule de GaN, crescute pe substrat de sacrificiu din nanoparticule de ZnO. Interacțiunea celulelor endoteliale cu nanoparticulele semiconductoare necesită studii aprofundate, iar scopul de bază al acestor studii ar fi identificarea posibilităților de manipulare cu funcționalitatea celulelor. Spre deosebire de alte materiale semiconductoare intens studiate în acest domeniu, cum ar fi nanotuburile de nitrură de bor (BN) [10], titanat de bariu (BaTiO_4) [11], sau hidroxiapatită [12], nanostructurile de GaN pe lângă biocompatibilitate posedă și proprietăți piezoelectrice mai pronunțate decât materialul la scară micrometrică [13-15]. Totodată, posibilitatea integrării la scară largă a nitrurii de galiu în dispozitivele nano-opto-electronice permite ca materialul să devină un candidat perfect și pentru tehnologiile „lab-on-a-chip”.

În acest studiu, celulele endoteliale porcine au fost investigate în contact direct cu nanoparticulele de GaN. Stabilitatea la radiații și inerția chimică excelentă fac materialul promițător pentru aplicațiile biomedicale. Există totuși, cunoștințe limitate despre biocompatibilitatea GaN nanostructurat și impactul nanoparticulelor de GaN asupra celulelor vii.

Pentru testarea interacțiunii celulelor vii cu nanoparticulele de GaN au fost utilizate nanoparticule crescute pe substrat de sacrificiu de ZnO. Schema procesului de fabricare a nanoparticulelor de GaN este prezentată în figura 5.

Prepararea nanoparticulelor de GaN include câteva etape. Inițial pe un strat subțire de nanoparticule de ZnO cu dimensiunile mai mici de 50 nm sunt crescute straturi subțiri de GaN prin metoda HVPE. Ulterior stratul de ZnO este descompus, astfel materialul obținut are forma nanoparticulelor inițiale, dar compoziția chimică diferită. Galiul metalic, amoniacul (NH_3) gaz, acidul clorhidric (HCl) gaz și hidrogenul (H_2) au fost utilizate ca materii prime și gaze de transport pentru creșterea GaN. La prima etapă GaCl s-a format ca urmare a reacțiilor chimice între HCl gazos și Ga lichid. GaCl și NH_3 reacționează în zona de reacție, unde la începutul procesului temperatura a fost menținută la 600°C timp de 10 min pentru a iniția formarea germenilor de GaN pe suprafața nanoparticulelor de ZnO și apoi a crescut până la 800°C timp de încă 10 min pentru a crește un strat GaN pe nanoparticulele de ZnO. De menționat că la 800°C împreună cu creșterea GaN, nucleul de ZnO se descompune datorită fluxului de hidrogen din camera de reacție.

Nanoparticulele de GaN cu dimensiunile în domeniul 50 – 100 nm, sintetizate pe stratul de sacrificiu de ZnO au fost analizate prin metode microscopice de investigare. În conformitate cu măsurările EDX, în urma tratamentului în flux de hidrogen aproximativ 2% de ZnO rezidual au fost

identificate pe materialul rezultat. Au fost efectuate încercări de înlăturare completă a stratului de ZnO la temperaturi mai ridicate sau tratament îndelungat în flux de hidrogen. În rezultat a fost posibilă obținerea unei performanțe de mai puțin de 1% de ZnO, înlăturarea totală fiind imposibilă.

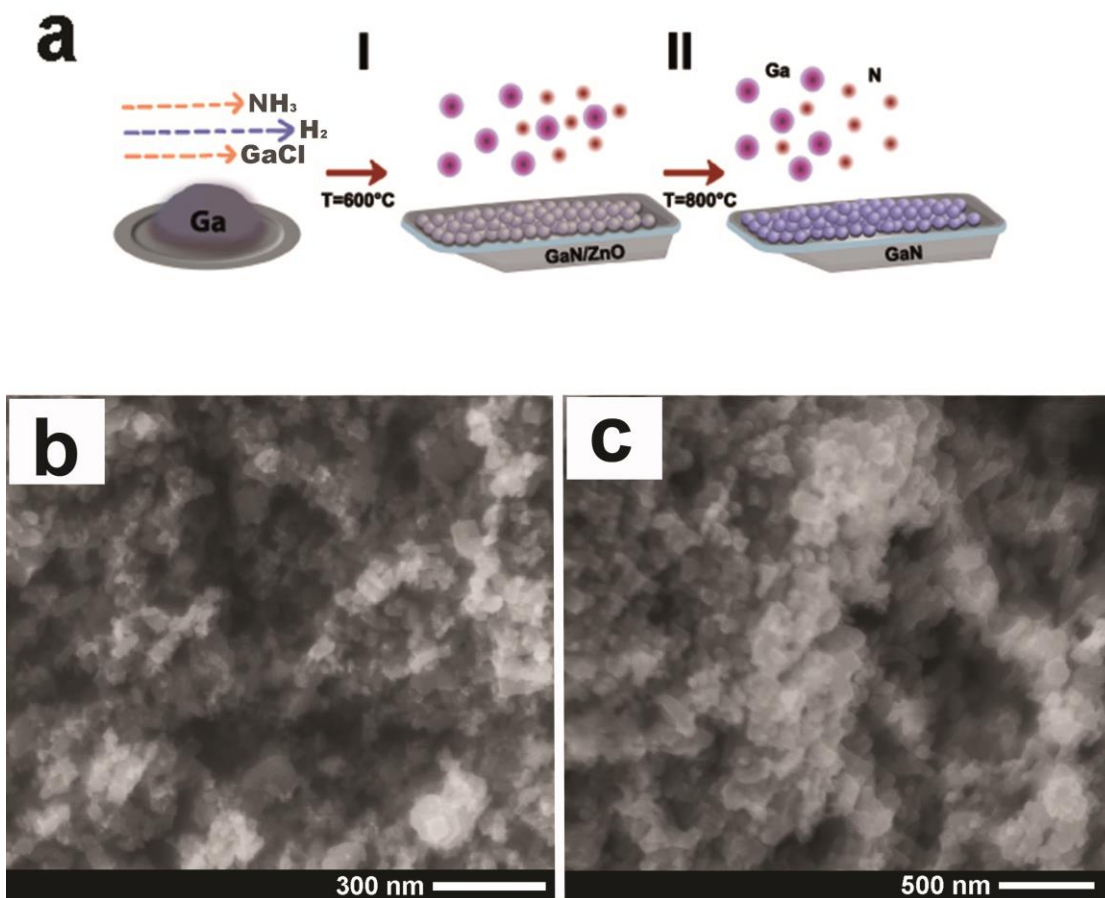


Fig. 5. Reprezentarea schematică a procesului de obținere a nanoparticulelor de GaN pe nanoparticule de sacrificiu de ZnO (a): I – procesul de nucleere a GaN la temperaturi joase și II – creșterea stratului de GaN la temperaturi ridicate cu descompunerea nucleului de ZnO; (b) și (c) reprezintă imagini SEM a nanoparticulelor din ZnO și GaN respectiv.

