

UNIVERSITATEA TEHNICĂ 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

Teză de doctor în științe tehnice

Conducător științific:

TIGHINEANU Ion,
dr. hab, prof. univ.,
academician

Autor:

BRANIȘTE Fiodor

CHIȘINĂU, 2017

© **Braniște Fiodor, 2017**

CUPRINS

ADNOTARE	5
АННОТАЦИЯ	6
ABSTRACT	7
LISTA ABREVIERILOR.....	8
INTRODUCERE	9
1. TEHNOLOGIA ȘI PROPRIETĂȚILE NANOARHITECTURILOR ÎN BAZA GaN	
1.1. Proprietățile fizico-chimice ale GaN.....	17
1.2. Creșterea nitrurii de galiu prin metode epitaxiale.....	19
1.3. Procesarea tehnologică a plachetelor de GaN cu utilizarea metodelor de decapare uscată în plasmă.....	23
1.4. Procesarea tehnologică în electrolit (decaparea umedă).....	24
1.5. Structuri spațiale în baza GaN	27
1.6. Aplicațiile GaN în domeniul optoelectronicii și fotonicii.....	30
1.7. Aplicații biomedicale ale nanoparticulelor în baza materialelor semiconductoare	34
1.8. Concluzii la capitolul 1.....	37
2. METODE ȘI DISPOZITIVE UTILIZATE LA FABRICAREA ȘI CARACTERIZAREA NANOARHITECTURILOR DE GaN	
2.1. Decaparea electrochimică și fotoelectrochimică a nitrurii de galiu.....	38
2.2. Particularitățile metodei Litografiei cu Sarcină de Suprafață.....	39
2.3. Echipament SEM/TEM.....	40
2.4. Spectroscopia Catodoluminescenței.....	43
2.5. Echipament de caracterizare electrică și optică la temperaturi joase.....	44
2.6. Microscopia optică cu fluorescență utilizată la caracterizarea interacțiunii nanomaterialelor cu celulele vii.....	45
2.7. Microscopia de forță atomică cu scanare a potențialului suprafeței probei.....	46
2.8. Concluzii la capitolul 2.....	48
3. NANOARHITECTURI 2D ÎN BAZA GaN. MEMBRANE ULTRASUBȚIRI: OBȚINEREA, CARACTERIZAREA ȘI UTILIZAREA ÎN APLICAȚII ELECTRONICE, FOTONICE ȘI BIOMEDICALE	
3.1. Nanomembrane ultrasubțiri în baza GaN: morfologia, microscopia și spectroscopia catodoluminescenței.....	49

3.2. Caracteristicile fotoelectrice ale membranelor ultrasubțiri din GaN.....	59
3.3. Memristor în baza membranelor ultrasubțiri de GaN.....	67
3.4. Structuri fotonice bidimensionale în baza membranelor ultrasubțiri de GaN.....	73
3.5. Aplicații bio-medicale ale nanomembranelor de GaN. Stimularea motilității tractului gastro-intestinal.....	78
3.6. Concluzii la capitolul 3.....	82
4. NANOARHITECTURI TRIDIMENSIONALE ÎN BAZA GaN	
4.1. Nanoarhitecturi tridimensionale auto-organizate generate de către modularea spațială a dopării în GaN.....	84
4.2. Structuri spațiale pe baza micro-, nanocristalitelor de GaN crescute pe substrat din Aerografrit.....	99
4.3. Nanoarhitecturi în baza nanofirelor de Ga₂O₃/GaN:O_x/SnO₂ ultrasensibile la lumina UV.....	108
4.4. Interacțiunea celulelor endoteliale cu nanoparticulele în baza materialelor semiconductoare.....	114
4.5. Ghidarea celulelor vii cu ajutorul nanostructurilor de GaN/ZnFe₂O₄ cu proprietăți magnetice și piezoelectrice.....	124
4.6. Concluzii la capitolul 4.....	129
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	131
BIBLIOGRAFIE	133
ANEXA 1. Lista publicațiilor.....	151
MULȚUMIRI.....	154
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII.....	155
CURRICULUM VITAE.....	156

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 „Nanoelectronică 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 senzore. 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 influenței nanoparticulelor în baza materialelor semiconductoare asupra celulelor vii. Identificarea gradului de toxicitate a nanoparticulelor în dependență de compoziția chimică, concentrație sau stare (liberă în lichid sau fixate pe suprafața unui substrat). Identificarea condițiilor tehnologice de obținere a nanoarhitecturilor în baza GaN distribuite spațial și stabile în mediile lichide pentru evitarea aglomerării acestora.

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 umedă.

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 aerografită 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 наноархитектуры на основе GaN для инженерные 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 интернациональных журналах, 2 статьи в национальных журналах и 10 публикаций национальных и интернациональных конференций.

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

Область исследования: Нанотехнологии и новые мультифункциональные 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 наноархитектур 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 degree of Doctor of Engineering 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 language 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 or their 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: The practical importance of the work reside in the elaborated applications, such as memristor device based on networks of GaN nanomembranes, also photonic crystals fabricated on nanoporated GaN membranes. In this work it is proposed a model of incorporation and nonuniform distribution of the impurities during the growth process of GaN substrates, which model was verified using wet nanostructuring methods. Direct growth of GaN microcrystals on aerographite spatial network is important for fabrication of relatively high quantities of independent nanoparticles. The hydride structure based on Aerographite and GaN is mechanically stable, elastic and biocompatible. The interaction of semiconductor material nanoparticles and living endothelial cells demonstrate the biocompatibility of GaN 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.

LISTA ABREVIERILOR

- 2D – bidimensional
- 3D – tridimensional
- AFM – microscopia atomică de forță (Atomic Force Microscopy)
- AG – Aerografită (Aerographite)
- ALD – depunerea straturilor atomare (Atomic Layer Deposition)
- CL – catodoluminescență (Cathodoluminescence)
- CCD – Dispozitiv cu sarcină cuplată (Charge-Coupled Device)
- CVD – depunerea chimică din faza de vapori (Chemical Vapor Deposition)
- EC – celule endoteliale (Endothelial Cells)
- EDX – dispersia energiei razelor X (Energy Dispersive X-ray Analysis)
- EGM-2 – mediu de creștere a celulelor endoteliale (Endothelial Growth Basal Medium 2)
- FET – tranzistor cu efect de câmp (Field Effect Transistor)
- FIB – raza focusată de ioni (Focused Ion Beam)
- HVPE – epitaxia din faza hidridă de vapori (Hidride Vapor Phase Epitaxy)
- ICP – plasma cuplată inductiv (Inductively Coupled Plasma)
- ITO – oxid de staniu-indiu (Indium Tin Oxide)
- LED – diodă electroluminiscentă (Light Emitting Diode)
- MOCVD – depunerea chimică din faza de vapori metal-organici (Metal Organic Vapor Phase Deposition)
- MBE – epitaxia din fascicul molecular (Molecular Beam Epitaxy)
- MRI – rezonanța magnetică (Magnetic Resonance Imaging)
- MQW – gropi cuantice multiple (Multi-Quantum-Well)
- KPFM – microscopia de forță atomică cu scanarea potențialului suprafeței (Kelvin Probe Force Microscopy)
- PEALD – depunerea straturilor atomare în plasma (Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition)
- PEC – decapare fotoelectrochimică (Photoelectrochemical Etching)
- pEC – celule endoteliale de proveniență porcină (porcine Endothelial Cells)
- PhC – cristal fonic (Photonic Crystal)
- PL – fotoluminescență (Photoluminescence)
- PPC – fotoconductibilitatea remanentă (Persistent Photoconductivity)
- PBS – soluție salină tampon (Phosphate Buffered Saline)
- OQ – stingere optică (Optical Quenching)
- RIE – decaparea în plasmă de ioni reactivi (Reactive Ion Etching)
- SCL – litografia cu sarcină de suprafață (Surface Charge Lithography)
- SEM – microscopia electronică cu scanare (Scanning Electron Microscopy)
- SPR – rezonanța plasmonilor la suprafață (Surface Plasmon Resonance)
- TEM – microscopia electronică prin transmisie (Transmission Electron Microscopy)
- TGI – tractul gastro-intestinal
- UV – ultraviolet
- YL – luminescență galbenă (Yellow Luminescence)
- VLS – metoda de creștere vapori-lichid-solid (Vapor-Liquid-Solid)
- VPE – epitaxial din faza de vapori (Vapor Phase Epitaxy)

INTRODUCERE

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 [2,3]. 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 [4], 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) [5] sau stimularea electrică a celulelor prin intermediul nanoparticulelor piezoelectrice excitate de la distanță cu ultrasunet [6] sunt doar câteva din exemplele aplicării nanoarhitecturilor în baza materialelor semiconductoare în domeniul nanomedicinii.

Scopul și obiectivele cercetării:

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.

Obiectivele cercetării:

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:

Suportul 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-Aerografita 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 efectul memristiv în rețele de nanomembrane ultrasubțiri de GaN, efect care se datorează mișcării 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 și care să fie 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, senzorice 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 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}:\text{O}_x/\text{SnO}_2$ pot fi utilizați în 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 ne semnificativ la concentrații mai mici de 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ va permite dezvoltarea domeniului nanomedicinii. 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. A fost propus și demonstrat experimental un model de încorporare a impurităților în timpul creșterii nitrurii de galiu, bazat pe instabilitatea direcției de creștere.
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 Ga₂O₃/GaN:O_x/SnO₂. Dispozitivul în baza unui singur nanofir denotă rapiditate de 100 ms la conectarea și deconectarea iluminării și raportul I_{ON}/I_{OFF} de 10⁴.
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-Infinvent” – 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 tezei 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 rezultatul caracterizării electrice a rețelelor de nanomembrane, am demonstrat existența efectului memristiv și posibilitatea creării dispozitivelor electronice de acest tip. 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 **ultimul capitol** 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 la decaparea electrochimică și fotoelectrochimică a plachetelor de GaN crescute MOCVD sau HVPE. Se demonstrează posibilitatea porosificării omogene în probele crescute MOCVD, precum și posibilitatea creării nanoarhitecturilor 3D autoorganizate grație efectului de

modulare spațială a dopării în probele crescute HVPE. A fost propus și demonstrat un model bazat pe instabilitatea sistemului și modularea direcției de creștere în procesul de creștere prin metoda HVPE.

Au fost obținute nano- și micro-cristale distribuite spațial în urma creșterii nitrurii de galiu prin metoda HVPE. Pentru aceasta au fost utilizate structuri spațiale de aerograft, iar materialul compozit rezultat denotă proprietăți elastice stabile în timp și poate fi utilizat atât în nanomedicină, cât și în electronică. 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 sensorului 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. A fost demonstrată biocompatibilitatea nanoparticulelor de GaN atât libere în mediul de cultură, cât și fixate pe substrat. 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.

1. TEHNOLOGIA ȘI PROPRIETĂȚILE NANOARHITECTURILOR ÎN BAZA GaN

1.1. Proprietățile fizico-chimice ale GaN

Dintre nitrurile grupei a III-a, GaN este materialul cel mai promițător, deoarece banda interzisă largă de 3,4 eV la 300 K îl face candidatul potrivit pentru dispozitive optoelectronice atât în spectrul vizibil cât și în UV.

Datorită proprietăților fizico-chimice, materialul este stabil chimic la temperaturi înalte (până la 1173 K), fiind utilizat în dispozitive necesare de a funcționa în mediu coroziv. Cu câțiva ani în urmă a fost demonstrată îmbunătățirea proprietăților de stabilitate la radiații a GaN prin decaparea fotoelectrochimică [7]. Stabilitatea chimică înaltă a materialului crează anumite dificultăți în procesul de procesare tehnologică. În tabelul 1.1 sunt prezentate caracteristicile fizice de bază ale GaN.

Tabelul 1.1. Parametrii fizici a GaN

Lărgimea benzii interzise (eV) [8]	$E_g(300\text{ K}) = 3,39$ $E_g(1,6\text{ K}) = 3,47$
Constanta rețelei cristaline (Å) [9] ($T = 300\text{ K}$)	$a = 3,189$ $c = 5,186$
Dilatarea termică, liniară (K^{-1}) [4]	$\Delta a/a = 5,59 \cdot 10^{-6}$ $\Delta c/c = 3,17 \cdot 10^{-6}$
Numărul de atomi în 1 cm^3	$N = 8,9 \cdot 10^{22}$
Densitatea (g/cm^3) [4]	6,15
Conductibilitatea termică ($W \cdot cm^{-1} K^{-1}$) [4]	$\kappa = 1,3$
Temperatura de topire ($^{\circ}C$) [4]	2500
Indicele de refracție [4]	2,33–2,67
Temperatura Debye (K) [4]	600
Constanta dielectrică (ϵ_r)	~9

În nitrurile din grupa a III-a predomină legătura covalentă, astfel încât se dezvoltă patru legături tetraedrale pentru fiecare atom constituent al materialului. Deoarece există o diferență mare între electronegativitatea atomilor constituenți, Ga și N, în legătura chimică a GaN există o contribuție semnificativă a legăturii ionice, ceea ce determină stabilitatea fazei respective. Structura rețelei cristaline în GaN este de tip wurtzite, însă există și rețeaua de tip zinc blendă. Acest polimorfism al tipului rețelei cristaline este specific pentru semiconductorii cu banda largă. Structura de tip wurtzite are la bază celula elementară de tip hexagonal și astfel două constante ale rețelei a și c , care pentru GaN sunt 3,189 Å și 5,186 Å respectiv. În figura 1.1 sunt prezentate planele polare, nepolare și cele semipolare în structura de tip wurtzite.

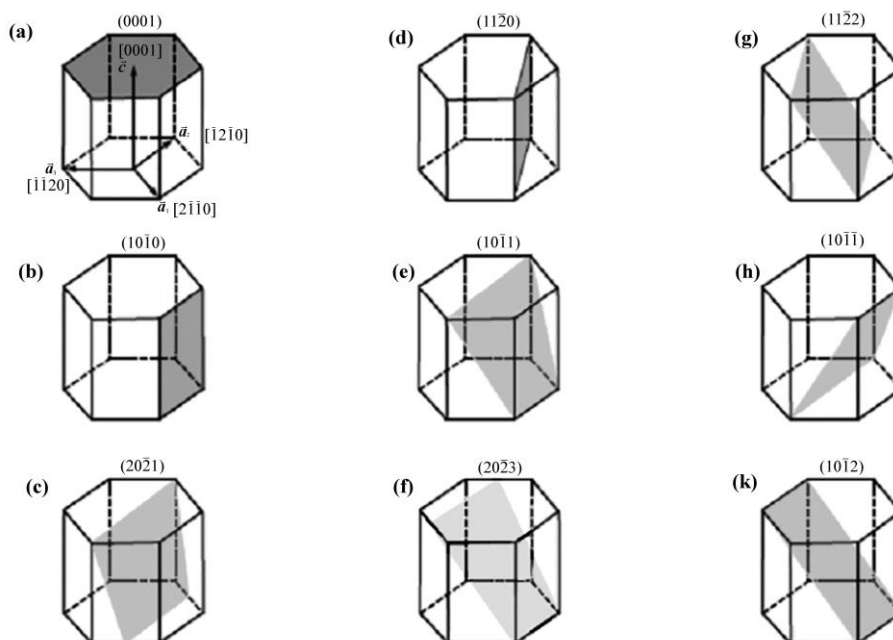


Fig. 1.1. Planele polare (a), nepolare (b) și semipolare (c-k) în structura de tip wurtzite [10].

Straturile hexagonale ale nitrurilor din grupa a III-a sunt sintetizate de obicei pe substrat de safir pe planul (0001). În așa cazuri, pe ambele fețe ale GaN în procesul de creștere apar sarcini în urma polarizării ce duc la apariția unui câmp electric, care are un efect major asupra proprietăților optice și electrice ale materialului. Sarcinile apărute la suprafața semiconductorului sunt induse de către polarizarea spontană și piezoelectrică. Polarizarea piezoelectrică apare datorită stresului mecanic ce apare în material în timpul creșterii pe un substrat a cărei constantă a rețelei cristaline diferă de cea a materialului. În tabelul 1.2 sunt prezentate unghiurile de deflexie a planelor semipolare la axa c .

Tabelul 1.2. Unghiul de deflexie a planelor semipolare de la axa c

(10-11) $tg \vartheta = \frac{2c}{\sqrt{3}a}$	61,9°	[11]
(10-12) $tg \vartheta = \frac{c}{\sqrt{3}a}$	43,19°	[12]
(10-13) $tg \vartheta = \frac{c}{2\sqrt{3}a}$	32°	[13]
(11-21) $tg \vartheta = \frac{2c}{a}$	72,91°	[8]
(11-22) $tg \vartheta = \frac{c}{a}$	58,41°	[14]
(11-23) $tg \vartheta = \frac{2c}{3a}$	47,31°	[8]
(20-21) $tg \vartheta = \frac{4c}{\sqrt{3}a}$	75,09°	[8]

1.2. Creșterea nitrurii de galiu prin metode epitaxiale

Spre deosebire de tehnologia siliciului, nitrura de galiu nu poate fi obținută din topitură prin metoda Czochralski, din cauza temperaturii și presiunii prea înalte (2225°C și 64000 atm) necesare [15].

Cu toate că GaN este un compus semiconductor din grupa III-V, este un material cu totul diferit față de ceilalți compuși ai acestei grupe ca GaAs sau InP, care sunt la fel de intens studiate datorită proprietăților remarcabile în domeniul optic. În primul rând, lipsa unui substrat în baza nitrurilor pentru creșterea nitrurilor din grupa a III-a, a îngreunat avansarea acestui tip de material spre aplicațiile practice. Pentru obținerea cristalelor de o calitate înaltă se utilizează creșterea epitaxială, iar unul din factorii cheie pentru a avea pelicule subțiri de o calitate înaltă este substratul selectat. Cel mai potrivit material în calitate de substrat pentru creșterea epitaxială ar fi însuși GaN, însă așa cum nu este disponibil cercetătorii s-au axat pe creșterea heteroepitaxială, unde cele mai utilizate materiale în calitate de substrat sunt safirul (Al_2O_3), carbura de siliciu (SiC), siliciu (Si), LiAlO_2 și LiGaO_3 .

Există mai multe criterii de selectare a substratului potrivit, printre care poate fi evidențiat costul substratului, ce contribuie la costul final al produsului și calitatea cristalelor crescute. Cel mai potrivit material utilizat în calitate de substrat pentru creșterea GaN s-a dovedit a fi safirul. Asimetria mare între rețelele cristaline ale safirului și GaN (~16%) duce la creșterea unui material imperfect, cu o densitate mare de dislocații. În figura 1.2 sunt prezentate principalele materiale utilizate în calitate de substrat pentru creșterea GaN.

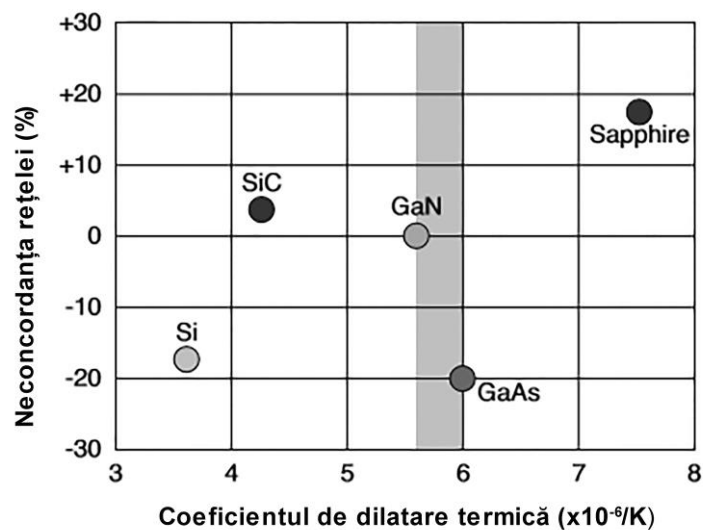


Fig. 1.2. Asimetria rețelei cristaline și coeficientul de dilatare termică a materialelor utilizate la creșterea GaN [11].

În procesul de creștere, datorită neconcordanței rețelei cristaline a GaN cu substratul (safir în cele mai dese cazuri) apar defectele liniare, numite dislocații. Aceste dislocații nu ar fi o problemă majoră pentru aplicațiile LED, însă sunt inadmisibile pentru diodele LASER, care necesită densități ale curentului mai mari pentru operare din cauza timpului de viață mic cauzat de densitatea mare a dislocațiilor. Pentru a rezolva această problemă și a realiza diode LASER în spectrul albastru și violet, substraturi de calitate înaltă sunt indispensabile.

Principalele metode de creștere a cristalelor de GaN sunt: epitaxia din fascicul molecular (molecular beam epitaxy - MBE), epitaxia din faza hidridă de vapori (hydride vapor phase epitaxy – HVPE), depunerea chimică din vapori metal-organici (metal organic chemical vapor deposition - MOCVD) și derivatele lor cum ar fi depunerea straturilor atomice (Atomic layer deposition - ALD).

Epitaxia din fascicul molecular are loc la presiuni foarte joase $\sim 10^{-8} - 10^{-10}$ Torr. Un aspect important al creșterii epitaxiale utilizând MBE este rata de creștere foarte lentă, care este în jur de 40 - 150 nm/oră [16,17,18], ceea ce permite creșterea straturilor epitaxiale calitative. Calitatea depunerii și viteza de creștere sunt însă proporționale cu nivelul de vid în camera de reacție, totodată, lipsa gazului de transport în camera de reacție crește gradul de puritate a stratului depus. În sistemele de depunere din sursa solidă, elementele cum ar fi galiu sau aluminiul în formă foarte pură sunt încălzite în celule separate cuazi-Knudsen până la momentul sublimării. Elementele din faza gazoasă mai apoi se condensează pe suprafața plachetei unde pot reacționa între ele. Termenul „fascicul” sugerează că atomii evaporați nu interacționează între ei în camera de reacție până când nu ajung la suprafața plachetei, datorită lungimii parcursului liber în condiții de vid supraînalt. Utilizând epitaxia din fascicul molecular este posibilă creșterea straturilor de atomi unul după altul cu o precizie controlabilă a grosimii, compoziției și nivelurilor impurităților.

Cea mai des utilizată metodă de creștere a cristalelor de GaN este depunerea chimică din vapori metal-organici. Procesul de creștere prin MOCVD presupune depunerea în două etape. În prima etapă, ce decurge la temperatură joasă 500-600°C, are loc formarea stratului de nucleere de GaN sau AlN, care are rolul de strat bufer și servește la micșorarea stresului ce apare în nitrura de galiu crescută la temperaturi înalte. Acest strat îmbunătățește mult morfologia suprafeței și reduce densitatea de dislocații în următorul strat ce se depune la temperaturi înalte (aproximativ 1100°C).

MOCVD este metoda de depunere a materialului ce utilizează compuși volatili metal-organici pentru transportul atomilor substanțelor metalice, care sunt de obicei nevolatile la temperatura de depunere. Substanța volatilă organo-metalică (trimetilgaliu – Ga(CH₃)₃) este

amestecată cu un alt precursor (amoniacul – NH_3) în camera de reacție unde are loc depunerea peliculei subțiri de GaN. Imaginea schematică a instalației de creștere a nitrurii de galiu prin metoda MOCVD este prezentată în figura 1.3.

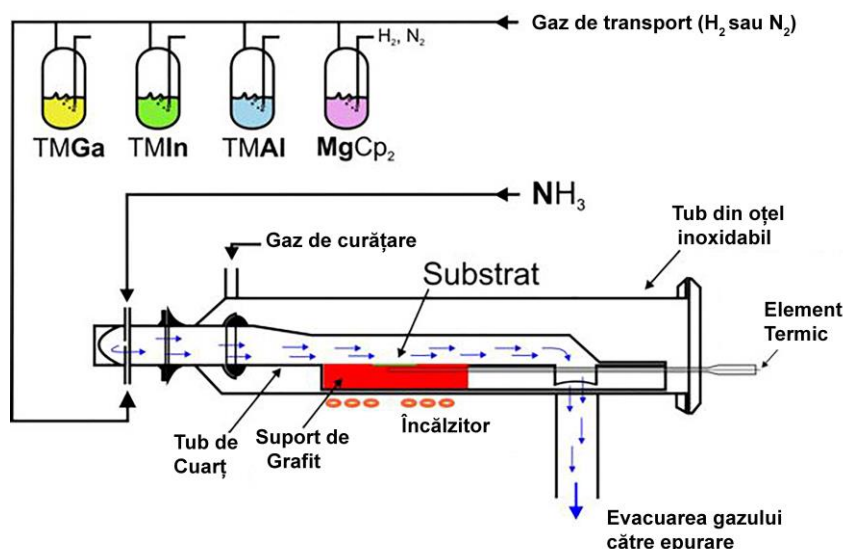


Fig. 1.3. Schema instalației de creștere a GaN utilizând metoda MOCVD [19].

Formarea stratului epitaxial decurge în urma pirolizei substanțelor chimice la suprafața substratului. Spre deosebire de MBE, creșterea cristalului are loc în urma reacției chimice și nu are loc depunerea fizică. Procesul nu decurge în vid, însă la presiune moderată a gazului (2-100 kPa). Această metodă de creștere predomină în procesul de fabricare a diodelor electroluminescente, diodelor laser și a celulelor solare.

Creșterea epitaxială a GaN poate fi realizată la temperaturi relativ joase prin metoda depunerii straturilor atomare. ALD este o tehnologie derivată a depunerii chimice din faza de vapori și se bazează pe secvența proceselor chimice a precursorilor în faza gazoasă. Precursorii reacționează la suprafața materialului secvențial și într-o manieră limitată, astfel încât la expunerea repetată a materialului la componentele precursorilor are loc depunerea controlată foarte exact a straturilor subțiri. Spre deosebire de metodele CVD, în procesul de creștere prin metoda ALD precursorii niciodată nu se pot găsi simultan în camera de reacție, însă sunt inserați acolo într-o serie de secvențe.

Recent [20], o grupă de cercetători de la Universitatea Bilkent din Turcia, au reușit să crească GaN la temperaturi relativ joase (185 – 385°C) într-un sistem PEALD utilizând în calitate de precursori $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ și NH_3 . Depunerea are loc la presiunea de 0,25 torr, iar în calitate de gaz de transport este utilizat Argonul (Ar). $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ este depus la temperatura de 185°C, iar

doza unui ciclu de 0,015 s a fost stabilită ca fiind suficientă pentru a satura suprafața substratului. Azotul se depune în plasmă, iar puterea și fluxul de gaz în plasmă sunt de 300 W și 50 sccm, timpul în care fluxul de NH_3 este menținut constant este de 40 s. Rata de depunere la aceste condiții fiind stabilită de aproximativ 0,5 Å/ciclu.

Creșterea epitaxială din faza hidridă de vapori (HVPE) reprezintă tehnica utilizată cel mai des în producția semiconductorilor grupei III-V. Procesul de creștere se bazează pe interacțiunea clorurii de hidrogen cu metalele grupei a III-a, formând clorura metalului, care interacționează cu amoniacul pentru a produce nitruurile grupei a III-a. În calitate de gaz de transport de cele mai dese ori se utilizează hidrogenul, amoniacul sau clorurile.

Creșterea GaN prin metoda HVPE se realizează în condiții de presiune atmosferică utilizând H_2 în calitate de gaz de transport. GaCl se formează în regiunea anterioară a reactorului (în amonte) unde clorura de hidrogen (HCl) interacționează cu Ga metalic la temperatura de 850°C. GaN este crescut în a doua regiune a reactorului (în aval), unde GaCl interacționează cu NH_3 . Principiul funcționării metodei HVPE este prezentat în imaginea schematică din figura 1.4. Inițial, un strat de nucleere cu grosimea de până la 100 nm este crescut la temperatura de 500°C, urmat de creșterea stratului dorit la temperatura de 1030°C în atmosferă de NH_3 . Imaginea din figura 1.4 reprezintă schematică procesului de creștere a GaN prin metoda HVPE.

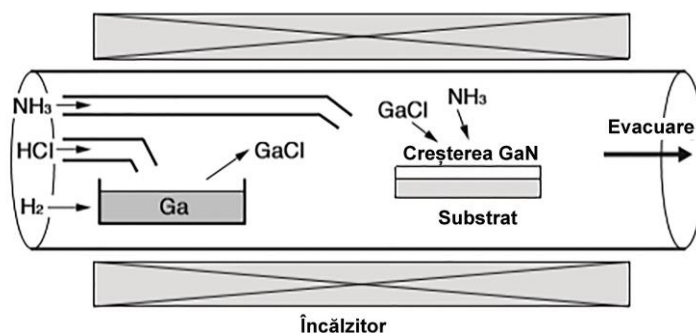


Fig. 1.4. Creșterea din faza hidridă de vapori (HVPE) a GaN.

Tehnica HVPE poate reduce semnificativ costul final al pachetelor de GaN în comparație cu alte metode utilizate pe larg în producția semiconductorilor. Reducerea costului se datorează utilizării consumului redus de NH_3 , o sursă mult mai ieftină decât precursorii metal-organici. Datorită ratei înalte de creștere, are loc reducerea costurilor ce țin de mentenanța echipamentului utilizat și resursele energetice consumate.

Datorită neconcordanței rețelelor cristaline, precum și a diferenței coeficientului de dilatare termică, doar câteva materiale au fost identificate pentru a fi utilizate în calitate de substrat la creșterea GaN. Mai mult decât atât, substratul selectat pentru creșterea GaN trebuie să fie ușor înlăturat după procesul de creștere. Safirul, unul dintre cele mai utilizate materiale în calitate de

substrat pentru creșterea GaN, este greu de înlăturat datorită stabilității chimice și mecanice înalte. La polul opus GaAs, utilizat în calitate de substrat devine ușor de înlăturat prin fărâmițare mecanică sau prelucrare chimică, însă diferența mare între constantele rețelelor cristaline ale acestor materiale duce la apariția inevitabilă a dislocațiilor în stratul crescut de GaN. Deoarece nu au fost identificate substraturi potrivite pentru creșterea substraturilor de GaN fără dislocații, această problemă urmează a fi soluționată pe cale tehnologică.

1.3. Procesarea tehnologică a plachetelor de GaN cu utilizarea metodelor de decapare uscată în plasmă

Structurarea eficientă a GaN este caracterizată prin obținerea suprafețelor netede și a profilului dorit. Pentru aceasta este necesar nu doar de energii mai mari decât energia de legătură a GaN, însă și de condiții optime pentru a manipula cu defectele intrinseci ale procesului de creștere epitaxială. Condițiile incerte de prelucrare tehnologică pot rezulta în structurarea neomogenă a suprafeței prin apariția gropilor de tipul piramidelor inversate sau a unui relief neadecvat aplicațiilor dorite. În timp ce în rezultatul procesului de corodare uscată a GaN se produc substanțe volatile, cum ar fi GaCl sau GaCl₃, procesul nu va avea loc fără ca cristalului să i se comunice suficientă energie în urma bombardamentului cu ioni în plasmă, datorită legăturii covalente puternice a materialului. Defectele însă, în particular sunt mai sensibile la condițiile de decapare, având viteza de corodare diferită față de cea a materialului adiacent.

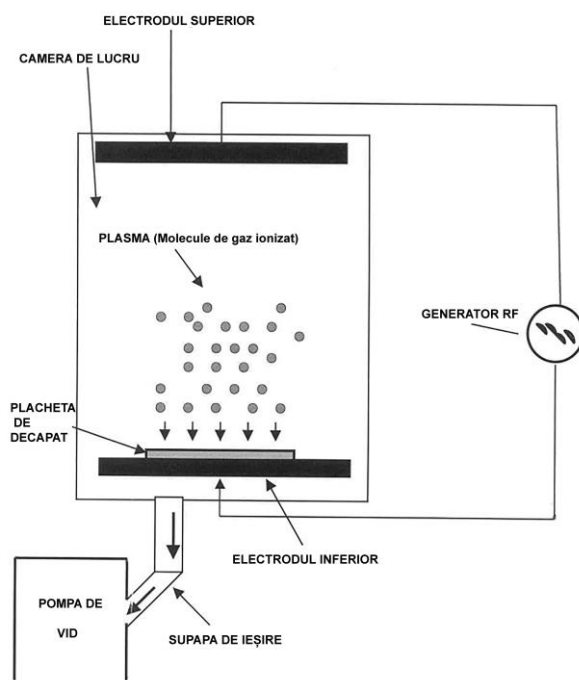


Fig. 1.5. Reprezentarea schematică a instalației RIE.

Decaparea uscată în sistemele de plasmă cuplată inductiv (ICP) au posibilitatea de a controla componentele fizice și chimice cu scopul de a ajusta mecanismul de decapare. ICP este o metoda de decapare în plasmă cu densitate înaltă ce oferă posibilitatea decapării nitrurilor din grupa a III-ea după desenul măștii utilizate. Viteza de corodare a GaN în sistemele ICP cu utilizarea unui amestec de gaze $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2/\text{Ar}$ este de până la 3000 Å/min [21].

Corodarea ionică reactivă a GaN (reactive ion etching – RIE), este o altă metodă utilizată în procesul de microstructurare a GaN. RIE utilizează componente chimice și fizice a mecanismului de corodare pentru a obține profile anizotropice, viteză înaltă de corodare și control dimensional. Corodarea ionică reactivă în plasmă este generată la aplicarea semnalului de radio frecvență de 13,56 MHz între doi electrozi paraleli în gaz reactiv. Reprezentarea schematică a instalației de corodare ionică reactivă în plasmă este prezentată în figura 1.5.

1.4. Procesarea tehnologică în electrolit (decaparea umedă)

Metodele de decapare uscată denotă mai multe avantaje în procesul de procesare tehnologică printre care obținerea profilurilor abrupte și pereților netezi, reglarea cu exactitate a ratei de decapare. Însă, metodele decapării uscate au și dezavantaje la prelucrarea nitrurilor din grupa a III-a. În procesul de tratare la energii înalte se induc defecte la suprafața cristalului. Din această cauză și din cauza necesităților economice s-a purces la căutarea altor procedee tehnologice de microstructurare a nitrurii de galiu. O soluție în acest sens este decaparea umedă.