Ca prim pas, a fost cercetat efectul concentrației nanoparticulelor de GaN asupra proceselor de creștere a celulelor endoteliale de proveniență porcină (figura 6). Pentru controlul pozitiv al toxicității, celulele au fost supuse aceluiași cantități de nanoparticule de ZnO în mediu de cultură. După trei zile de incubare a celulelor endoteliale cu nanoparticulele semiconductoare au fost observate micșorări semnificative a numărului de celule în godeurile cu concentrația nanoparticulelor de ZnO de 50 și 100 $\mu\text{g/ml}$. Totodată, a fost observată o scădere nesemnificativă a numărului de celule viabile în godeurile expuse la nanoparticule de GaN cu concentrația de 10, 50 sau 100 $\mu\text{g/ml}$.

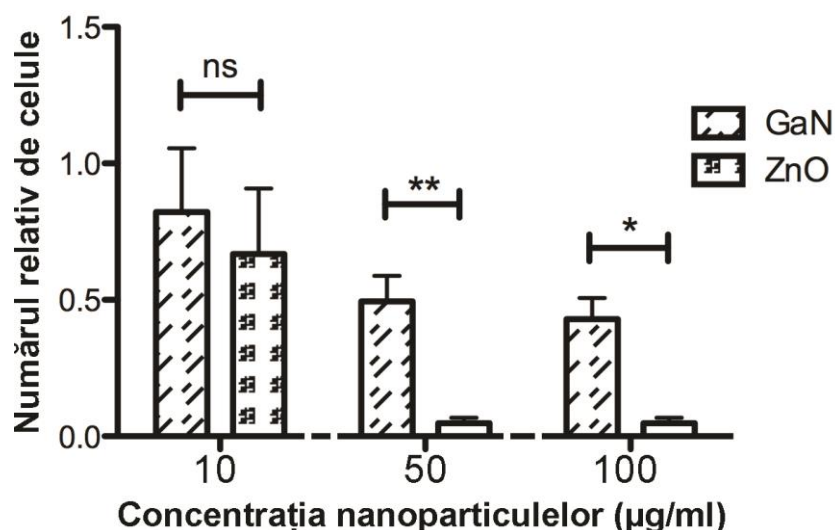


Fig. 6. Numărul relativ de celule endoteliale după 3 zile de incubare cu nanoparticule de GaN și ZnO cu concentrația de 10 µg/ml, 50 µg/ml sau 100 µg/ml. Datele sunt exprimate ca valoare medie ± deviația standardă de la 3 experimente independente a câte 3 replici fiecare, ns: nesemnificativ, * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$.

A fost demonstrată biocompatibilitatea nanoparticulelor de GaN atât libere în mediul de cultură, cât și fixate pe substrat. În figura 7 sunt prezentate imaginile optice (a) și (b), respectiv imaginea TEM (c) ale celulelor endoteliale cultivate timp de 3 zile împreună cu nanoparticule de GaN și ZnFe₂O₄. Figura 7 (a) prezintă imaginea optică preluată cu ajutorul microscopului cu fluorescență de la grupul de control, unde celulele endoteliale au fost incubate cu mediul de cultură fără adaosuri de nanoparticule. În figura 7 (b) sunt prezentate celulele endoteliale incubate în mediu de cultură EGM-2 suplimentat cu 100 µg/ml de nanoparticule de GaN/ZnFe₂O₄. La mărirea concentrației de nanoparticule în mediul de cultură, activitatea celulelor endoteliale este perturbată, proliferarea acestora fiind încetinită sau chiar stopată în cazul în care concentrația de nanoparticule este mai mare de 100 µg/ml.

În figura 7 sunt prezentate imaginile optice (a) și (b), respectiv imaginea TEM (c) și (d) ale celulelor endoteliale cultivate timp de 3 zile împreună cu nanoparticule de GaN și ZnFe₂O₄. Figura 7 (a) prezintă imaginea optică preluată cu ajutorul microscopului cu fluorescență de la grupul de control, unde celulele endoteliale au fost incubate cu mediu de cultură fără careva adaosuri de nanoparticule. În figura 7 (b) sunt prezentate celulele endoteliale incubate în mediu de cultură EGM-2 suplimentat cu 100 µg/ml de nanoparticule de GaN/ZnFe₂O₄. La mărirea concentrației de nanoparticule în mediul de cultură, activitatea celulelor endoteliale este perturbată, proliferarea acestora fiind încetinită sau chiar stopată în cazul depășirii concentrației nanoparticulelor de 100 µg/ml.

Analizând figura 7 (d) observăm că nanoparticulele sunt asimilate în interiorul celulei prin încapsularea lor în vezicule. În imaginea inserată 1 din figura 7 (d) este prezentată o veziculă tipică în care sunt prezente nanoparticulele de GaN/ZnFe₂O₄ și distribuția acestora.

În rezultatul utilizării în timpul creșterii nanoparticulelor de GaN a unui substrat de sacrificiu din nanoparticule cu proprietăți magnetice, este demonstrată posibilitatea ghidării celulelor endoteliale în lichide prin intermediul unui câmp magnetic continuu.