Metodele electrochimice stau la baza înțelegerii mecanismelor proceselor de decapare și joacă un rol deosebit în tehnologia circuitelor integrate. Decaparea fotoelectrochimică (PEC) sau decaparea asistată de lumină este o tehnică în care reacția electrochimică dintre suprafața semiconductorului și electrolitul este asistată de perechile electron–gol. La scufundarea semiconductorului în electrolit are loc schimbul de electroni cu electrolitul de-a lungul suprafeței deoarece nivelul Fermi în semiconductor este diferit față de electrolit. La fel ca și în cazul contactului semiconductor – metal se formează o barieră de contact, înălțimea căreia este determinată de distribuția stărilor de suprafață în semiconductor. În același timp, o sursă de lumină cu energia fotonilor mai mare decât lățimea benzii interzise a semiconductorului, iluminează suprafața materialului și în rezultat se generează perechi de electron – gol. Electronii și golurile create în regiunea sarcinilor spațiale, în strânsă apropiere de suprafață sunt transportate prin două mecanisme: drift – sub influența câmpului electric și difuzie datorită gradientului de concentrație.

Datorită stabilității chimice înalte a nitrurii de galiu, corodarea chimică tradițională este dificilă și necesită temperaturi înalte pentru desfășurarea procesului. De cele mai multe ori este utilizată pentru studiul defectelor și îmbunătățirea calității materialului. Pentru aceasta proba de GaN este plasată în topitură de KOH, iar procesul de decapare începe în regiunea dislocațiilor elicoidale formând cu timpul piramide inversate [22].

Mecanismul de bază pentru mărirea vitezei de decapare la iluminarea cu fotoni cu energia mai mare sau egală cu lărgimea benzii interzise a semiconductorului este descompunerea oxidativă a semiconductorului în componentele lui (în așa fel consumând golurile fotogenerate) și reducerea următoare a agenților oxidativi în soluție duce la reacția cu electronii fotogenerați. În multe cazuri, materialul n-tip a fost cu ușurință corodat spre deosebire de p-tip, unde imposibilitatea de a fotogenera goluri în semiconductor la interfață cu electrolitul limitează corodarea. Pentru acest tip de semiconductori este necesară polarizarea suprafeței materialului astfel ca să fie posibilă coborârea barierei de potențial de la interfața semiconductor-electrolit. În figura 1.6 sunt prezentate diagramele benzilor energetice ale GaN de tipul „n” la interfața cu electrolitul în diferite condiții.

Mecanismul decapării fotoelectrochimice se explică ca fiind interacțiunea ionilor de OH⁻ din soluția de KOH cu atomii de galiu mai mult decât cu cei de azot, formând oxidul de galiu, care ulterior se dizolvă în soluția alcalină. În literatura de specialitate a fost acceptată următoarea ecuație a reacției fiind responsabilă de procesul de decapare fotoelectrochimică a GaN



În corespundere cu legea lui Faraday asupra electrolizei, numărul de moli de substanță produs sau consumat în timpul unui proces de electroliză este proporțional cu numărul de moli de electroni transferați de către electrolit. Astfel cantitatea de GaN înlăturată de pe suprafață prin decaparea fotoelectrochimică este relaționată cu curentul înregistrat în circuitul închis.

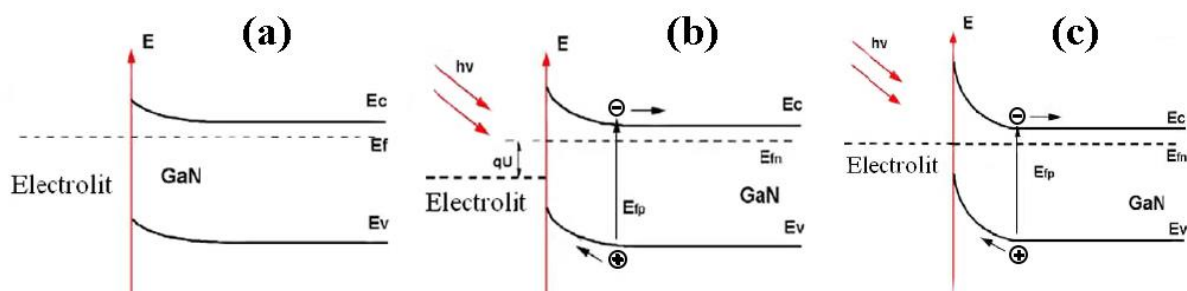


Fig. 1.6. Diagrama benzilor energetice a n-tip GaN la contactul cu electrolitul în diferite condiții: (a) echilibru; (b) iluminare, în circuit deschis; (c) la iluminare cu circuitul închis, acesta fiind și cel mai utilizat mod pentru decaparea fotoelectrochimică

Morfologia obținută poate fi diferită, reprezentând nanofire, nanocoloane sau conglomerate ale acestora ce se întind pe toată suprafața cristalului supusă decapării PEC și nu reprezintă altceva decât imperfecțiuni (generate de tipul dislocațiilor) ale rețelei cristaline a GaN. În timpul decapării fotoelectrochimice în apropierea suprafeței GaN apare un gradient de concentrație a componentelor electrolitului, care influențează la rugozitatea suprafeței formate. A fost demonstrat faptul că, micșorând concentrația electrolitului și măbind intensitatea luminii este posibil reducerea neliniarităților morfologice ale suprafeței.

În procesul de decapare chimică a GaN este important atât electrolitul utilizat cât și tipul materialului pe care dorim să îl decapăm. Printre parametrii de bază la selectarea metodei de decapare se numără metoda de creștere și orientarea cristalografică a materialului. În figura 1.7 (a) este prezentată schematica procesului de decapare chimică prin scufundarea consecutivă în soluție de KOH și H₃PO₄. A fost demonstrată posibilitatea controlului rugozității suprafeței în GaN ne-polar (11-20) și semi-polar (11-22). Inițial, la tratarea probei în soluția de KOH are loc decaparea după planele c- și m a ambelor probe. La a doua etapă are loc evidențierea planului (-1-12-2), care este chimic stabil la tratarea în soluție de H₃PO₄. Expunerea repetată a probei la soluția de KOH va duce la recuperarea fețelor planelor m- și obținerea unei morfologii netede a suprafeței probelor de GaN non-polar (figura 1.7 (b)), pe când probele de GaN semi-polar denotă o morfologie rugoasă (figura 1.7(c)) [23]. Astfel, metodele de decapare chimică sunt utile atât pentru determinarea rapidă și eficientă a planului de creștere, cât și la formarea unei morfologii specifice pe suprafețele de GaN semi-polar și non-polar.

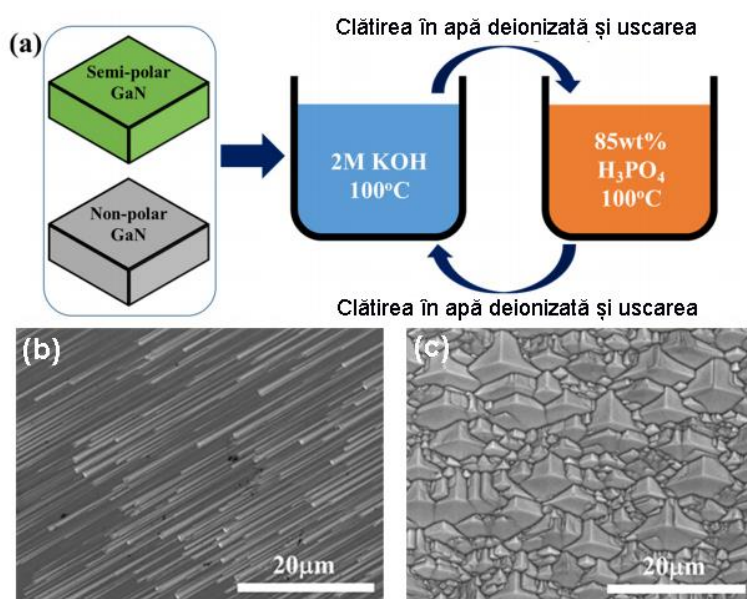


Fig. 1.7. (a) Schematica procesului de decapare chimică a GaN prin scufundarea consecutivă în soluție de 2 M KOH și 83% H₃PO₄. Imaginile SEM ale probelor de GaN non-polar (b) și semi-polar (c) după tratamentul chimic [23].

1.5. Structuri spațiale în baza GaN

În timp ce pentru straturile subțiri de GaN există încă problema calității stratului crescut, cum ar fi densitatea defectelor în material, structurile 1D în baza GaN se pare că au trecut peste aceste impedimente și sunt deja utilizate în dispozitive optoelectronice noi. Au fost demonstrate diode electroluminescente multicolore în baza unui singur nanofir de GaN [24,25], iar la moment se petrec cercetări în vederea încadrării masivelor de nanofire orientate în dispozitive electroluminescente. Pentru creșterea nanofirelor se utilizează așa metode ca VLS, CVD, MBE sau VPE cu sau fără nanoparticule catalitice în timpul de creștere a nanofirelor. În cazul creșterii asistate de materiale catalitice se utilizează metale de tranziție așa ca Fe, Ni la fel ca și Pt, Pd sau Au [26]. Totodată, mulți autori raportează creșterea structurilor 1D în baza GaN fără utilizarea catalizatorilor [27,28,29]. În dependență de metoda de creștere, nanofirele de GaN pot avea diferite forme în secțiune, fiind rotunde, hexagonale sau chiar triunghiulare [30]. Utilizând tehnologia litografică, prin mască pot fi obținute cu ușurință template cu diametrul, dimensiunile și forma firelor reglabilă [31]. În figura 1.8 sunt prezentate imaginile SEM ale nanofirelor de GaN crescute prin metoda MOCVD. Pentru poziționarea exactă a nanofirelor și pentru obținerea unei geometrii dorite s-a utilizat masca din Si_3N_4 obținută prin litografia cu interferență. Cu toate că grosimea măștii fotolitografice este de doar 30 nm, diametrul nanofirelor rămâne constant după ce lungimea acestora depășește grosimea măștii.

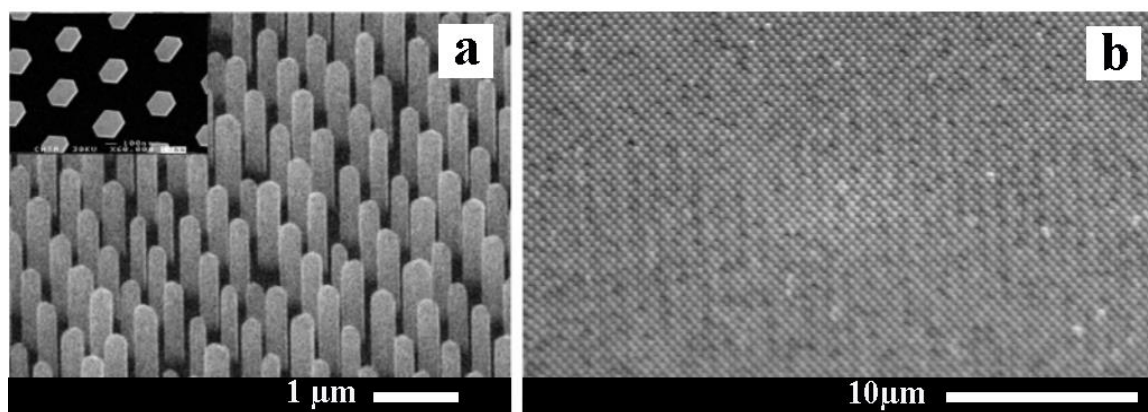


Fig. 1.8. Imagini SEM ale nanofirelor de GaN de 1 μm lungime crescute pe substrat din carbură de siliciu (SiC) prin mască din nitruură de siliciu (Si_3N_4), inserat în figura (a) este imaginea plană a nanofirelor, unde se evidențiază forma hexagonală a lor, (b) imaginea SEM la o mărire mai mică petru a evidenția ordonarea la scară mare a nanofirelor de GaN pe substrat de SiC [31].

Pe lângă metodele de creștere directă a nanofirelor pe substrat cu sau fără aportul catalizatorilor, au fost obținute nanofire de GaN prin creșterea acestora în template de sacrificiu [32,33,34]. După procesul de creștere a nanofirelor de GaN, matricea în care au fost crescute se dizolvă selectiv, astfel încât să fie acces liber către nanofirele aliniat de GaN. În așa fel, poate fi

controlată cu ușurință poziția fiecărui nanofir în matrice limitările fiind doar la efectuarea matricei din polimer sau materiale ceramice.

În afară de nanofire este raportată și obținerea structurilor nanotubulare de GaN prin utilizarea templatelor de sacrificiu. Pentru aceasta se utilizează template din masive de nanofire de ZnO orientate. Inițial au fost crescute rețele de nanofire de ZnO pe substrat de safir cu orientarea (110) utilizând procesul de depunere din faza de vapori. Plachetele cu rețele de nanofire sunt plasate în reactor unde are loc creșterea GaN prin metode tradiționale cum ar fi MOCVD sau HVPE utilizând în calitate de gaz de transport Argonul sau Azotul. Temperatura de depunere este în intervalul 600 – 700°C, iar după ce a fost atinsă grosimea necesară a pereților tuburilor, stratul de sacrificiu de ZnO este descompus în flux de 10% H₂ în Ar la temperatura de 600°C [35]. În figura 1.9 (a) este prezentată schematica procesului de obținere a nanotuburilor de GaN utilizând ZnO ca strat de sacrificiu. Figura 1.9 (b) prezintă imaginea SEM a nanotuburilor de GaN crescute pe substrat de safir în urma descompunerii stratului de sacrificiu de ZnO. În acest mod este posibil de obținut nanotuburi cu diametrul interior variabil în intervalul 30–200 nm și grosimea pereților de 5–50 nm.

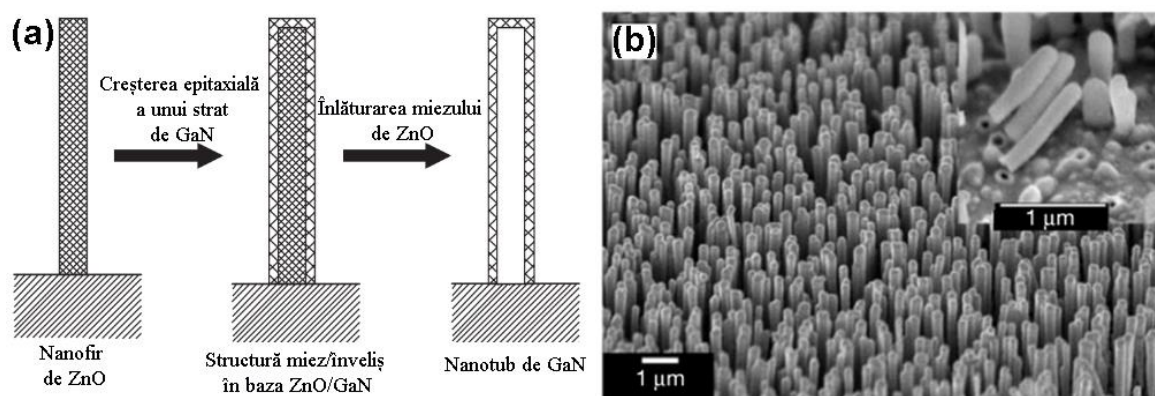


Fig. 1.9. (a) Schematica procesului de obținere a nanotuburilor de GaN pe substrat de sacrificiu de ZnO, (b) imagini SEM a masivelor de nanotuburi după procesul de înlăturare a stratului de sacrificiu din ZnO [35].

Este necesar de menționat, că structurile spațiale nanometrice, cum ar fi nanotuburile și nanomembranele în baza GaN diferă de cele obținute anterior în baza altor materiale semiconductoare. Majoritatea studiilor în baza materialelor anorganice fiind efectuate pe baza materialelor stratificate cum ar fi C, MoS₂, VO_x, NiCl₂, BN. Pentru aceste cazuri, când materialul nu are anizotropie structurală, de obicei se utilizează creșterea în template de Al₂O₃ ce duce la formarea structurilor amorfe sau policristaline. În cazul creșterii GaN se ia în considerare abordarea creșterii epitaxiale a materialului, iar așa cum diferența între constantele rețelei cristaline ale oxidului de zinc și a nitrurii de galiu nu diferă foarte mult (ZnO: $a=3,249 \text{ \AA}$,

$c=5,207 \text{ \AA}$; GaN: $a=3,189 \text{ \AA}$, $c=5,185 \text{ \AA}$), GaN poate fi crescut epitaxial pe planul (110) al nanocoloanelor de ZnO. Odată ce nanocilindrii de ZnO sunt acoperiți cu un strat subțire de GaN, ZnO este înlăturat selectiv în procesul termic. Există două posibilități de înlăturare a nanocoloanelor de ZnO, fie în flux de NH_3 după încheierea procesului de creștere, fie prin reducerea în H_2 la temperatura de 600°C .