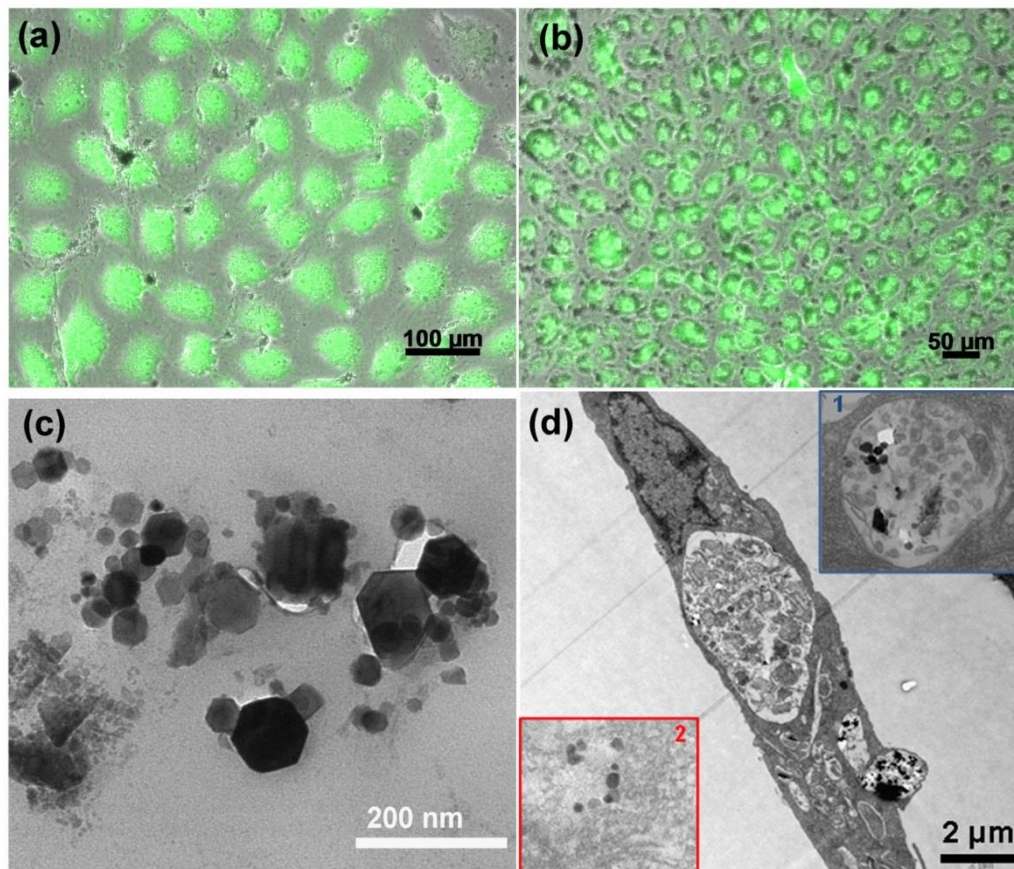


Fig. 7. (a) Imaginea optică a celulelor endoteliale după 3 zile de incubare în grupul de control și (b) în grupul cu nanoparticule în bază de GaN și ZnFe₂O₄; (c) Imaginea TEM a nanoparticulelor și (d) reprezintă imaginea TEM a secțiunii transversale a unei celule endoteliale după incubarea cu nanoparticule timp de 24 de ore.

Primele încercări de ghidare a celulelor endoteliale marcate cu nanoparticule cu proprietăți paramagnetice au fost efectuate cu ajutorul magneților permanenți fixați sub cutia unde sunt cultivate celulele endoteliale. În figura 8 este prezentată influența câmpului magnetic continuu asupra celulelor endoteliale marcate cu nanoparticule de GaN/ZnFe₂O₄. Inițial celulele au fost incubate în mediu de cultură fără de nanoparticule până la atingerea gradului de confluență de 50%. Apoi, mediul de cultură a fost înlocuit cu mediu suplinit cu nanoparticulele de GaN/ZnFe₂O₄, pentru 24 ore, timp în care confluența stratului de celule endoteliale a ajuns la 100%. Celulele au

fost pasajate prin clătirea cu PBS pentru înlăturarea reziduurilor de celule moarte sau nanoparticule neatașate, apoi a urmat detașarea stratului de celule prin tratarea lor cu enzime TrypLE™ și resuspendarea acestora în mediul de cultură.

Încapsularea nanoparticulelor în vezicule prezintă un avantaj în procesul de ghidare al acestora cu ajutorul câmpului magnetic, iar în consecință obținem ghidarea celulelor în mediile lichide de la distanță acționând asupra lor cu câmp magnetic (vezi figura 8).

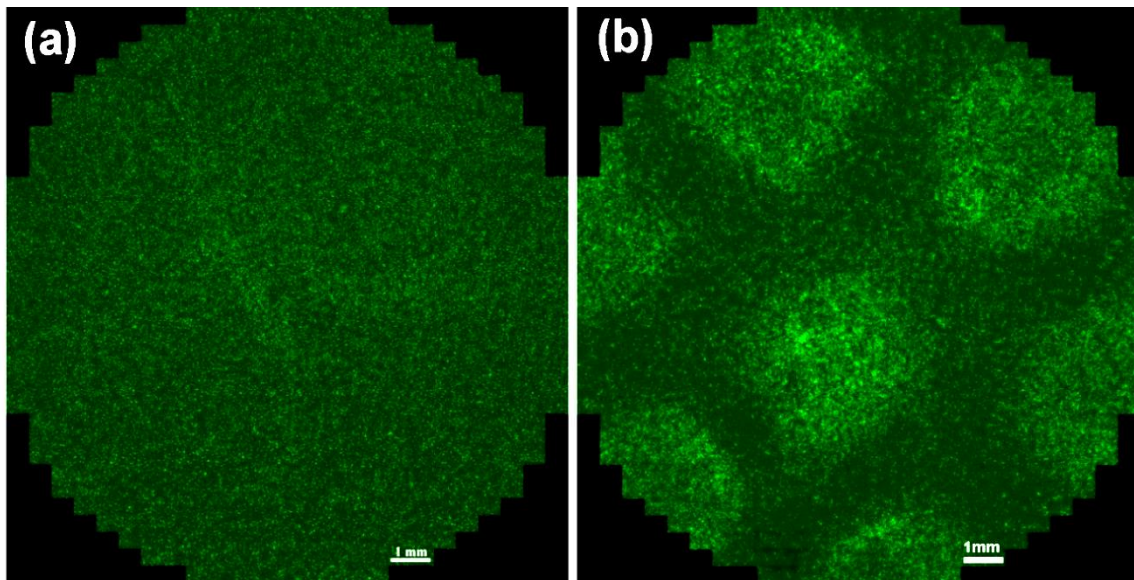


Fig. 8. (a) Imaginea celulelor endoteliale marcate cu nanoparticule magnetice în baza GaN și $ZnFe_2O_4$ și incubate în lipsa câmpului magnetic; (b) - distribuția celulelor endoteliale marcate cu nanoparticule magnetice și incubate în gradient al câmpului magnetic.