Materialele bi-dimensionale reprezintă o platformă remarcabilă de studiu a fenomenelor noi în fizica stării condensate. Realizarea de noi dispozitive electronice performante la așa scară este încă dificilă. Cele mai multe cercetări se fac pe materialele stratificate, straturile de grafen fiind deja utilizate într-un spectru vast de aplicații [36]. Se consideră că la nivelul straturilor 2D structura de tip wurtzite a GaN se va reconstrui în structură grafitică [37,38]. Obținerea straturilor 2D în baza GaN este o sarcină foarte dificilă, deoarece secționarea rețelei tetraedrale duce la apariția mai multor legături nesaturate la suprafață [39]. Pentru a satisface stările electrice ale suprafeței, straturile uniatomare iau forma grafitică trigonală, ceea ce înseamnă compensarea sarcinii prin reconstrucția suprafeței, redistribuirea electronilor și/sau adsorbția speciilor la suprafață [40]. Recent, o grupă de cercetători din SUA, au reușit să crească un strat 2D stabil de câțiva nm de GaN între substratul de SiC și grafen [41]. Ei au utilizat metoda creșterii prin accelerarea migrării încapsulate. Schematica acestei metode este prezentată în figura 1.10. Substratul inițial constă dintr-un strat epitaxial de grafen, care este convertit într-un strat cuazi-liber în urma sublimării Si de pe suprafața substratului de SiC (0001) și hidrogenarea suprafeței.

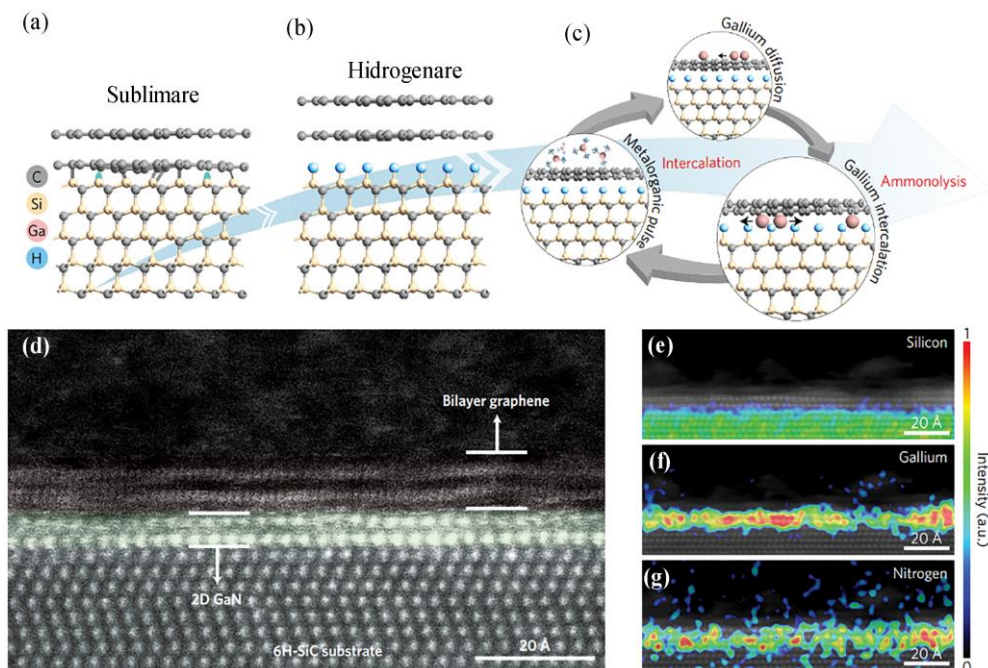


Fig. 1.10. Formarea GaN 2D în procesul de creștere prin accelerarea migrării încapsulate; (a) – (c) reprezintă schematica procesului de formare a stratului 2D de GaN prezentat în imaginea

HAADF-STEM din (d); (e) – (g) prezintă harta elementelor chimice Si (e), Ga (f) și N (g) identificate cu ajutorul EDX [41].

Hidrogenarea produce pasivarea legăturilor chimice dintre stratul de grafen și SiC (0001) și creează astfel o interfață intactă cu energie redusă pentru creșterea stratului 2D de GaN prin accelerarea migrării încapsulate. Structura obținută este expusă mai multor cicluri de tratare în vapori de trimetil galiu la temperatura de 550°C, care se descompune în atomi de galiu ce difundează radial pe suprafața grafenului, ulterior intercalând între straturile de grafen și SiC. În final, transformarea galiului intercalat între straturile de grafen și SiC într-un strat 2D de GaN are loc prin amonoliza la 675°C. În timpul acestui proces, azotul atomic rezultat în urma descompunerii amoniacului, penetrează stratul de grafen și interacționează cu Ga formând stratul 2D de GaN [41].

1.6. Aplicațiile GaN în domeniul optoelectronicii și fotonicii

Diode electroluminescente în baza nanoarhitecturilor de GaN. Materialele semiconductoare în baza nitrurilor din grupa a III-a sunt studiate intens pentru a fi aplicate în dispozitivele optoelectronice cum ar fi diode electroluminescente, diode laser și fotodectoare. Odată cu avansarea tehnologică a fost posibilă obținerea surselor de lumină albă, care tind să substituie treptat sursele tradiționale de lumină. Diodele electroluminescente existente, ce emit lumină albă au în componența lor fosforul (P), iar pentru a crește eficiența și a micșora costul de producție este necesară dezvoltarea LED-urilor fără P. Pentru a obține astfel de performanțe au fost studiate intens structurile 2D și 3D în bază GaN crescute prin metode epitaxiale [42-46]. Structurile 3D în baza GaN oferă o serie de avantaje cum ar fi (i) calitatea sporită a gropilor cuantice (MQWs – Multi Quantum Wells) datorită creșterii epitaxiale selective; (ii) reducerea efectului Stark de cuantificare dimensională utilizând fețele nepolare și/sau semipolare; (iii) extracția sporită a fotonilor datorită mesostructurării suprafeței. În figura 1.11 este prezentat un LED ce nu are în compoziția sa P, fiind construit în baza unei structuri 3D din GaN, care emite lumina albă prin varierea curentului de injecție [46]. Arhitectura structurii constă dintr-un trunchi de piramidă înscris într-un inel hexagonal. Un strat epitaxial de GaN de n-tip a fost crescut prin metoda MOVPE pe planul *c* al unui substrat de safir. Ulterior, prin intermediul unei măști dintr-un strat de Si₃N₄ a fost continuată creșterea selectivă a stratului de GaN până la grosimea de 1,3 μm. Pe structura 3D obținută au fost crescute 5 perechi de straturi de gropi cuantice InGa_n/Ga_n la 650°C/850°C respectiv, un strat heteroepitaxial p-AlGa_n și p-GaN. După o corodare selectivă, la fel ca în figura 1.11 (a) pe structura obținută au fost depuse contactele electrice din Al/Au

pentru n-GaN, iar pentru p-GaN a fost depus inițial un contact transparent de 50 nm ITO pe care s-au depus contactele Al/Au.

Structura obținută are mai multe fețe $\{10\bar{1}1\}$, $\{11\bar{2}2\}$, (0001) , $\{11\bar{2}0\}$ după cum este prezentat în figura 1.11 (b). Datorită vitezei de creștere diferită a diferitor fețe ale cristalului, structura nu este uniform crescută. Pentru a fabrica diode electroluminescente fără fosfor este necesar de păstrat proporționalitatea între anumite fețe și dimensiunile lor. Mai mult decât atât, în procesul tehnologic de fabricare este necesar ca structurile 3D să aibă o înălțime cât se poate de mică, pentru ca să fie posibilă depunerea cât mai uniformă a straturilor izolatoare sau metalice.

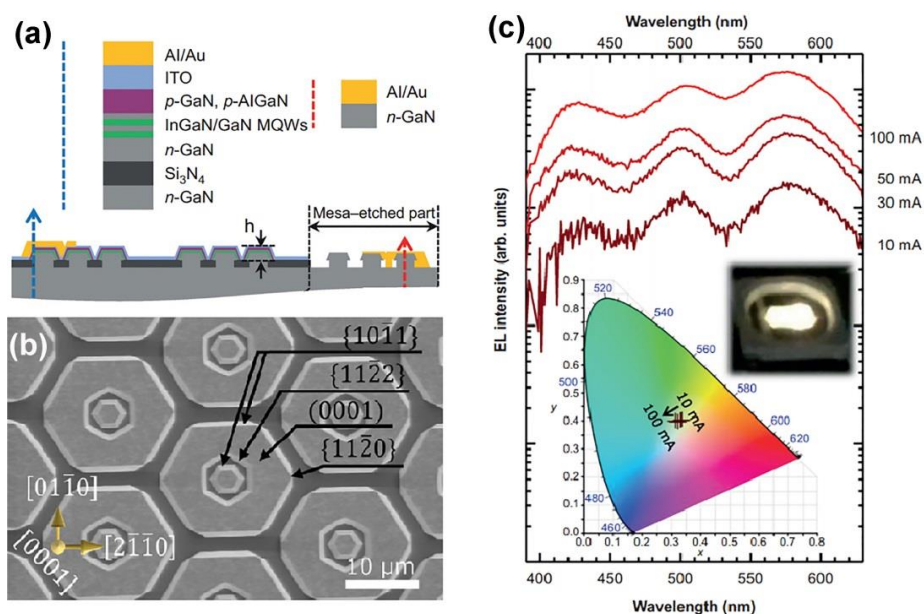


Fig. 1.11. (a) Imaginea schematica în secțiune a meso-structurii LED și compoziția straturilor; (b) Vederea SEM de sus după creșterea selectivă a stratului epitaxial de GaN; (c) Caracteristica spectrală a dispozitivului obținut [47].

Cu ajutorul metodelor de detecție cum ar fi micro-fotoluminescența și catodoluminescența a fost posibil de determinat spectrele de emisie a structurii 3D. Astfel, emisia bandă-bandă la 366 nm și emisia de bandă largă la 560 nm sunt prezente pentru toată structura, pe când fețele semi-polare $\{10\bar{1}1\}$ și $\{11\bar{2}2\}$ ale gropilor cuantice emit lumina preponderent la 400 nm, iar planul polar al gropilor cuantice emite la 560 nm. Emisia de la planul $\{11\bar{2}0\}$ s-a stabilit a fi la valoarea de 470 nm [47]. Datorită neuniformității grosimii stratului de GaN de tipul p, injecția de goluri în structurile multistrat în baza gropilor cuantice va fi diferită pentru fețele semi-polare $\{11\bar{2}0\}$, iar în consecință lumina emisă își va păstra componența spectrală la variația curentului de injecție. În figura 1.11 (c) sunt prezentate

spectrele de electroluminescență în dependență de valoarea curentului. Imaginea inserată reprezintă fotografia și imaginea grafică în coordonate pentru curenți între 10 și 100 mA.

Reflectoare Bragg în baza structurilor multistrat. Efectul structurilor stratificate în baza materialelor cu indice de refracție diferit este intens studiat în ultima perioadă datorită aplicării în dispozitive optoelectronice cu eficiență sporită. Mai multe grupe de cercetători utilizează reflectoarele de tip Bragg cu scopul de a crește eficiența de extracție a fotonilor în structurile LED în baza gropilor cuantice [48,49]. În astfel de cazuri soluția propusă pe care mizează cercetătorii constă în utilizarea găurilor cu aer în calitate de material cu indice de refracție înalt. Diferența mare între indicii de refracție în GaN ($n_{\text{GaN}}=2,44$ la 440 nm) și aer ($n_{\text{aer}}=1$), permite obținerea unui indice de reflexie de aproximativ 99% pentru doar 3 perechi de straturi.

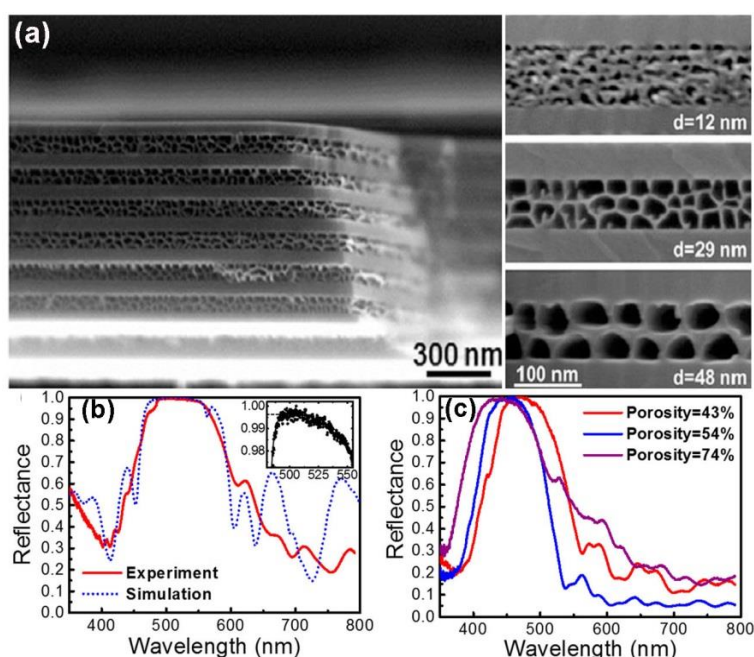


Fig. 1.12. Imagini SEM a structurilor Bragg efectuate în baza GaN. (b,c) imagini grafice ale măsurărilor experimentale și cele simulate teoretic în COMSOL ale reflexiei de la structurile stratificate și porosificate selectiv [50].

Procesul de fabricare a structurilor aer/GaN începe cu creșterea structurilor multistrat pe safir prin metoda MOCVD. Au fost raportate mai multe metode pentru obținerea a astfel de structuri, inclusiv prin decaparea chimică a straturilor de AlGaIn sau InGaIn [48,49]. Se cunoaște despre neconcordanțele parametrului rețelei cristaline sau coeficientului de dilatare termică apărute la creșterea GaN pe alte substraturi, de aceea cea mai potrivită cale ar fi creșterea straturilor de GaN cu diferite nivele de dopare, urmat de decaparea chimică selectivă. Inițial se crește un strat nedopat de GaN pe planul *c* al plachetei de safir, apoi sunt crescute perechile de straturi cu diferite nivele de dopare și grosimi între 50 și 200 nm. Ulterior, straturile cu nivel de

dopare înalt sunt decapate chimic, electrochimic, sau fotoelectrochimic, iar în rezultat se obține o structură multistratificată în care o parte din straturi sunt poroase, iar altele nu. În figura 1.12 (a) sunt prezentate imagini SEM a structurilor Bragg efectuate prin decaparea electrochimică a straturilor de GaN în soluție de acid oxalic, iar imaginile (b) și (c) reprezintă graficile rezultate în urma măsurărilor spectrelor de reflexie a luminii de la structurile multistrat cu diferite grade de porozitate [50].

Aplicația cea mai promițătoare a structurilor în baza cristalelor fotonice (PhC) constă în controlul propagării undelor electromagnetice în dispozitivele optoelectronice. Modularea periodică a indicelui de refracție servește în calitate de rețea de difracție optică pentru cuplarea undelor ghidate din semiconductor în aer, astfel se poate crește eficiența de extracție în diodele electroluminescente [51,52].

Obținerea PhC în majoritatea cazurilor raportate se face în timpul creșterii materialului prin metodele tradiționale [53]. O altă posibilitate de obținere a cristalelor fotonice este decaparea în plasma utilizând în calitate de mască o structură poroasă bine ordonată, cum ar fi spre exemplu alumina [54]. Pentru aceasta, templatul de alumina se pregătește separat prin anodizarea stratului de Al, iar ulterior după deschiderea porilor din ambele părți se utilizează în calitate de mască pentru decaparea selectivă în plasmă a structurii LED în baza GaN. În figura 1.13 sunt prezentate imagini ale templatului de alumina (a,b) și ale structurii în baza GaN (c, e, f) după decaparea în plasma amestecului de gaze Cl_2 , BCl_3 și Ar.

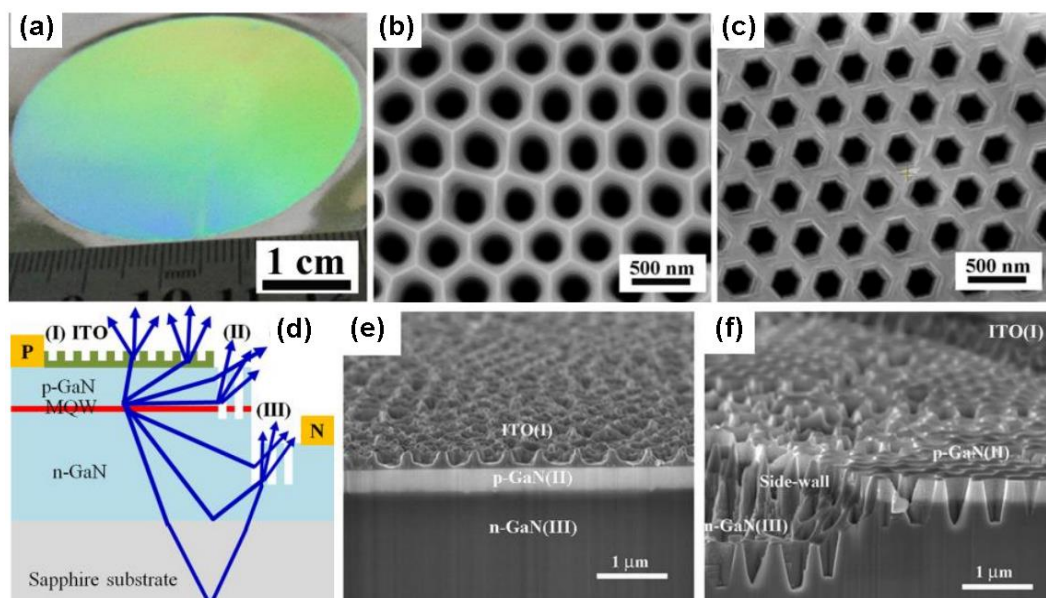


Fig. 1.13. Imaginea optică (a) și imaginea SEM (b) a templatului de alumina utilizat în calitate de mască selectivă la decaparea uscată a structurii LED în baza GaN; (c), (e) și (f) prezintă imaginile SEM la structurii LED în baza GaN după decaparea în plasma; (d) prezintă imaginea schematică a extracției luminii în structura PhC-LED [54].