Rezultatele sunt promițătoare pentru aplicațiile privind marcarea celulelor cu nanoparticule și manipularea ulterioară a funcționalității acestora sau ghidarea celulelor în organism. Marcarea celulelor cu nanoparticule ar putea fi aplicată la tratarea afecțiunilor vasculare, prin injectarea nanoparticulelor în zone cu vascularizare ridicată, cum ar fi afecțiuni oculare, unde accesul direct este foarte anevoios și ar putea duce la distrugerea țesutului sănătos provocând afecțiuni ale văzului. Terapiile celulare care cu ajutorul unui câmp electric sau magnetic exterior implică ghidarea celulelor endoteliale marcate către regiunile vasculare afectate ar putea accelera procesul de revascularizare prin promovarea integrării stratului endotelial. De menționat faptul că fiecare divizie celulară va reduce cu 50% numărul de nanoparticule încorporate într-o celulă, acțiunea mecanică a nanoparticulelor de GaN asupra unei singure celule se va diminua în timp.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Gama structurilor cu arhitectură spațială 2D și 3D în baza GaN a fost diversificată prin obținerea următoarelor structuri cu potențial aplicativ:

1. Au fost obținute nanomembrane și rețele de nanomembrane în baza GaN utilizând litografia cu sarcină de suprafață, care prin caracterizarea electrică și fotoelectrică au evidențiat potențialul aplicativ în dispozitive electronice de memorie nonvolatilă, cristale fotonice și în biomedicină.
2. În baza rețelelor de nanomembrane de GaN a fost elaborat și demonstrat experimental dispozitivul electronic cu memorie non-volatilă – memristorul. În rezultatul caracterizării electrice a fost dezvăluită natura efectului memristiv în nanomembranele de GaN. În conformitate cu modelul propus, sarcinile electrice, induse de prelucrarea cu ioni și încapsulate în nanomembrană, migrează dintr-o capcană în alta sub acțiunea câmpului electric, până când ajung la stările de suprafață [16].
3. A fost demonstrată o metodă alternativă de tratament al maladiilor gastro-intestinale bazată pe utilizarea nanomembranelor și nanofirelor de GaN în calitate de nanobaterii polarizate de la distanță prin intermediul câmpului ultrasonor. În particular, s-a demonstrat stimularea motilității tractului gastro-intestinal la iepuri și șobolani prin injectarea nanoparticulelor în peretele intestinal [17].
4. Au fost obținute structuri spațiale 3D autoordonate în baza plachetelor polare de GaN crescute prin metoda HVPE, utilizând metode electrochimice și fotoelectrochimice de nanostructurare. A fost demonstrat și explicat un fenomen de modulare spațială a conductivității probei, ceea ce a condus la elaborarea unui model de încorporare alternantă a impurităților [18]. Au fost scoase în evidență noi oportunități pentru crearea dirijată a structurilor cu porozitate alternantă (cristale fotonice, reflectoare Bragg distribuite etc.) bazate pe modularea intenționată a direcției de creștere.
5. A fost elaborată tehnologia de sinteză prin metoda HVPE a rețelelor hibride de Aerografite-GaN, interconectate și mecanic flexibile, care constă în creșterea directă și rapidă într-un singur proces tehnologic a micro- și nanocristalitelor de GaN pe suprafața microtuburilor de Aerografite [19]. S-a demonstrat stabilitatea micro- și nanostructurilor de GaN fixate pe pereții Aerografitului ce previne aglomerarea lor în aplicațiile biomedicale.
6. Prin creșterea unui strat mixt de GaN și Ga₂O₃ pe nanofire din SnO₂ s-a demonstrat sensibilitatea sporită la lumina UV, comparativ cu sensibilitatea nanofirelor de SnO₂ pur. Nanosenzorii elaborați în baza unui singur nanofir au demonstrat un timp de răspuns de ordinul milisecundelor și raportul $I_{ON}/I_{OFF}=10^4$ atât în condiții de vid, cât și în aer [20].

7. În rezultatul studierii interacțiunii celulelor vii cu nanoparticule în baza materialelor semiconductoare de GaN, ZnO și ZnFe₂O₄ s-a stabilit, că activitatea celulelor endoteliale este influențată de tipul materialului, concentrația sa în mediul de cultură precum și de starea acestuia. Prin fixarea nanoparticulelor de GaN pe siliconul biocompatibil, neaderent pentru celule, s-a demonstrat îmbunătățirea adeziunii celulelor pe suprafețele funcționalizate, fără a fi observate semne de toxicitate la creșterea concentrației nanoparticulelor, astfel demonstrând biocompatibilitatea nanostructurilor de GaN [21].
8. S-a stabilit localizarea nanoparticulelor în interiorul celulelor și anume în veziculele lor. A fost demonstrată ghidarea dirijată a celulelor endoteliale prin marcarea prealabilă cu nanoparticule magnetice și plasarea acestora în gradient continuu al câmpului magnetic. S-a dovedit că viabilitatea celulelor nu este influențată de acționarea câmpului magnetic. Ghidarea celulelor marcate cu nanoparticule cu proprietăți magnetice și piezoelectrice deschide posibilități noi de tratament bazat pe terapia celulară.

RECOMANDĂRI:

1. Cu scopul aplicării nanomembranelor de GaN la elaborarea dispozitivelor electronice se recomandă continuarea cercetărilor în domeniul memristorilor și anume investigarea influenței dimensiunilor nanomembranelor precum și influența nanoperforării dirijate a lor asupra efectelor de memorare.
2. Modularea intenționată 3D a conductivității probei prin dopare neomogenă în timpul creșterii se recomandă a fi implementată pentru crearea cristalelor fotonice 3D în baza GaN prin decapare electrochimică.
3. Metoda de creștere a nanoparticulelor de GaN pe substrat cu arhitectură spațială 3D cum este aerografitul se recomandă pentru obținerea nano- și microcristalelor de GaN în cantități relativ mari.
4. Se recomandă aprofundarea investigațiilor legate de aplicații biomedicale, în particular: (a) a influenței de lungă durată a nanoparticulelor chimic stabile în baza GaN asupra modificărilor fenotipice sau genotipice ale celulelor vii; (b) utilizarea nanoparticulelor cu proprietăți piezoelectrice în procesele de stimulare neuronală și (c) utilizarea nanoparticulelor cu proprietăți magnetice pentru ghidarea celulelor în interiorul organismelor vii.

BIBLIOGRAFIE

1. Smith S. GaN Semiconductor Devices Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast 2016 – 2024. <https://www.reportbuyer.com/product/4239926/gan-semiconductor-devices-market-global-industry-analysis-size-share-growth-trends-and-forecast-2016-2024.html> accesat la 18.12.2016.
2. Nakamura S., Iwasa N., Senoh M. și Mukai T. Hole compensation mechanism of p-type GaN films. În: Japanese Journal of Applied Physics, 1992, vol. 31(1), nr. 5A, p. 1258
3. Nakamura S., Mukai T. și Senoh M. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes. În: Applied Physics Letters, 1994, vol. 64, p. 1687-1689.
4. 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. În: Acta Biomaterialia, 2012, nr. 8(2), p. 728–733.
5. Martinez-Boubeta C., Simeonidis K., Makridis A., Angelakeris M., Iglesias O., Guardia P., Cabot A., Yedra L., Estrade S., Peiro F., Saghi Z., Midgley P. A., Conde-Lebaron I., Serantes D., Baldomir D. Learning from Nature to Improve the Heat Generation of Iron-Oxide Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia Applications. În: Scientific Reports, 2013, 1652.
6. Marino A., Arai S., Hou Y., Sinibaldi E., Pellegrino M., Chang Y. –T., Mazzolai B., Mattoli V., Suzuki M., Ciofani G. Piezoelectric Nanoparticle-Assisted Wireless Neuronal Stimulation. În: ACS Nano, 2015, vol. 9, nr. 5, p. 7678-7689.
7. Chen H.-Y., Chen R.-S., Rajan N.K., Chang F.-C., Chen L.-C., Chen K.-H., Yang Y.-J., Reed M.A. Size-dependent persistent photocurrent and surface band bending in *m*-axial GaN nanowires. În: Physical Review B, 2011, vol. 84, p. 205443.
8. Calarco R., Marso M., Richter T., Aykanat A.I., Meijers R., Hart A.V.D., Stoica T., Luth H. Spatial distribution of defect luminescence in GaN nanowires. În: Nano Letters, 2005. vol. 5, p. 981.
9. Munoz E., Monroy E., Garrido J.A., Izpura I., Sanchez F.J., Sanchez-Garcia M.A. Beaumont B., Gibart P. Photoconductor gain mechanisms in GaN ultraviolet detectors. În: Applied Physics Letters, 1997, vol. 71, p. 870.
10. Minary-Jolandan M., Bernal R.A., Kuljanishvili I., Parpoil V., Espinosa H.D. Individual GaN Nanowires Exhibit Strong Piezoelectricity in 3D. În: Nano Letters, 2012, vol. 12(2), p. 970-976.
11. Ciofani G., Danti S., D'Alessandro D., Ricotti L., Moscato S., Bertoni G., Falqui A., Berrettini S., Petrini M., Mattoli V., Menciacchi A. Enhancement of neurite outgrowth in neuronal-like

- cells following boron nitride nanotube-mediated stimulation. În: ACS Nano, 2010, vol. 4(10), p. 6267-6277.
12. Marino A., Arai S., Hou Y., Sinibaldi E., Pellegrino M., Chang Y.T., Mazzolai B., Mattoli V., Suzuki M., Ciofani G. Piezoelectric nanoparticle-assisted wireless neuronal stimulation. În: ACS Nano, 2015, vol. 9(7), p. 7678-7689.
 13. Lang S.B., Tofail S.A.M., Kholkin A.L., Wojtaś M., Gregor M., Gandhi A.A., Wang Y., Bauer S., Krause M., Plecenik A. Ferroelectric polarization in nanocrystalline hydroxiapatite thin films on silicon. În: Scientific Reports, 2013, vol. 3, p. 2215.
 14. Agrawal R., Espinosa H.D. Giant piezoelectric size effects in zinc oxide and gallium nitride nanowires. A first principles investigation. În: Nano Letters, 2011, vol. 11, nr. 2, p. 786-790.
 15. Minary-Jolandan M., Bernal R.A., Kuljanishvili I., Parpoil V., Espinosa H.D. Individual GaN nanowires exhibit strong piezoelectricity in 3D. În: Nano Letters, 2012, vol. 12, nr. 2, p. 970-976.
 16. Dragoman M., Tiginyanu I., Dragoman D., Braniste T. și Ciobanu V. Memristive GaN ultrathin suspended membrane array. În: Nanotechnology, 2016, nr. 27, 295204.
 17. Hotineanu V., Tighineanu I., Cazac A., Scorpan A., Popa V., Braniște F., Bortă E., Țurcan V., Talpă D., Botnarenco F. Stimularea artificială a motilității tractului gastrointestinal cu nanoparticule semiconductoare. Buletinul AȘM, categoria C, 2016, nr. 1, 132.
 18. Tiginyanu I., Stevens-Kalceff M.A., Sarua A., Braniste T., Monaico E., Popa V., Andrade H.D., Thomas J.O., Raevschi S., Schulte K., Adelung R. Self-organized three-dimensional nanostructured architectures in bulk GaN generated by spatial modulation of doping. În: ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2016, vol. 5, p. 218-227.
 19. Schuchardt A., Braniste T., Mishra Y.K., Deng M.D., Mecklenburg M., Stevens-Kalceff M.A., Raevschi S., Schulte K., Kienle L., Adelung R., Tiginyanu I. Three-dimensional Aerographite-GaN hybrid networks: Single step fabrication of porous and mechanically flexible materials for multifunctional applications. În: Scientific Reports, 2015, vol. 5, p. 8839.
 20. Lupan O., Braniste T., Deng M., Ghimpu L., Paulowicz I., Mishra Y. K., Kienle L., Adelung R., Tiginyanu I. Rapid switching and ultra-responsive nanosensors based on individual shell-core Ga₂O₃/GaN:O_x@SnO₂ nanobelt with nanocrystalline shell in mixed phases. În: Sensors and Actuators B. 2015, nr. 221, 544.
 21. Braniste T., Tiginyanu I., Horvath T., Raevschi S., Cebotari S., Lux M., Haverich A., și Hilfiker A. Viability and proliferation of endothelial cells upon exposure to GaN nanoparticles. În: Beilstein Journal of Nanotechnology, 2016, nr. 7, p. 1330-1337.