După cum este prezentat în figura 1.13 (d) decaparea în plasmă are loc în mai multe trepte. În regiunea (I) are loc structurarea unui strat subțire a suprafeței de ITO, cu scopul de a obține difracția eficientă și totodată se evită degradarea contactului electric. Stratul de GaN de tipul p se decapează în adâncime în regiunea adiacentă marginii mezastructurate (II). Scopul este de a bloca propagarea undelor electromagnetice de-a lungul joncțiunii. Decaparea regiunii de GaN n-tip (III) se face pentru a îmbunătăți extracția luminii. Astfel de structură îmbunătățește proprietățile de extracție a luminii în dispozitivele LED cu până la 94% [54].

1.7. Aplicații biomedicale ale nanoparticulelor în baza materialelor semiconductoare

Nanomedicina este un domeniu nou de cercetare, care se ocupă cu crearea și manipularea materialelor la scară nanometrică pentru îmbunătățirea capacităților de imagistică medicală, diagnosticarea tumorilor și chiar tratamentul maladiilor. În domeniul medicinei cancerului, utilizarea nanoparticulelor în calitate de sistem de transport dirijat al medicamentelor a fost intens dezvoltat în ultimii ani. Extinderea acestui domeniu prin dezvoltarea de noi nanomateriale pentru transportul medicamentelor este un domeniu interesant și provocator totodată. Procesele biologice pot fi monitorizate, controlate și influențate utilizând instrumente specializate. Nanomedicina dispune de un potențial mare în aplicațiile biomedicale, mai ales în medicina regenerativă și ingineria tisulară. Totodată, există și impedimente, deoarece proiectarea dispozitivelor terapeutice și de diagnosticare de dimensiuni nanometrice este critică pentru ingineria tisulară, datorită răspunsului celular la stimuli ce se încadrează în această scară dimensională.

Dezvoltarea de noi materiale inteligente multifuncționale și hibride pentru aplicații biologice și medicale este de o importanță majoră la momentul actual [55]. Cercetarea biomaterialelor este strâns legată de dezvoltarea senzorilor chimici/biochimici, hidrogeluri, membrane și organe artificiale, și este utilizată în aplicații precum detecția prematură a afecțiunilor tisulare, transportul soluțiilor medicamentoase, etc. Natura furnizează numeroase exemple de materiale biomimetice sub formă de compuși organici-anorganici, cum ar fi oase, dinți, mușchi. Exemplele vii sunt la baza conceptelor de proiectare a materialelor noi inovative, ce pot fi obținute prin auto-organizare sau structurare directă. Interfața dintre tehnologie și celulele vii direcționează dezvoltarea către grupul de materiale bioactive [56], transportul dirijat de medicamente, regenerarea țesuturilor vii [57] și accelerarea sau încetinirea dirijată a proceselor biologice [58]. Nano-sistemele sunt cea mai potrivită alegere pentru aplicațiile biomedicale, nu numai datorită dimensiunilor lor (de la 1 la 100 nm) dar și datorită reactivității

crescute la doze mici, care derivă din concentrația mare de molecule active la suprafață limitată într-un volum mic.

În ultima perioadă au fost efectuate mai multe studii privind interacțiunea celulelor vii cu diferite tipuri de nanoparticule, fiind cercetate diferite aspecte cum ar fi forma, sarcina la suprafață și compoziția chimică [59]. Spre exemplu, nanoparticulele de Au în formă de nanobastoane afectează viabilitatea celulelor endoteliale mai mult decât nanoparticulele sferice [60].

Majoritatea aplicațiilor biomedicale actuale și de viitor implică transportul intravascular de nanoparticule, deoarece sângele este cel mai bun mediu de transport pentru nanoparticule și microsisteme. Prima barieră până la penetrarea țesutului după aplicarea intravasculară a nanoparticulelor sunt celule endoteliale - monostrat de celule pe suprafața interioară a vaselor de sânge, care formează interfața dintre sângele circulant în lumen și restul peretelui vascular [61,62]. Funcția principală a celulelor endoteliale este de a asigura o barieră între sânge și restul țesuturilor corpului. De îndată ce nanoparticulele sunt în sistemul de circulație, acestea ar trebui să interacționeze cu celulele endoteliale. Acționând asupra funcționalității celulelor endoteliale pot fi afectate nu numai vasele sangvine existente, ci și capacitatea celulară în formarea de noi vase de sânge, numit angiogeneză, proces fundamental prin care se formează vase de sânge noi. Fiind un proces vital la creșterea și dezvoltarea unui organism viu, angiogeneza are un rol important în procesul de vindecare a rănilor, unde vase de sânge noi sunt formate din vase pre-existente [63]. Se consideră că celulele endoteliale comunică între ele pentru a forma capilarele tubulare în procesul de constituire a vaselor noi de sânge, iar semnalele celulare cu mediul se confirmă prin dezvoltarea peretelui vascular după formarea capilarelor [64]. Ingineria tisulară și dezvoltarea organelor artificiale sunt domenii care necesită vascularizare complexă în procesul de aprovizionare a celulelor vii cu substanțe nutritive. Manipularea angiogenezei ar putea avea ca rezultat, de asemenea, inhibarea dezvoltării vaselor sanguine. Posibilitatea de a controla cu formarea sau inhibarea vaselor de sânge este un avantaj mare pentru dezvoltarea de noi organe și totodată o provocare pentru blocarea dezvoltării tumorilor. Celulele endoteliale se consideră un factor cheie în lupta împotriva cancerului, deoarece toate tumorile sunt dependente de vascularizare la fel ca și orice țesut viu, iar prin blocarea formării de noi vase ar putea fi posibil blocarea dezvoltării tumorilor canceroase.

Datorită dimensiunilor reduse și funcționalității dirijabile, nanomaterialele sunt cea mai potrivită platformă pentru transportul dirijat al medicamentelor prin organismul viu. Printre materialele investigate în transportul dirijat al medicamentelor se numără fosfolipidele, chitozanul, polietilenglicol, carbonul (sub diferite forme: grafen, nanotuburi de grafit, fulerene), silica, diferite metale [65,66] sau oxizii acestora. Nanoparticulele în baza materialelor polimerice

utilizează materiile biodegradabile, cum ar fi chitozanul sau colagenul pentru transportul substanței medicamentoase și descompunerea ulterioară a capsulei. Dimensiunile mici ale capsulelor (50 – 300 nm) permit penetrarea țesuturilor vii și asimilarea de către celule, sporind în felul acesta acumularea substanței medicamentoase cât mai aproape de regiunea afectată [67].

Nanoparticulele în baza metalelor și a oxizilor metalici sunt pe larg investigate în sistemele de imagistică medicală și transport al medicamentelor. Cele mai utilizate nanoparticule metalice sunt cele din Au, Ag, gadolinium precum și oxizii de fier (III), zinc sau titan [68]. Efectul de amplificare a semnalului Raman în nanoparticulele de Au oferă posibilitatea utilizării nanoparticulelor la imagistica tumorilor [69]. O altă posibilitate de utilizare a nanoparticulelor de Au se datorează efectelor plasmonice (SPR – Surface Plasmon Resonance) și încălzirea locală la iluminarea nanoparticulelor. Aceste metode necesită lumina vizibilă sau UV pentru excitare, ceea ce nu este adecvat pentru majoritatea aplicațiilor medicale, deoarece adâncimea de penetrare a luminii vizibile este prea mică pentru a fi utilizată la tratamentul organismelor de dimensiuni mari.

Nanoparticulele în baza materialelor magnetice sau piezoelectrice pot fi acționate de la distanță prin intermediul câmpului magnetic sau ultrasunet. Utilizarea nanoparticulelor cu proprietăți paramagnetice în baza Fe_2O_3 , ghidarea acestora prin organism prin intermediul câmpului magnetic continuu și activarea efectului hipertermiei prin intermediul câmpului magnetic alternativ este o metodă propusă pentru combaterea cancerului [70,71].

O altă abordare cu utilizarea nanoparticulelor este ghidarea celulelor vii marcate cu nanoparticule cu proprietăți paramagnetice. Scopul ghidării celulelor sănătoase către regiunea afectată este de a promova tratamentul maladiilor pe cale biologică. Ingineria genelor va permite crearea celulelor capabile să lupte cu maladiile precum cancerul, iar ghidarea acestor celule marcate cu nanoparticule este posibilă utilizând sistemele deja existente, cum ar fi rezonanța magnetică (MRI – magnetic resonance imaging). Muthana et al. au demonstrat ghidarea macrofagelor marcate cu nanoparticule de oxid de fier către regiunile afectate prin sistemul sangvin la șobolani [72]. Ei au demonstrat penetrarea macrofagelor din sistemul sangvin spre țesuturile metastatice utilizând rezonanța magnetică, iar în rezultat are loc micșorarea regiunii cancerigene.

Nitrura de galiu este puțin studiată în acest domeniu, însă proprietățile pe care le are materialul, ca stabilitatea chimică și efectul piezoelectric îl fac compatibil pentru o serie de aplicații biomedicale (vezi paragraful 3.5, 4.4 și 4.5).

1.8. Concluzii la capitolul 1

1. Studiul literaturii de specialitate relevă problema creșterii straturilor calitative de GaN ca fiind una prioritară în domeniul dezvoltării materialelor semiconductoare. Metodele de creștere precum MBE și MOCVD sunt pe larg utilizate la creșterea straturilor subțiri de GaN pe safir, iar pentru obținerea substraturilor de zeci de micrometri de GaN, metoda HVPE este deja pe larg aplicată. Cu toate că creșterea cristalelor de GaN prin metoda HVPE are mai multe avantaje cum ar fi viteza de creștere și posibilitatea obținerii substraturilor de GaN, calitatea cristalelor obținute necesită încă optimizări, iar pentru facilitarea procesului de optimizare sunt necesare noi metode cost-efective de vizualizare a calității cristalului crescut.
2. Din cauza stabilității chimice înalte, procesarea plachetelor de GaN este dificilă. Decaparea în plasmă a demonstrat posibilitatea creării profilurilor anizotropice în GaN la utilizarea unui amestec de gaze Ar/Cl₂/BCl₃, însă metoda nu este accesibilă pentru crearea structurilor 3D suspendate în baza GaN. Decaparea chimică este o metodă alternativă de mesostructurare a GaN. Costul redus și accesibilitatea echipamentului permite ca metodele de decapare chimică să fie pe larg utilizate atât pentru obținerea structurilor 3D în baza GaN, cât și pentru studii fundamentale privind calitatea cristalului și distribuția dislocațiilor. Cu toate acestea metodele electrochimice de nanostructurare nu au fost încă utilizate pentru obținerea dispozitivelor fotonice în baza GaN, în particular pentru elaborarea cristalelor fotonice bidimensionale.
3. Analizând actualitatea științifică în ceea ce privește aplicațiile practice ale structurilor 2D și 3D în baza GaN am constatat că caracteristicile dispozitivelor optoelectronice, cum ar fi cele ale diodelor electroluminescente, pot fi îmbunătățite prin introducerea meso- sau nanostructurării filmelor de GaN, însă până la realizarea tezei a fost foarte puțin abordată problema creșterii directe a nanoarhitecturilor 3D distribuite spațial pentru utilizarea în calitate de emițătoare de lumină.
4. În rezultatul analizei literaturii științifice în domeniul nanomedicinii, am identificat o serie de probleme actuale ce pot fi soluționate prin aplicarea nanotehnologiilor în baza GaN. Astfel, transportul direcționat al substanțelor medicamentoase prin organismul viu, sau mai nou, transportul dirijat al celulelor către regiunile afectate este un domeniu unde GaN în combinație cu materialele magnetice ar putea fi utilizate cu succes.

2. METODE ȘI DISPOZITIVE UTILIZATE LA FABRICAREA ȘI CARACTERIZAREA NANOARHITECTURILOR DE GaN

2.1. Decaparea electrochimică și fotoelectrochimică a nitrurii de galiu

Dezvoltarea metodelor de decapare selectivă deschide noi posibilități de studiu a densității, distribuției și activității electrice a dislocațiilor în GaN [73], oferind posibilitatea dezvoltării de noi aplicații practice prin ingineria cristalelor. Decaparea chimică este o tehnologie de creare a nanostructurilor pe baza GaN. Tehnica dată presupune dirijarea vitezei de decapare într-un diapazon larg, cost redus al procesului și evitarea creării defectelor noi în material, așa cum se întâmplă în procesul de decapare în plasmă.

În figura 2.1 sunt prezentate schematic metodele de decapare electrochimică și fotoelectrochimică. Pentru realizarea procesului de decapare PEC s-a utilizat instalația prezentată în figura 2.1 (a), care este compusă dintr-un vas de sticlă ce dispune de o fereastră din safir (sau alt material transparent pentru lumina UV) în care se plasează electrodul de Pt și suportul fabricat din teflon pe care se fixează proba. Proba de GaN este conectată electric cu pastă de Ag și izolată cu lac (doar în cazul aplicării potențialului electric din exterior). Viteza procesului de decapare este redată de miliampermetru. În decursul procesului de decapare PEC electrolitul este agitat prin intermediul unui element magnetic.

Mecanismul procesului de decapare fotoelectrochimică se explică prin interacțiunea ionilor de OH^- din soluția de 0,1 M KOH cu atomii de Ga mai mult decât cu cei de azot, formând oxid de galiu, care ulterior se dizolvă în soluția alcalină.

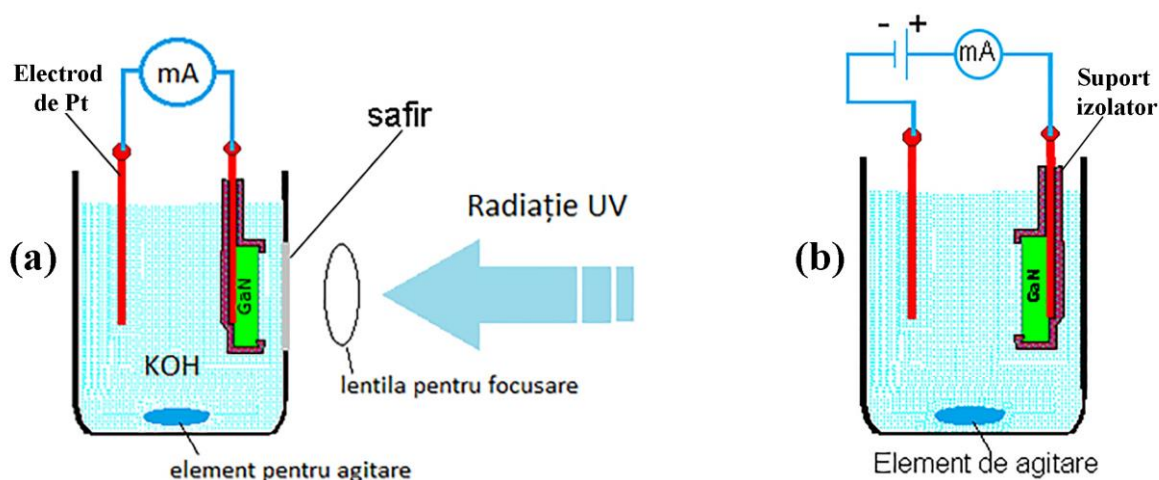


Fig. 2.1. Reprezentarea schematică a instalației pentru decaparea fotoelectrochimică (a) și electrochimică (b).

Figura 2.1 (b) reprezintă schematica instalației de nanostructurare electrochimică a GaN. Pentru nanostructurarea electrochimică a probelor de GaN se utilizează mai mulți electroliți, cei mai utilizați fiind KOH de 0,05 M [74] și acidul oxalic cu concentrația de 0,3 M [75]. Valoarea tensiunii anodice aplicate în procesul de nanostructurare electrochimică variază în dependență de conductibilitatea probei investigate. La tensiune de anodizare constantă, viteza de nanostructurare crește odată cu creșterea nivelului de dopare al materialului [75].

2.2. Particularitățile metodei Litografiei cu Sarcină de Suprafață

GaN își găsește aplicare în mai multe domenii importante, însă stabilitatea chimică a materialului este și una dintre principalele probleme în procesul de prelucrare tehnologică. Procesul de decapare necesar formării micro-, nanoarhitecturilor din GaN poate fi realizat atât prin metode fizice, în plasmă sau prin metode chimice, în soluție. Nanostructurarea chimică a materialului s-a dovedit a fi o metodă eficientă în stabilirea calității critsalului precum și în procesul evidențierii defectelor în material.