LISTA PUBLICAȚIILOR AUTORULUI LA TEMA TEZEI

Articole în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS:

1. Schuchardt A., **Braniste T.**, Mishra Y. K., Deng M., Mecklenburg M., Stevens-Kalceff M. A., Raevschi S., Schulte K., Kienle L., Adelung R. și Tiginyanu I. Three-dimensional Aerographite-GaN hybrid networks: Single step fabrication of porous and mechanically flexible materials for multifunctional applications. În: **Scientific Reports**, 2015, nr. 5, 8839, (8p); **IF=5,57**.
2. Lupan O., **Braniste T.**, Deng M., Ghimpu L., Paulowicz I., Mishra Y. K., Kienle L., Adelung R., Tiginyanu I. Rapid switching and ultra-responsive nanosensors based on individual shell–core Ga₂O₃/GaN:O_x@SnO₂ nanobelt with nanocrystalline shell in mixed phases. În: *Sensors and Actuators B*. 2015, nr. 221, 544, (11p); **IF=4,76**.
3. Dragoman M., Tiginyanu I., Dragoman D., **Braniste T.** și Ciobanu V. Memristive GaN ultrathin suspended membrane array. În: *Nanotechnology*, 2016, nr. 27, 295204, (5p); **IF=3,82**.
4. Volciuc O., **Braniste T.**, Tiginyanu I., Stevens-Kalceff M. A., Ebeling J., Aschenbrenner T., Hommel D., Ursaki V. și Gutowski J. The impact of nanoporation on persistent photoconductivity and optical quenching effects in suspended GaN nanomembranes. În: **Applied Physics Letters**, 2013, nr. 103, 243113, (4p); **IF=3,14**.
5. **Braniste T.**, Tiginyanu I., Horvath T., Raevschi S., Cebotari S., Lux M., Haverich A., și Hilfiker A. Viability and proliferation of endothelial cells upon exposure to GaN nanoparticles. În: **Beilstein Journal of Nanotechnology**, 2016, nr. 7, p. 1330-1337; **IF=2,77**.
6. Stevens-Kalceff M. A., Tiginyanu I. M., Popa V., **Braniste T.** și Brenner P. Cathodoluminescence characterization of suspended GaN nanomembranes. În: **Journal of Applied Physics**. 2013, nr. 114, 043516 (12p); **IF=2,1**.
7. Tiginyanu I., Stevens-Kalceff M. A., Sarua A., **Braniste T.**, Monaco E. , Popa V., Andrade H. D., Thomas J. O., Raevschi S., Schulte K. și Adelung R. Self-organized three-dimensional nanostructured architectures in bulk GaN generated by spatial modulation of doping. În: *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2016, vol. 5, nr. 5, p. 218-227; **IF=1,55**.

8. Popa V., **Braniste T.**, Stevens-Kalceff M. A., Gerthsen D., Brenner P., Postolache V., Ursaki V., și Tiginyanu I. M. Yellow luminescence and optical quenching of photoconductivity in ultrathin suspended GaN membranes produced by Surface Charge Lithography. În: Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, 2012, nr. 7, p. 730-734; **IF=0,38**.

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

9. **Braniste T.** Interacțiunea celulelor vii cu nanostructuri din compuși semiconductori. Meridian Ingineresc, categoria C, 2016, vol. 3, p. 50-55;
10. Hotineanu V., Tighineanu I., Cazac A., Scorpan A., Popa V., **Braniște F.**, Bortă E., Țurcan V., Talpă D., Botnarenco F. Stimularea artificială a motilității tractului gastrointestinal cu nanoparticule semiconductoare. **Buletinul AȘM**, categoria C, 2016, nr. 1, 132-135;

Articole în culegeri de lucrări ale conferințelor internaționale:

11. **Braniste T.**, Popa V., Martin D., Carlin J.-F., Ursaki V., Grandjean N., Tiginyanu I. The impact of porosification upon luminescence of HVPE grown GaN and the influence of the porous layer upon the quality of the overgrown GaN film. În: Tezele conferinței: 3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Chisinau, Moldova, 23-26 Septembrie 2015, Ed.: Șontea V. și Tighineanu I. Springer Science+Business Media Singapore, 2016, vol. 55, p. 81-84.
12. Volciuc O., **Braniște T.**, Sergentu V., Ursaki V., Tiginyanu I. M. și Gutowski J. Fabrication of photonic crystal circuits based on GaN ultrathin membranes by maskless lithography. În: Tezele conferinței SPIE-Nanotechnology VII, 2015, vol. 9519, 951904, (9p).
13. Stevens-Kalceff M. A., Tiginyanu I. M., Popa V., **Braniște T.**, Brenner P. Effects of morphology on the emission of photons from GaN membranes fabricated using Surface Charge Lithography. În: Tezele conferinței: SPIE Nanotechnology VI, 3013, vol. 8766, 87660I, (6p).
14. Popa V., **Braniste T.**, Tiginyanu I. M., Lisii C., Nacu V. Nanoparticles for cells proliferation enhancement. În: Tezele conferinței: 2nd International conference on nanotechnologies and biomedical engineering, ISBN 978-9975-62-343-8, Chisinau, Universitatea Tehnică a Moldovei, 2013, p. 71-74;

Culegeri de lucrări ale conferințelor naționale:

15. **Braniște T.** Cultivarea celulelor endoteliale pe suprafețe funcționalizate cu nanoparticule în baza GaN. În: Tezele conferinței: Conferința tehnico-științifică a colaboratorilor, doctoranzilor și studenților. ISBN 978-9975-45-440-7. Chișinău, Universitatea Tehnică a Moldovei, 2015 vol.1. p 138-141.

Materiale/ teze la forurile conferințe internaționale (peste hotare):

16. **Braniste T.,** Popa V., Volciuc O., Tiginyanu I. Optoelectronic properties of gallium nitride thin membranes. Prezentat la: 11th International Conference on Optics “Micro- to Nano-Photonics IV”. 1-4 Septembrie 2015, București, România;

Conferințe internaționale în republică:

17. **Braniste T.,** Tiginyanu I., Horvath T., Raevschi S., Gridenco O., Cebotari S. și Hilfiker A. Guiding of endothelial cells targeted with semiconductor material nanoparticles. Prezentat la: 3rd International Conference on Health Technology Management, ISBN 978-9975-51-774-4, 6-7 Octombrie 2016, Chișinău, Moldova, p. 45.

Brevet de invenție: „Metodă de stimulare a motilității tractului gastrointestinal” Hotineanu Vladimir, Scorpan Anatol, Cazac Anatol, Tighineanu Ion, Popa Veaceslav, Braniște Fiodor. Brevet de invenție în R. Moldova nr.4307 MD din: 31.10.2014.

ADNOTARE

la teza competitorului Braniște Fiodor „**Nanoarhitecturi bi- și tridimensionale în baza GaN pentru aplicații ingineresti**” înaintată pentru conferirea gradului de doctor în științe tehnice la specialitatea 233.01 „Nano-microelectronică și optoelectronică”

Structura tezei: Teza înaintată spre susținere a fost realizată la Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, 2017, este scrisă în limba română și constă din introducere, 4 capitole, concluzii generale și bibliografie (208 titluri), fiind expusă pe 132 pagini de text de bază (până la bibliografie), conținând 81 figuri și 2 tabele. Rezultatele obținute au fost publicate în 17 lucrări științifice, dintre care 8 articole în reviste internaționale, 2 articole în reviste naționale și 7 publicații la conferințe naționale și internaționale.

Cuvinte cheie: Nanotehnologie, GaN, nanomembrane, cristale fotonice, memristor, senzori, celule endoteliale, ghidarea celulelor, încapsularea nanoparticulelor.

Domeniul de studiu: Nanotehnologii și nanomateriale noi multifuncționale.

Scopul: Elaborarea condițiilor tehnologice de creare a nano- și micro-arhitecturilor 2D și 3D în baza GaN pentru utilizare în domeniile electronicii, fotonicii, optoelectronicii și nanomedicinii.

Obiectivele lucrării: Identificarea condițiilor tehnologice de creare a nanomembranelor ultrasubțiri integral suspendate în baza GaN și elaborarea de dispozitive electronice, fotonice și senzitive. Identificarea condițiilor tehnologice de nanostructurare în volum a straturilor subțiri de GaN crescute MOCVD și a substraturilor de GaN crescute HVPE pentru crearea structurilor ordonate 3D. Evaluarea gradului de toxicitate și a influenței nanoparticulelor în baza materialelor semiconductoare asupra celulelor vii. Identificarea condițiilor tehnologice de obținere a nanoarhitecturilor în baza GaN distribuite pe substrat cu arhitectură spațială.

Noutatea și originalitatea: Au fost elaborate elemente de dispozitive electronice și fotonice în baza nanomembranelor de GaN obținute prin metoda litografiei cu sarcină de suprafață. În baza metodelor de nanostructurare electrochimică și fotoelectrochimică a fost propus un model de creștere a cristalului de GaN și de încorporare neomogenă a impurităților în timpul creșterii. În premieră a fost demonstrată biocompatibilitatea nanoparticulelor de GaN în raport cu celulele vii. Nanoparticulele de GaN au fost localizate în interiorul celulelor endoteliale și s-a demonstrat posibilitatea de mișcare dirijată a acestora la marcarea cu nanoparticule magnetice.

Problema științifică principală soluționată în lucrare constă în elaborarea condițiilor tehnologice de creare a nanomembranelor ultrasubțiri și a nanoparticulelor de GaN pentru utilizarea în aplicații practice. A fost soluționată problema fixării nanoparticulelor pe un substrat cu arhitectura spațială și a fost demonstrată biocompatibilitatea nanoparticulelor de GaN în raport cu celulele endoteliale.

Semnificația teoretică: În lucrare este prezentat un model de încorporare a impurităților în timpul procesului de creștere a substraturilor de GaN prin metoda HVPE, care este confirmat prin metode de nanostructurare electrochimică și fotoelectrochimică.

Valoarea aplicativă a lucrării: În lucrare sunt prezentate aplicații practice în baza nanomembranelor de GaN, cum ar fi memristorul, cristalele fotonice, precum și aplicațiile biomedicale. Creșterea directă a micro- și nanocristalelor de GaN pe rețeaua spațială de aerografrit este importantă pentru obținerea cantităților relativ mari de micro- și nanoparticule separate. Încapsularea nanoparticulelor de către celulele endoteliale permite dezvoltarea aplicațiilor de mișcare dirijată și de influențare de la distanță asupra celulelor vii.

Implementarea rezultatelor științifice: În baza rezultatelor obținute a fost eliberat un brevet de invenție în Republica Moldova.

АННОТАЦИЯ

Диссертация «Двумерные и трёхмерные нанoarхитектуры на основе GaN для инженерных приложения» Фёдора Браниште, соискателя на степень доктора технических наук по специальности 233.01 «Нано-микроэлектроника и оптоэлектроника».

Структура диссертации: Работа, вынесенная на защиту, была выполнена в Техническом Университете Молдовы, г. Кишинев, 2017, она написана на румынском языке и состоит из введения, 4 глав, общих выводов и библиографии (208 наименований), основной текст изложен на 132 страницах, содержит 81 фигуру и 2 таблицы. Результаты научной деятельности опубликованы в 20 работах, из них 8 статей в международных журналах, 2 статьи в национальных журналах и 10 публикаций национальных и международных конференций.

Ключевые слова: Нанотехнологии, GaN, наномембраны, сенсоры, эндотелиальные клетки, фиксация наночастиц.