Cu câțiva ani în urmă, în cadrul Centrului Național de Studiu și Testare a Materialelor ce activează în cadrul Universității Tehnice a Moldovei (www.ncmst.utm.md), a fost propusă și implementată o nouă tehnologie de microstructurare a GaN – Litografia cu Sarcină de Suprafață [76,77,78]. Tehnologia constă în iradierea suprafeței probei cu doze relativ mici de ioni cu energie joasă, urmate de decaparea fotoelectrochimică în soluție apoasă de KOH. Tratamentul cu ioni de energie joasă duce la crearea defectelor de suprafață, care încapsulează electronii ce la rândul lor generează un strat de sarcină negativă la suprafață. Stratul de sarcină negativă protejează materialul, GaN, în procesul de decapare PEC. Crearea microstructurilor din GaN folosind în calitate de mască stratul de protecție format în urma tratamentului cu ionii cu energie joasă este un mijloc eficient din punct de vedere a costului și timpului. Pentru crearea structurilor pe suprafața cristalului de GaN poate fi utilizată atât iradierea în plasma de Ar^+ , cât și înscrierea directă utilizând raza focusată de ioni (FIB - focused ion beam).

În figura 2.2 este prezentată schematica procesului de fabricare a nanomembranelor ultrasubțiri din GaN. Inițial, suprafața cristalului se iradiază cu două surse de ioni la doze diferite. Ulterior proba este supusă procesului de decapare PEC în soluție de 0,1 M KOH. În urma decapării are loc dizolvarea materialului mai întâi în regiunile neiradiate cu ioni, apoi are loc decaparea pe orizontală și formarea nanomembranei ultrasubțiri în regiunea supusă la doze mici ale tratamentului cu ioni. Dizolvarea materialului sub nanomembrană are loc prin pătrunderea electrolitului pe orizontală și penetrarea luminii prin nanomembrana ultrasubțire. Regiunile care au fost expuse la doze relativ înalte ale tratamentului cu ioni nu vor fi decapate în procesul PEC datorită adâncimii relativ mari de creare a stărilor de electroni încapsulați ce nu

vor permite decaparea materialului, servind astfel în calitate de suport pentru membranele formate în regiunile adiacente.

Golurile generate la iluminare cu radiația UV recombina rapid în vecinătatea dislocațiilor prin intermediul nivelelor energetice introduse de defecte și ca urmare nu pot participa la procesul de decapare. De notat faptul că nu numai defectele native de creștere, dar și cele introduse în mod artificial pe suprafața GaN sânt rezistente la decaparea PEC, acest fapt a fost demonstrat anterior în cadrul experimentelor efectuate la Centrul National de Studiu și Testare a Materialelor.

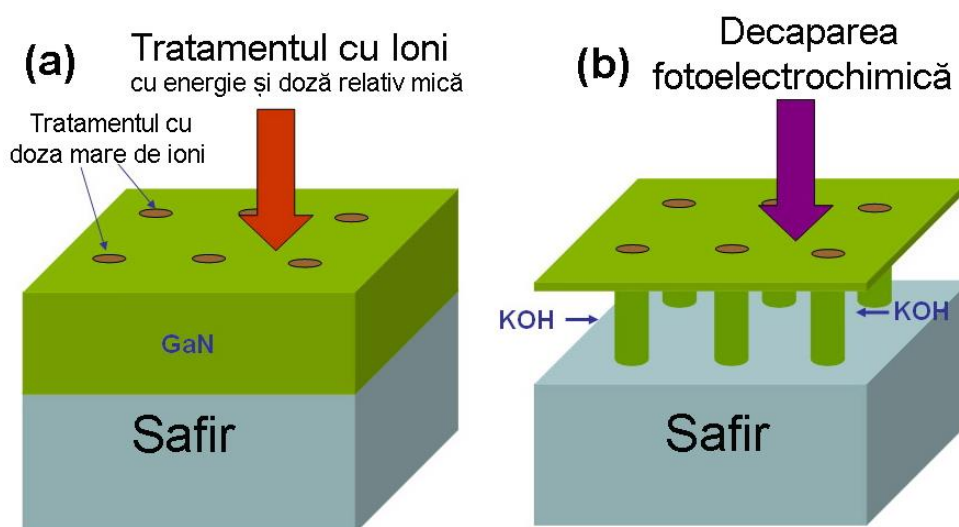


Fig. 2.2. Diagrama schematică a procesului de Litografie cu Sarcină de Suprafață: (a) Iradierea cu ioni; (b) Imaginea schematică a membranei de GaN suspendate după decaparea PEC [78].

Tehnica SCL poate fi utilizată la crearea directă a dispozitivelor de diferite forme fără de utilizarea procesului litografiei tradiționale, ceea ce ar exclude necesitatea mai multor etape tehnologice costisitoare. Metoda dată exclude impurificarea probelor cu produse de fotorezist și derivații acestora, fiind în contact doar cu soluția diluată de KOH, care ușor se clătește cu apă distilată. Astfel, micro- și nanodispozitivele obținute pot fi utilizate în aplicațiile biomedicale.

Tratamentul cu ioni cu energie joasă a peliculelor de GaN urmată de decaparea PEC poate fi folosită pentru microstructurarea materialului pe scară largă.

2.3. Echipament SEM/TEM

Microscopia electronică poate fi împărțită în două grupe mari: de transmisie, în cazul probelor aproape 2D, atunci când grosimea probei este de până la 50 nm, și microscopia electronică cu scanare. O diferență majoră între cele două metode este rezoluția care ar putea fi teoretic atinsă 0,5 Å la o marire de 50 milioane ori în cazul unui TEM și de 0.4 nm pentru SEM

la o marire de 2 milioane ori. TEM-ul foloseste un fascicul de electroni accelerați și focalizat de o serie de lentile magnetice care este transmis prin probă. La ieșirea din probă, fasciculul de electroni care conține informații legate de materialul analizat este mărit de lentila obiectiv și este proiectat pe ecranul fluorescent sau pe detector. Rezoluția TEM-ului are o limită fundamentală dată de aberațiile de sfericitate. Modurile principale de formare a imaginii în cazul TEM-ului sunt: diferența de luminozitate, contrastul dat de difracție, sau pierderea de energie a electronilor, care dă informație despre compoziția chimică a probei deoarece fasciculul de electroni trece printr-un spectrometru de energie și astfel se pot observa tranzițiile inter-atomice care apar în urma interacțiunilor electron-electron.

Microscopul electronic cu transmisie utilizat în timpul experimentelor este de tipul Tecnai F30 Spirit TWIN. Acest dispozitiv este prevăzut pentru o gamă largă de analize imagistice în domeniul științei materialelor, semiconductori sau nanotehnologie. Domeniul tensiunilor de accelerare este cuprins între 20 kV și 120 kV, fiind potrivit și pentru investigațiile ce țin de compoziția chimică a elementelor ușoare din probele biologice. Puterea de rezoluție este cuprinsă în intervalul de la 500 la 100000 de ori. Modelul Tecnai Spirit este disponibil în două configurații. Configurația TWIN este optimizată pentru a avea rezoluție maximă și este utilizată mai mult la studiul materialelor semiconductoare, iar configurația BioTWIN este optimizată pentru obținerea unui contrast bun în probele de material biologic. Datorită lungimii focale mari, modelul BioTWIN permite aperturii obiectivului să elimine o mare parte a electronilor împrăștiați inelastic.

Sistemul de proiecție al modelului Tecnai Spirit TEM este utilizat pentru a reduce estomparea ce apare atunci când electroni de diferite energii sunt focusați la distanțe arbitrare față de lentile. Această abordare asigură obținerea unor imagini clare, cu un contrast bun, chiar și pentru probele mai groase.

Dispozitivul Tecnai Spirit TEM poate opera atât în mod de transmisie, cât și în mod de scanare (TEM și STEM). Softul Photomontage permite lipirea mai multor imagini împreună (puzzle). Această aplicație este foarte binevenită pentru a avea o vedere mai largă asupra probei și totodată, datorită rezoluției imaginilor scanate la o marire mai mare este posibilă vizualizarea detaliilor. O altă posibilitate oferită de către software este scanarea 3D, ceea ce oferă posibilitatea efectuării unei tomografii în volumul probei. Scanarea 3D este foarte informativă și binevenită în investigațiile materialelor biologice, însă este destul de costisitoare datorită timpului consumat în procesul de preluare a unui număr mare de imagini la diferite plane.

Spre deosebire de TEM, unde fasciculul de electroni conține întreaga imagine a probei analizate, în cazul SEM-ului la un anumit moment de timp fasciculul emergent poate să conțină

doar o informație locală din imagine (un pixel). Pentru a putea reproduce întreaga imagine este necesar ca fasciculul de electroni să baleieze pe suprafața probei. Din diversitatea de dispozitive microscopice cu electroni face parte și ESEM, care spre deosebire de alte dispozitive din aceeași clasă nu necesită vid pentru funcționare. Astfel pot fi vizualizate celulele vii chiar în mediul lor de creștere naturală fără a efectua procese de fixare și dehidratare necesare pentru investigațiile într-un SEM tradițional.

În microscopul electronic imaginea se produce la scanarea suprafeței probei cu un fascicul focalizat de electroni (de obicei se scanează o suprafață dreptunghiulară). La interacțiunea electronilor cu materia, energia acestora este transmisă (transformată) în mai multe moduri. Energia pierdută este convertită în forme alternative de energie, cum ar fi căldura, emisia electronilor secundari cu energie joasă, emisia electronilor împrăștiați cu energie înaltă, emisia radiației luminoase (Catodoluminescența), emisia razelor X, ș.a. Toate aceste tipuri de energii emise de către material pot oferi informație despre proprietățile suprafeței probei, topografie sau compoziția chimică. În figura 2.3 este prezentată schematică proceselor de emisie ce au loc la interacțiunea unui fascicul focalizat de electroni cu materia.

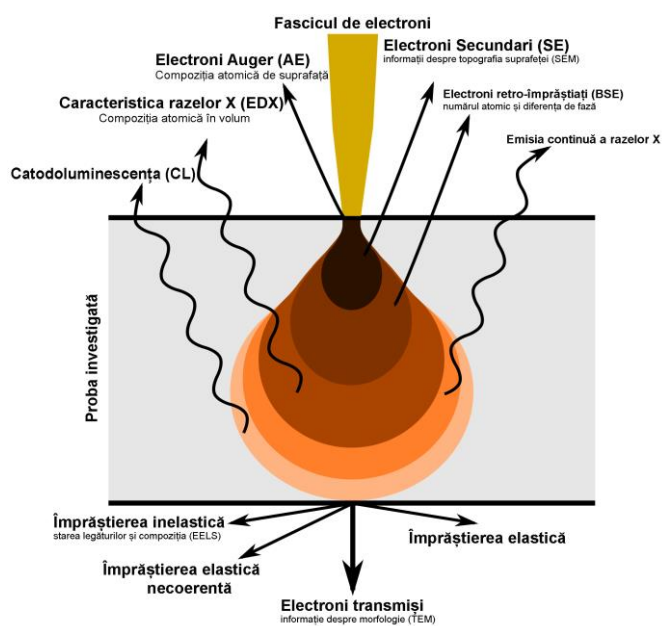


Fig. 2.3. Interacțiunea unui fascicul de electroni cu materia

În general, rezoluția imaginii unui SEM este mai mică decât la TEM. Totodată, microscopia SEM se bazează pe procesele la suprafața probei și permite investigarea probelor masive de până la câțiva centimetri. Un alt avantaj al microscopelor SEM este diversitatea acestora și anume microscopul ESEM (Environmental SEM) pot produce imagini suficient de calitative de la probe umede, sporind astfel capacitatea cercetătorului de a înțelege natura materialelor biologice.

2.4. Spectroscopia Catodoluminescenței

Catodoluminescența (CL) este un fenomen optic și electromagnetic, unde în urma impactului electronilor cu materialul are loc emisia de fotoni, ce pot avea lungimea de undă în spectrul vizibil. Un exemplu cunoscut este generarea a luminii la scanarea cu un fascicul de electroni a suprafeței interioare a ecranului televizorului cu tub catodic (Пачет 307).

În figura 2.4 este prezentată schematica înregistrării semnalului CL într-un microscop electronic. Fasciculul de electroni trece printr-o apertură mică a unei oglinzi parabolice care colectează fotonii și îi transmite către spectrometru. Un detector CCD sau un fotomultiplicator pot fi utilizați pentru detecția fluxului paralel sau monocromatic. Curentul indus de către fluxul de electroni (EBIC) poate fi înregistrat simultan cu semnalul CL.

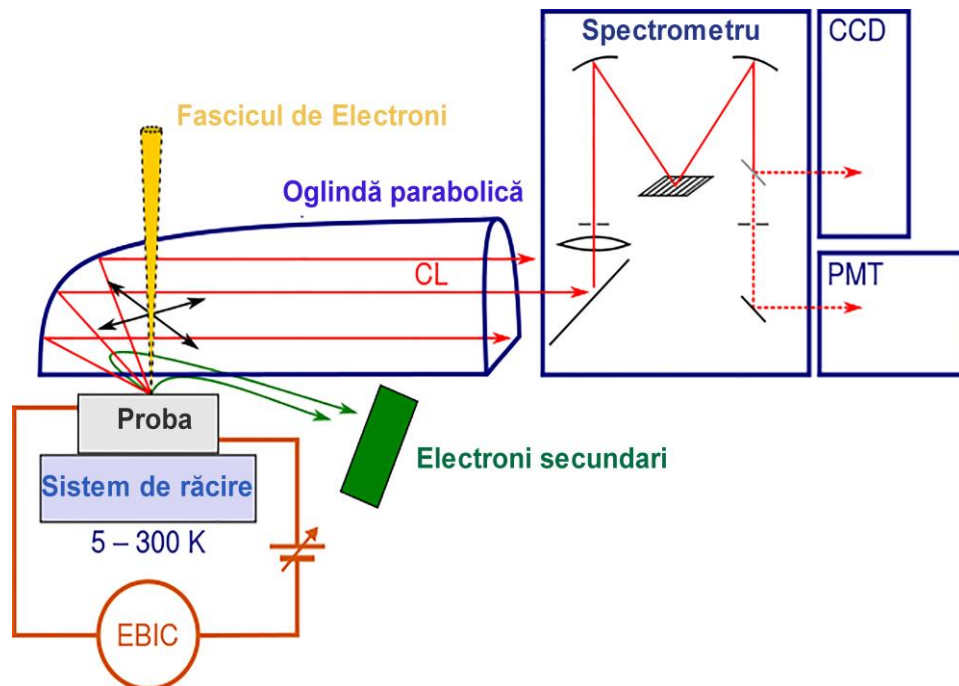


Fig. 2.4. Schematica sistemului de înregistrare a catodoluminescenței [79].

Catodoluminescența apare în materialele semiconductoare în momentul în care electronii care au fost excitați din banda de valență în banda de conducție se recombină cu golurile rămase și emit cuante de lumină. Numărul de perechi electron-gol formate este prezentat în formula 2.1, unde E_0 este energia electronilor din fascicol, E_i – energia de ionizare, γ – energia din fascicol care se pierde sub forma electronilor retroîmprăștiați.

$$G = \frac{E_0(1-\gamma)}{E_i} \quad (2.1)$$

Din semnalele de catodoluminescență se pot extrage informații cantitative legate de banda interzisă a materialului, tipul de dopare, tipul de defecte prezente și concentrația lor,

secțiune de recombinare, timpul de viață al purtătorilor minoritari, autoabsorbția și recombinarea la suprafață.

Trebuie de remarcat faptul că metoda de analiză prin intermediul catodoluminescenței oferă o informație despre structura energetică a nivelelor de la suprafață (aflate în apropierea nivelului Fermi), pe când la analiza compoziției chimice prin dispersia razelor X se obțin informații despre structura energetică a nivelelor adânci din banda interzisă. Folosirea Catodoluminescenței ca metodă de investigare în cadrul microscopiei cu electroni are un mare avantaj că se poate face o analiză locală, pe suprafețe și volume de ordinul zecilor de nanometri. În același timp este necesar de remarcat că pentru toate tipurile de semnale rezoluția depinde de dimensiunea volumului de interacțiune, și anume odată cu creșterea volumului de interacțiune crește și volumul din care provin semnalele detectate, iar acest lucru implicit duce la micșorarea rezoluției.

2.5. Echipament de caracterizare electrică și optică la temperaturi joase

Pentru cercetarea proprietăților optice la temperaturi joase ale dispozitivelor în baza GaN a fost utilizat criostatul pe baza de Helium lichid DE-202. În criostatele pe bază de He cu ciclu de tip închis, se utilizează principiul Gifford – McMahon de răcire a probei până la temperatura de 9K. Avantajul principiului Gifford-McMahon este că unitatea de compresare și cea de expansiune sunt separate [80]. Conform principiului de lucru se utilizează heliu în stare gazoasă, care după ce este comprimat cu ajutorul unui compresor mecanic, pătrunde în regiunea de expansiune. Răcirea este obținută datorită dilatării heliului gazos la diferite nivele ale instalației de răcire. După dilatare, la presiune joasă, heliul este returnat în compresor, este comprimat, și este pompat din nou sub presiune înaltă în instalația de răcire. Instalația de răcire este echipată cu o conectare a flanșei toroidale cu garnitură de cauciuc, un inel tehnologic de aluminiu, pentru ecranare și un capac din Al cu fereastră transparentă pentru investigațiile optice.