Область исследования: Нанотехнологии и новые multifункциональные наноматериалы.

Цель: Разработка технологии создания нано- и микро- архитектур 2D и 3D на основе GaN с применением в электронике, фотонике, сенсорике и наномедицине.

Задачи работы: Определение технологических условий для создания ультратонких подвешенных наномембран из GaN и разработка электронных, фотонных устройств и сенсоров. Определение технологических условий для пространственного наноструктурирования тонких слоев GaN, выращенных по методу MOCVD и HVPE, для создания упорядоченных трёхмерных структур. Оценка влияния полупроводниковых наночастиц на живые клетки. Определение степени токсичности наночастиц в зависимости от химического состава, концентрации или состояния (взвешенного в жидкости или прикрепленного к поверхности). Определение технологических условий получения пространственно распределенных и стабильных в жидкости GaN нанoarхитектур для предотвращения их агломерации. Исследование полученных структур.

Новизна и оригинальность: Методом литографии заряженных поверхностей были созданы электронные и фотонные элементы на основе GaN наномембран. Вследствие изучения процессов химического наноструктурирования была предложена модель роста GaN кристаллов.

Основная научная проблема, решенная в диссертации, заключается в: разработке технологических условий создания ультратонких мембран GaN для практического применения в качестве мемристоров, фотонных кристаллов и в биомедицинских целях. Была решена задача агломерации наночастиц через их выращивание на пространственных подложках. Была доказана биосовместимость наночастиц GaN с эндотелиальными клетками.

Теоретическая и прикладная ценность работы: Практическая значимость исследования состоит в разработке мемристоров на базе наномембран и фотонных кристаллов на базе наноперфорированных GaN мембран. В данной работе представлена модель поглощения примесей в процессе выращивания кристаллов GaN по методу HVPE. Эту модель поддерживают и эксперименты по химическому наноструктурированию. Выращивание микрокристаллов GaN на пространственных сетях аэрографа важна для получения большого числа отдельных наночастиц, а также для использования гибридных структур AG-GaN в случаях, когда необходимо пространственное распределение наночастиц. Изучение взаимодействия GaN наночастиц с живыми клетками и оценка их токсичности способствует развитию нано-наук через проектирование и изготовление «умных» наноматериалов на базе GaN, способных решить сложные проблемы медицинской визуализации и лечения.

Внедрение научных результатов: На основе достигнутых результатов был получен патент в Республике Молдова.

ABSTRACT

of the thesis „**Two- and three-dimensional nanoarchitectures based on GaN for engineering applications**”, presented by **Fiodor Branîște** for obtaining the Doctor of Engineering degree at the specialty 233.01 „Nano-microelectronics and optoelectronics”.

Thesis structure: The thesis was realized at the National Center for Materials Study and Testing, Technical University of Moldova, Chisinau, 2017. It is written in Romanian and consists of introduction, 4 chapters, general conclusions and bibliography (208 references). The content of the thesis is exposed on 132 pages of basic text, contains 81 figures and 2 tables. The obtained results were published in 17 scientific papers, including 8 articles in international journals, 2 articles in national journals and 7 publications at national and international conferences.

Keywords: Nanotechnologies, GaN, nanomembranes, photonic crystals, sensors, endothelial cells, nanomedicine, living cells guiding.

Field of study: Nanotechnologies and new multifunctional nanomaterials.

Aim of the work: Elaboration of technological conditions for fabrication of GaN based 2D and 3D nano- and microarchitectures for applications in electronics, photonics and nanomedicine.

Objectives: Determination of technological conditions for fabrication of free-standing GaN ultrathin nanomembranes and fabrication of sensors, electronic and photonic devices. Identification of technological conditions for the spatial nanostructuring of GaN thin layers grown by MOCVD method and of GaN substrates grown by HVPE method for the fabrication of ordered 3D structures. Evaluation of the impact of semiconductor material nanoparticles incubated with living endothelial cells. The biocompatibility study on nanoparticles in dependence of chemical composition, concentration and state. Identification of technological conditions which permit to avoid the aggregation effect of GaN nanoparticles in liquid medium.

Novelty and scientific originality: The development of electronic and photonic devices based on GaN nanomembranes fabricated using the Surface Charge Lithography technique. GaN crystal growth model and the nonuniform process of incorporation and distribution of impurities during the growth process is proposed and demonstrated.

The solved scientific problem: Determination of technological conditions for fabrication of GaN ultrathin nanomembranes for using in practical applications such as memristors, photonic crystals and biomedical applications. The nanoparticle agglomeration problem was solved using direct HVPE growth process of GaN nanocrystals on a substrate with spatial architecture. The biocompatibility of GaN nanoparticles with endothelial cells was demonstrated.

Theoretical significance and practical value of the work: In this work it is proposed and demonstrated a model of incorporation and non-uniform distribution of the impurities during the growth process of GaN substrates. The practical importance of the work reside in the elaborated applications, such as memristor device based on network of GaN nanomembranes, photonic crystals fabricated on nanoporated GaN membranes. Direct growth of GaN microcrystals on aerographite spatial network is important for fabrication of relatively high quantities of independent nanoparticles. The nanoparticle uptake by the endothelial cells is important for the development of biomedical applications which imply electrical stimulation of living tissue or cells guiding in the liquid environments. These results are important for the tissue engineering field in particular for the development of directed cell based therapy and remote electrical stimulation.

Implementation of scientific results: According to the obtained results, a patent was published in the Republic of Moldova.

BRANIȘTE FIODOR

**NANOARHITECTURI BI- ȘI TRIDIMENSIONALE ÎN BAZA GaN
PENTRU APLICAȚII INGINEREȘTI**

233.01 NANO-MICROELECTRONICĂ ȘI OPTOELECTRONICĂ

Autoreferatul tezei de doctor în științe tehnice

Aprobat spre tipar: 24.03.2017
Hârtie offset. Tipar RISO
Coli de tipar: 2,0

Formatul hârtiei 60x84 1/16
Tiraj: 50 ex.
Comanda nr. _____

UTM, 2004, Chișinău, bd. Ștefan cel Mare și Sfint, 168.
Secția Redactare și Editare a UTM
2045, Chișinău, str. Studenților 9/9