Pentru înregistrarea datelor a fost utilizat dispozitivul Keithley 2400. Dispozitivul permite înregistrarea valorii curentului, tensiunii electrice și a rezistenței, totodată poate fi utilizat și în calitate de sursă de tensiune sau de curent. Intervalul de măsură a tensiunii electrice este de la $\pm 1 \mu\text{V}$ până la $\pm 200 \text{ V DC}$, iar în calitate de sursă de tensiune de la $\pm 5 \mu\text{V}$ până la $\pm 200 \text{ V DC}$. Intervalul de generare și de măsurare a curentului este de la $\pm 10 \text{ pA}$ până la $\pm 1 \text{ A}$.

Cu ajutorul acestui dispozitiv poate fi studiată o gamă largă de dispozitive inclusiv diode, rezistoare, dispozitive active de protecție a circuitelor, dispozitive și componente de putere, baterii. Instrumentul poate funcționa în regim de doi electrozi și în regim de patru electrozi [81].

Pentru studierea relaxării fotocurentului și a fotoconductibilității remanente a fost utilizată schema din figura 2.5. Excitarea fotoconductibilității se face cu laserul de tip LP-603 cu lungimea de undă reglabilă în intervalul 360 nm – 700 nm, cu energia de 26 J și frecvența impulsurilor este de 10 Hz.

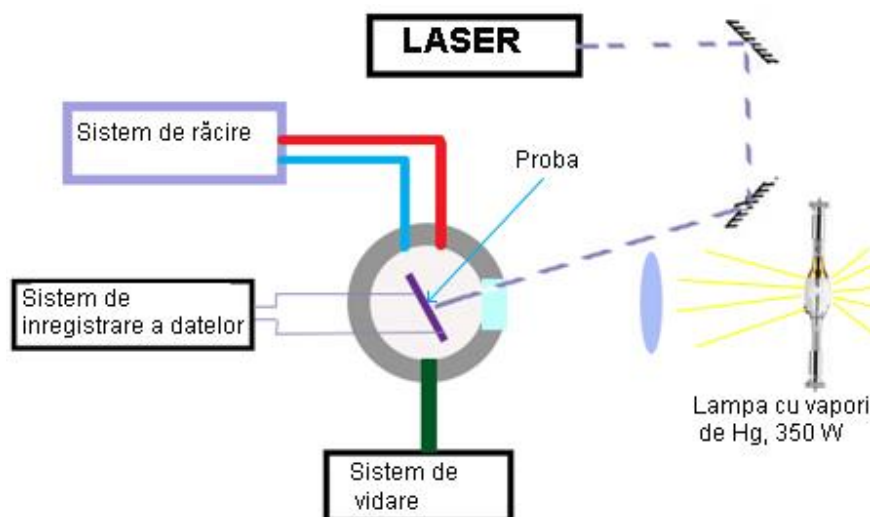


Fig. 2.5. Schema instalației pentru cercetarea proprietăților fotoelectrice.

Sistema de înregistrare a datelor este compusă din dispozitivul Keithley 2400 care comunica cu calculatorul prin interfața serială RS 232. Dispozitivul Keithley 2400 măsoară fotocurentul, ce apare în probă la excitarea acesteia cu lumină.

2.6. Microscopia optică cu fluorescență utilizată la caracterizarea interacțiunii nanomaterialelor cu celulele vii

Microscopia de fluorescență este o ramură a microscopiei ce studiază fluorescența compușilor organici și anorganici.

Anumite substanțe posedă proprietatea de a emite radiație vizibilă în urma expunerii la lumină. Aceste substanțe sunt caracterizate de o lungime de undă de excitare și o lungime de undă de emisie (de obicei mai mare decât lungimea de undă de excitare), ceea ce face posibilă identificarea substanțelor studiate. Cu acest scop se utilizează filtre optice pentru selecția radiației de excitație și de emisie a substanței ce urmează a fi studiate (vezi figura 2.6).

Pentru a vizualiza substanțele ce nu prezintă fluorescență în mod direct, se utilizează „markeri de fluorescență”. Markerii sunt substanțe care au următoarele proprietăți: fluorescență intrinsecă, aditivitate mare și deteriorează minim structura de care se fixează.

Printre substanțele care posedă astfel de proprietăți se numără acizii nucleici și proteinele făcând astfel metoda să fie foarte atractivă pentru domeniul bio-medical, unde celulele vii sunt

marcate intenționat cu astfel de proteine pentru ca ulterior să poată fi vizualizate și identificate mai ușor.

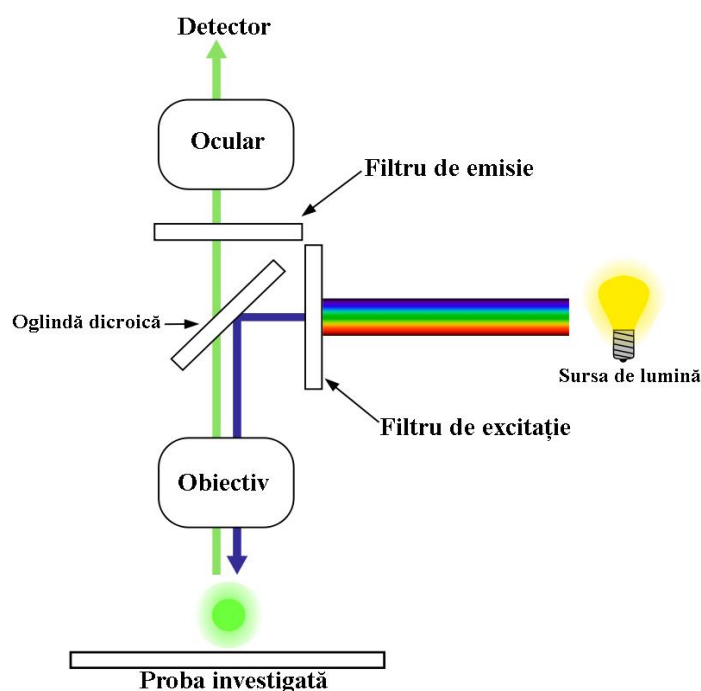


Fig. 2.6. Principiul de lucru al microscopului cu fluorescență.

În domeniile biologiei moleculare și biologiei celulare se utilizează tehnici de microscopie de fluorescență pentru studiul fluorescenței compușilor organici și anorganici simultan cu absorbția și reflexia. Evidențierea și studiul proprietăților de fluorescență are loc în prezența unei molecule numite fluorofor, care este o proteină fluorescentă. Proba se supune unei lumini de o anumită lungime de undă, radiația luminoasă fiind absorbită de către fluorofor. În urma absorbției, aceasta emite o radiație luminoasă de lungime de undă diferită de cea absorbită (de obicei energia cuantelor de radiație emise de fluorofor este mai mică decât energia radiației luminoase cu care a avut loc excitarea). În componența unui astfel de microscop intră pe lângă sursa de lumină, oglinda dicroică și filtre de excitație și de emisie.

2.7. Microscopia de forță atomică cu scanare a potențialului suprafeței probei (KPFM)

Microscopia de scanare a potențialului suprafeței probei (KPFM – Kelvin Probe Force Microscopy) este o versiune complementară a microscopiei de forță atomică (AFM – Atomic Force Microscopy), care înregistrează lucrul de ieșire al suprafeței la nivel atomic sau molecular [82,83]. Lucrul de ieșire este atribuit mai multor fenomene de suprafață, inclusiv activitatea catalitică, doparea și încovoierea benzilor în materialele semiconductoare, încapsularea sarcinii în dielectrice și coroziia. Harta lucrului de ieșire înregistrată cu ajutorul KPFM-ului oferă

informații despre compoziția și starea electronică a structurilor locale de pe suprafața solidului scanat.

KPFM este o metodă de scanare, unde potențialul de echilibru între tip-ul cantileverului și suprafață poate fi măsurat după același principiu ca și în cazul măsurărilor macroscopice. Tip-ul conductiv al cantileverului și suprafața scanată au (de obicei) valoarea lucrului de ieșire diferită, ceea ce reprezintă valoarea diferită între nivelul Fermi și nivelul de vid în materiale diferite. Diferența dintre lucrul de ieșire al materialului tip-ului și al suprafeței materialului investigat este numită diferența de potențial de contact și se notează de obicei cu V_{CPD} . Între tip-ul cantileverului și suprafața probei există o forță electrostatică. Pentru măsurare se aplică o tensiune între tip și probă. Cantileverul AFM-ului este electrodul de referință ce formează un condensator cu suprafața, peste care se scanează lateral la o distanță de separare constantă. În figura 2.7 este prezentată imaginea schematică a instalației KPFM. Cantileverul nu este ghidat piezoelectric către frecvența de rezonanță ω_0 , la fel ca în cazul AFM-ului tradițional, deși la această frecvență se aplică o tensiune de curent alternativ (AC).

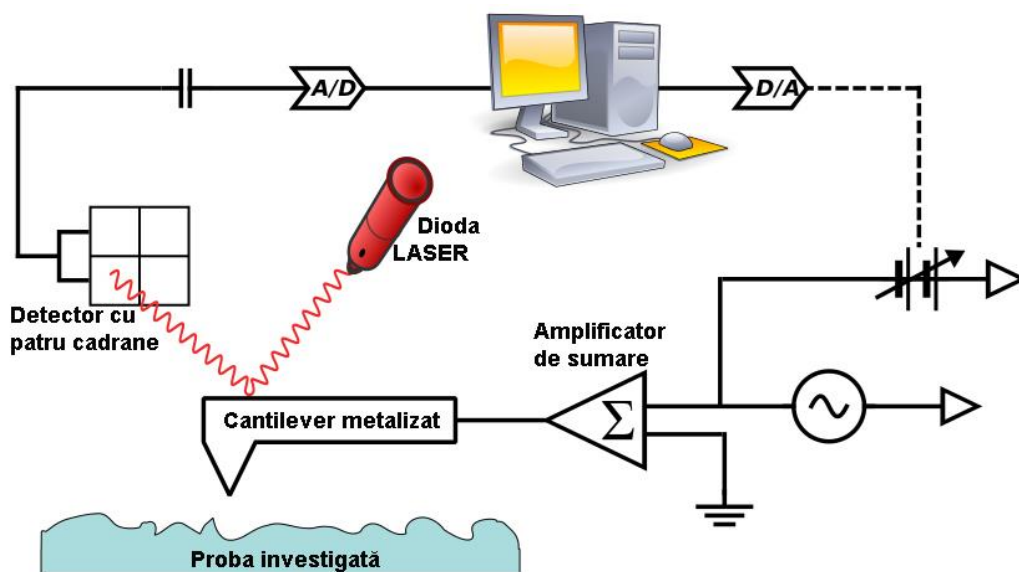


Fig. 2.7. Imaginea schematică a microscopiei de scanare a potențialului suprafeței probei. Cantileverul conductiv scanează suprafața probei la o înălțime constantă față de aceasta, cu scopul de a înregistra modificările lucrului de ieșire a suprafeței probei [84].

În momentul când va exista o diferență de potențial (DC) între tip și suprafață, tensiunea de echilibru AC+DC va face cantileverul să vibreze. Originea forței poate fi înțeleasă prin considerarea energiei capacității formate între cantilever și suprafață și tensiunea de curent direct

aplicată. Vibrațiile rezultate ale cantileverului sunt detectate utilizând metodele tradiționale în microscopia de forță atomică (O diodă laser și un detector cu patru sectoare).

Măsurările potențialului de contact se efectuează cu ajutorul unui amplificator lock-in pentru detectarea oscilațiilor cantileverului la frecvența de rezonanță. În timpul scanării V_{DC} se va ajusta astfel încât forțele electrostatice între tip și probă devin nule și astfel răspunsul la frecvența de rezonanță devine zero. Așa cum forța electrostatică la frecvența de rezonanță depinde de $V_{DC}-V_{CPD}$, valoarea V_{DC} ce minimizează frecvența de rezonanță până la valoarea zero și este considerată a fi potențialul de contact.

2.8. Concluzii la capitolul 2

1. În acest capitol au fost descrise metodele utilizate la obținerea și studiul nanostructurilor în baza materialelor semiconductoare. Investigarea literaturii științifice în acest domeniu a permis identificarea metodelor optime de studiu a materialelor, iar studiul documentației tehnice a avut un rol deosebit în operarea corectă a dispozitivelor și obținerea rezultatelor veridice.
2. A fost scoasă în evidență metoda decapării umede (electrochimică și fotoelectrochimică), care a fost pe larg utilizată la crearea structurilor 2D și 3D în baza GaN. Metoda litografiei cu sarcină de suprafață este importantă la nanostructurarea GaN și obținerea membranelor ultrasubțiri. Datorită specificului materialului este necesară înțelegerea particularităților metodei, cum ar fi doza de iradiere sau energia fluxului de ioni incidenti.
3. Studiul literaturii tehnico-științifice privind construcția dispozitivelor utilizate la caracterizarea materialelor obținute a facilitat mult înțelegerea efectelor observate în timpul măsurărilor. Construcția și principiul de funcționare al microscopului electronic cu transmisie sunt importante în procesul de preparare a probelor. Îmbinarea spectroscopiei catodoluminescenței cu microscopul de scanare cu electroni permite examinarea morfologică a probei, cât și din punct de vedere al proprietăților fundamentale ale materialului.

3. NANOARHITECTURI 2D ÎN BAZA GaN. MEMBRANE ULTRASUBȚIRI: OBȚINEREA, CARACTERIZAREA ȘI UTILIZAREA ÎN APLICAȚII ELECTRONICE, FOTONICE ȘI BIOMEDICALE

3.1. Nanomembrane ultrasubțiri în baza GaN: morfologia, microscopia și spectroscopia catodoluminescenței

În acest capitol vor fi expuse cele mai importante rezultate din domeniul obținerii și caracterizării nanomembranelor ultrasubțiri în baza GaN. Membranele ultrasubțiri cu grosimea de ~15 nm au fost obținute prin metoda SCL, care este descrisă în capitolul 2 și în lucrările științifice publicate anterior de către grupul de cercetători de la Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor din cadrul Universității Tehnice a Moldovei, demonstrând posibilitatea obținerii nanomembranelor ultrasubțiri prin decaparea fotoelectrochimică într-o manieră controlată [85,86,87]. Straturile epitaxiale de GaN cu grosimea de 3 μm au fost crescute pe substrat de safir (0001) în două etape prin metoda MOCVD. În materialul utilizat, densitatea dislocațiilor este în jur de 10^9 - 10^{10} cm^{-2} . Peliculele subțiri reprezintă GaN nedopat intenționat, care este de obicei de n-tip, datorită concentrației mare de electroni.

Suprafețe dreptunghiulare de $7 \times 5 \mu\text{m}^2$ au fost supuse tratamentului cu raza de ioni de Ga^+ la 30 keV și doza de la $\sim 3 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ la $\sim 2 \times 10^{13}/\text{cm}^2$. Simulările Monte Carlo în softul SRIM au prezis pătrunderea ionilor la aproximativ 14 nm în cristal. Densitatea GaN este de $6 \text{ g}/\text{cm}^3$, ceea ce este echivalent la un număr de atomi de 4.4×10^{22} atomi/ cm^3 . Membrana de GaN cu grosimea de 15 nm, rezultată este mai puțin susceptibilă la procesul de decapare PEC, însă rămâne transparentă pentru lumina UV permițând în acest fel decaparea materialului în volum. Investigațiile Raman au arătat că tratamentul FIB cu ioni de Ga^+ la 30 keV și doza de 10^{13} cm^{-2} induce defecte punctiforme în rețeaua cristalină cu o densitate relativ mică, pe când pentru a obține amorfizarea suprafeței este nevoie de doze de ordinul a 10^{15} cm^{-2} [88]. În urma investigării membranelor obținute la microscopie cu rezoluție înaltă, a fost determinată grosimea reală de aproximativ 15 nm, ceea ce este în corcondanță cu simulările efectuate. Pentru a produce pilonii de suport pentru membranele create au fost create structuri de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, care au fost iradiate cu ioni de Ga^+ la 30 keV la o doză de $10^{15}/\text{cm}^2$, ceea ce reprezintă o doză mai mare de aproximativ 3 ordine în magnitudine decât cea utilizată la crearea membranelor. În zona iradiată, la o doză mai mare, are loc crearea unei densități mai mari a defectelor, astfel materialul în acea zonă devine opac pentru razele UV în timpul procesului de decapare fotoelectrochimică și previne decaparea regiunilor în volum. Astfel, are loc crearea suporturilor fizice pentru susținerea

membranelor ultrasubțiri. De menționat faptul, că atât pilonii de suport, cât și membranele propriuzise sunt create în același proces de decapare fotoelectrochimică, precedat doar de tratarea suprafețelor cu doze diferite de ioni.

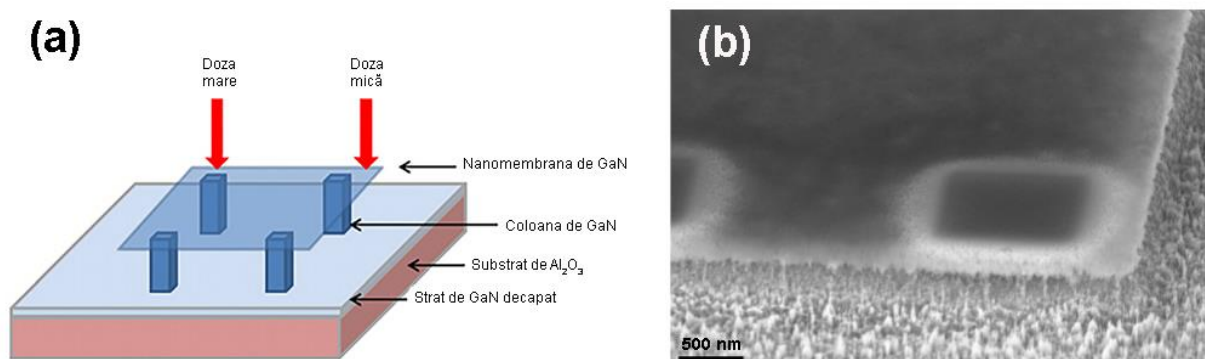


Fig. 3.1. (a) Reprezentarea schematică a procesului de obținere a membranelor ultrasubțiri suspendate pe piloni de GaN, (b) imaginea SEM a unei structuri după procesul de decapare fotoelectrochimică în 0,1 M KOH.

După procesul de tratament cu ioni, are loc decaparea fotoelectrochimică în soluție de 0,1 M KOH la 300 K într-un circuit electric închis fără aplicarea potențialului electric din exterior. În timpul procesului PEC, suprafața probei este iradiată cu lumină UV provenită de la o lampă cu vapori de Hg de 350 W, spotul luminos fiind focusat pe o suprafață circulară de ~20 mm² în diametru. În urma procesului de decapare fotoelectrochimică are loc decaparea materialului și formarea membranelor de GaN. La rândul său, decaparea fotoelectrochimică depinde de: densitatea electronilor liberi, energia și doza ionilor în timpul tratamentului cu FIB-ul, concentrația electrolitului, viteza de agitare a acestuia și intensitatea luminii UV. Dislocațiile apărute în timpul procesului de creștere a materialului sunt încărcate cu sarcini negative [89] și în consecință, această rețea de dislocații este mai rezistentă la decaparea fotoelectrochimică decât materialul fără de defecte. În figura 3.1 (b) este prezentată imaginea SEM a unei membrane suspendate, vedere unghiulară. Prezența nanofirelor de GaN se observă atât între membrană și stratul de safir, servind ca suport pentru membrană, cât și în regiunile unde nu este membrană.

Atât membranele cât și regiunile adiacente au fost supuse măsurărilor prin metoda catodoluminescenței (CL). Spectrele de catodoluminescență au fost excitate la 293 K cu un fascicul incident de electroni și colectate cu o oglindă paraboloidală retractabilă. Spectrele cu lungimea de undă între 250 – 900 nm (echivalentul energiei în intervalul 1,5 – 5 eV), au fost colectate cu ajutorul tubului fotomultiplicator cu sensibilitate înaltă Hamamatsu R943-02 sau cu camera CCD Princeton Instruments Pixis 100 UV. Ambele detectoare au fost răcite termoelectric

pentru a reduce curentul de întuneric și de drift termic. Spectrometrele au fost calibrate utilizând lampa cu vapori de Hg. Spectrele de CL au fost colectate cu o rezoluție de 0,3 nm.

Pentru a investiga în detaliu proprietățile nanomembranelor de GaN, au fost fabricate o serie de nanomembrane utilizând un diapazon variabil în tratamentul cu ioni de Ga⁺ în procesul SCL. Au fost fabricate două tipuri de nanomembrane de GaN A și B, diferența între ele fiind doza de ioni la care a fost supusă suprafața materialului în timpul tratamentului cu ioni de Ga⁺ în FIB. Nanomembranele din seria A au fost tratate preliminar cu ioni de Ga⁺ la 30 keV la doza de $1,9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, urmat de decaparea PEC. Pentru nanomembranele din seria B, tratamentul cu ioni de Ga⁺ la 30 keV a fost de $8,7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ urmat de decaparea PEC. Imaginile reprezentative ale nanomembranelor de GaN obținute la tratarea SCL cu diferite doze ale ionilor de Ga⁺, urmat de procesul de decapare fotoelectrochimică sunt prezentate în figura 3.2.

Atunci când decaparea stratului de GaN are loc timp mai îndelungat, poate fi observată emisia CL de la substratul de Al₂O₃ (vezi figura 3.5). Emisia în bandă largă la 3,8 eV poate fi observată de la regiunile unde GaN B a fost decapat și substratul de safir este expus iradierii cu electroni. Emisia la ~3,8 eV poate fi asociată cu centre ale defectelor de F⁺ în Al₂O₃. Similar, emisia CL observată la ~1,786 poate fi atribuită impurităților de Cr³⁺ în Al₂O₃, care constă din două componente cunoscute ca liniile R în crom. La 295 K liniile R în crom sunt raportate la 692,9 nm (1,788 eV) și 694,3 nm (1,785 eV) și apar datorită tranzițiilor dintre excitarea de pe stările inferioare ²E pe ⁴A₂. Liniile R ale cromului pot fi excitate doar în probele de GaN decapate substanțial. Deși emisia CL la 3,8 eV va fi absorbită de către membrana cu care este acoperit materialul, stratul rezidual, care este rezistent la decaparea PEC și în particular excitarea de putere mică de la fasciculul defocalizat de electroni transmiși prin membrană vor reduce contribuția emisiei asociate cu Al₂O₃ de la substratul de safir. Astfel, emisia la 3,8 eV va fi observată de la regiunile de Al₂O₃, unde stratul epitaxial de 3 μm de GaN a fost decapat în totalitate. Emisia CL de la stratul de Al₂O₃ nu este observată de pe proba de GaN A. Măsurările la microscopul de forță atomică au arătat că adâncimea stratului decapat în proba A este de 2 μm pe când distanța de la membrană până la stratul decapat în proba GaN B este de 3 μm (toată grosimea stratului epitaxial). Din figura 3.2 și 3.3 (a) se observă cluster de nanofire ce reprezintă dislocații rezistente la decaparea PEC. Clusterelor de nanofire emit lumina la ~2,2 eV, pe când regiunile cu nanomembrane emit atât la ~2,2 eV cât și la ~3,4 eV.

A fost investigată distribuția spațială a emisiei CL a nanomembranelor de GaN. În figura 3.2 (a) este prezentată vederea de sus a topografiei suprafeței și imaginile monocromatice corespunzătoare CL nanomembranei suspendate pe stratul de GaN (proba A) pe substrat de safir. De menționat că stratul de GaN dintre membrana de $5 \times 7 \text{ μm}^2$ și safir este decapat, precum și

stratul adiacent regiunii membranei. Imaginile monocromatice ale CL membranei asociate cu emisia defectelor la $\sim 2,2$ eV, emisia bandă-bandă și emisia bandă-bandă cu contrast ajustat sunt prezentate în figura 3.2 (b), (c) și (d) respectiv. Imaginea compozit, corespunzătoare emisiei de la anticorelarea spațială la $\sim 2,2$ eV (galben) și $\sim 3,4$ eV (albastru) este prezentată în figura 3.2 (e).

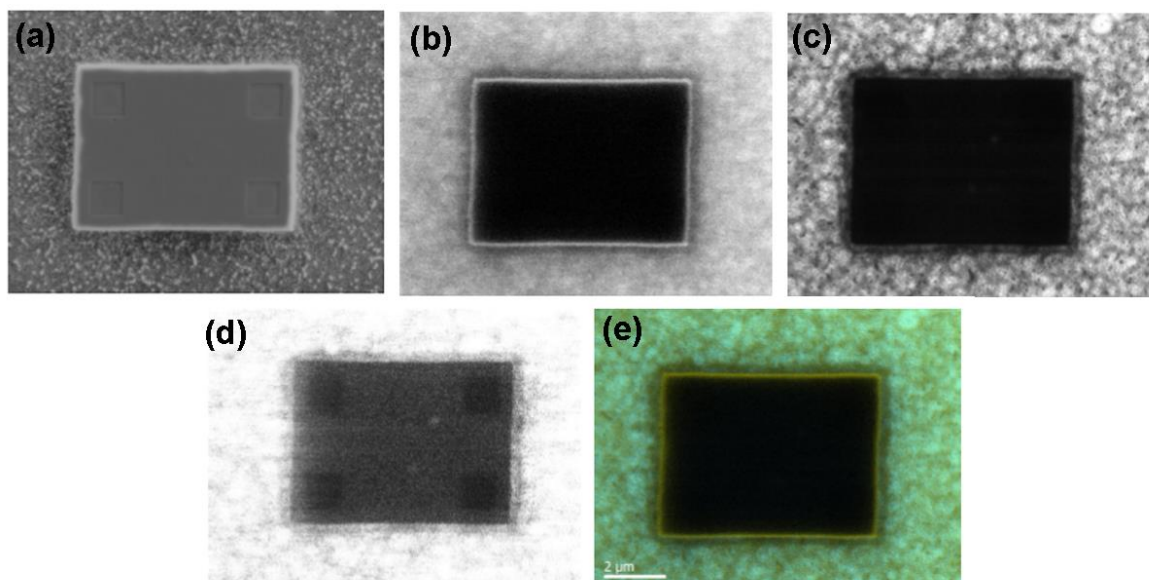


Fig. 3.2. Imaginea SEI a nanomembranei suspendate pe piloni de GaN (a) și respectiv imaginile monocromatice ale CL, captate la 5 keV, 5 nA pentru emisia asociată cu defecte la $\sim 2,2$ eV (b), emisia bandă-bandă la $\sim 3,4$ eV (c) și emisia bandă-bandă la $\sim 3,4$ eV la ajustarea contrastului este prezentată în (d). Imaginea (e) reprezintă imaginea compozit a emisiei CL la 3,4 eV (albastru) și 2,2 eV (galben)

Similar, în figura 3.3 sunt prezentate rezultatele pentru membrana de ~ 15 nm grosime din GaN de tipul B. Imaginile prezentate în figura 3.2 și 3.3 au fost obținute la excitarea nanomembranelor de GaN cu fasciculul de electroni de 5 nA și 5 keV. Este remarcabilă anticorelarea spațială a emisiei la $\sim 3,4$ eV (asociată excitonilor în GaN la emisia bandă-bandă) și emisia la $\sim 2,2$ eV (asociată cu defectele în GaN) prezentată în ambele tipuri de probe, atât A cât și B. De evidențiat și corelarea dintre clusterelor de nanofire și emisia la 2,2 eV prezentată în figura 3.3 (a) și (e).

La marginile nanomembranelor, emisia CL este mai pronunțată, deoarece concentrația defectelor structurale este mai mare. Astfel, la marginile nanomembranelor intensitatea CL asociată cu emisia pe defecte la $\sim 2,2$ eV crește, iar emisia bandă-bandă $\sim 3,4$ eV este diminuată. Totodată intensitatea CL poate fi mărită datorită topografiei suprafeței la marginile membranei (încovoierea sau răsucirea nanomembranelor la margini).

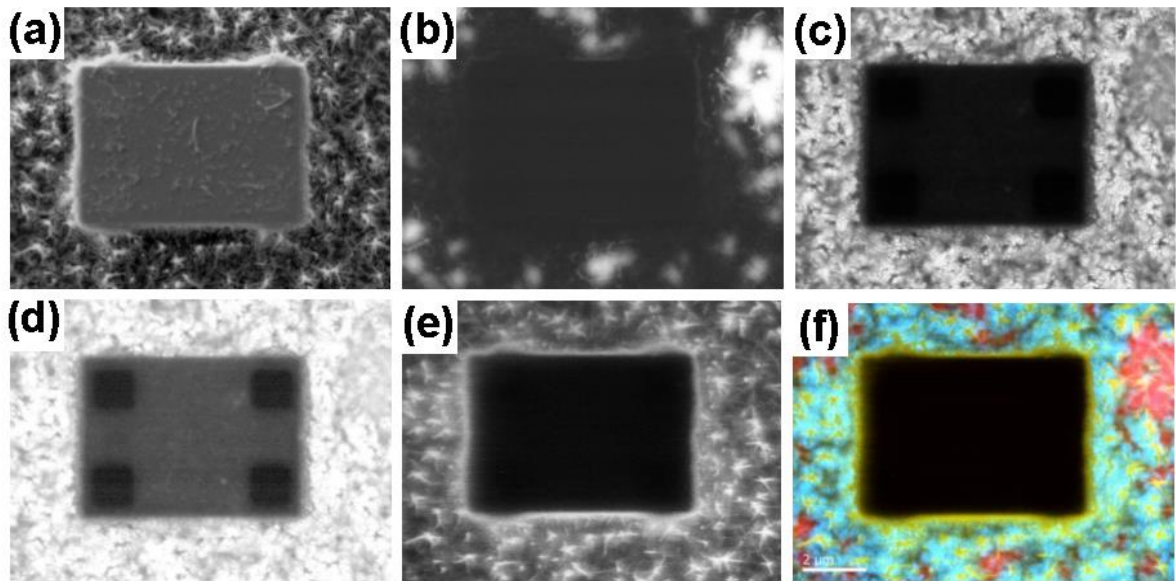


Fig. 3.3. (a) Vederea de sus obținută la înregistrarea electronilor secundari (topografia) și imaginea monocromatică a CL de la membrana de ~ 15 nm grosime din GaN B crescut pe substrat de safir. (b) Emisia de la substratul de safir la $\sim 3,8$ eV, (c) emisia bandă-bandă la $\sim 3,4$ eV, (d) emisia bandă-bandă la $\sim 3,4$ eV prezentată la ajustarea contrastului, și (e) emisia asociată defectelor la $\sim 2,2$ eV, (f) imaginea compozit a anticorelării spațiale a emisiei CL la $\sim 3,8$ eV (roșu), $\sim 2,2$ eV (galben) și $\sim 3,4$ eV (albastru).

Conform imaginilor din figura 3.2 și 3.3 (d) observăm că distribuția spațială a emisiei CL în jurul valorii de $3,4$ eV de la nanomembrana de $5 \times 7 \mu\text{m}^2$ este relativ uniformă. Intensitatea emisiei CL măsurată în regiunea centrală a nanomembranei este maximală la $3,4$ eV atât pentru proba GaN A cât și pentru proba GaN B, ceea ce indică calitatea relativ bună a rețelei nanomembranei de GaN (vezi figura 3.5 și figura 3.6). Dimensiunile fizice ale nanomembranelor influențează proprietățile ei. Emisia la $\sim 2,2$ eV este marită în primii 200 nm de la margine, iar emisia la $\sim 3,4$ eV este redusă datorită concentrației mari de defecte liniare la suprafață.

Figura 3.2 (d) și 3.3 (d) arată că distribuția spațială a CL la $\sim 3,4$ eV este stinsă pe regiunile de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ tratate preliminar cu doze relativ mari de ioni de Ga^+ ($\sim 10^{15} \text{cm}^{-2}$), care au rămas intacte în procesul de decapare PEC, servind astfel ca piloni de suport pentru nanomembrana suspendată de GaN. Tratatamentul cu ioni rezultă în inducerea defectelor la suprafață, amorfizarea și distrugerea rețelei cristaline (reducerea calității cristalului de GaN). De la structurile date se poate observa luminescența galbenă ($\sim 2,2$ eV) datorată defectelor induse de tratarea cu ioni (vezi figura 3.5 și 3.6).

Grosimea nanomembranei de GaN este de ~ 15 nm după tratamentul cu FIB-ul și decaparea PEC ulterioară. Emisia electronilor secundari, care dau informație despre topografia suprafeței,

este generată de la primii câțiva nanometri de la suprafața nanomembranei, astfel substratul de sub membrană nu este vizibil (figura 3.2 și 3.3 (a)). Simulările Monte Carlo CASINO [90,91] indică că dacă fasciculul de electroni are energia mai mare de 1 keV, o parte a fasciculului incident va fi transmisă prin nanomembrana de GaN de 15 nm. Spre exemplu, simulările au demonstrat că excitarea cu un fascicul normal de 5 keV va genera semnalul CL de la o adâncime de ~125 nm din interiorul probei de GaN bulk ($\rho \sim 6 \text{ g/cm}^3$). Pentru nanomembranele de GaN, aceasta ar însemna că o parte a fasciculului de electroni de 5 keV va fi transmis prin nanomembrană, trecând prin regiunea decapată apoi penetrând stratul rezidual de GaN la o adâncime de ~110 nm. Astfel semnalul CL va fi generat parțial de la nanomembrană, de la stratul de GaN nedecapat și de la substratul de safir. Fasciculul focalizat de electroni, la trecerea prin nanomembrană este defocusat (electronii fiind împrăștiați). O imagine schematică a acestui proces este prezentată în figura 3.4. Electronii transmiși sunt împrăștiați în spațiul liber de sub nanomembrană, penetrând stratul de GaN rezidual pe safir. Spre exemplu, în cazul când stratul epitaxial de 3 μm de GaN a fost decapat în totalitate, poate fi observat semnalul CL de la substratul de Al_2O_3 (la ~3,8 eV) de pe aceste regiuni. Simulările Monte Carlo arată că la accelerarea unui fascicul de electroni de 10 nm cu tensiunea de 5 keV printr-o nanomembrană de GaN de 15 nm, fasciculul de electroni va fi defocalizat semnificativ, iar la 3 μm sub nanomembrană diametrul lui diverge la ~10 μm (figura 3.4).

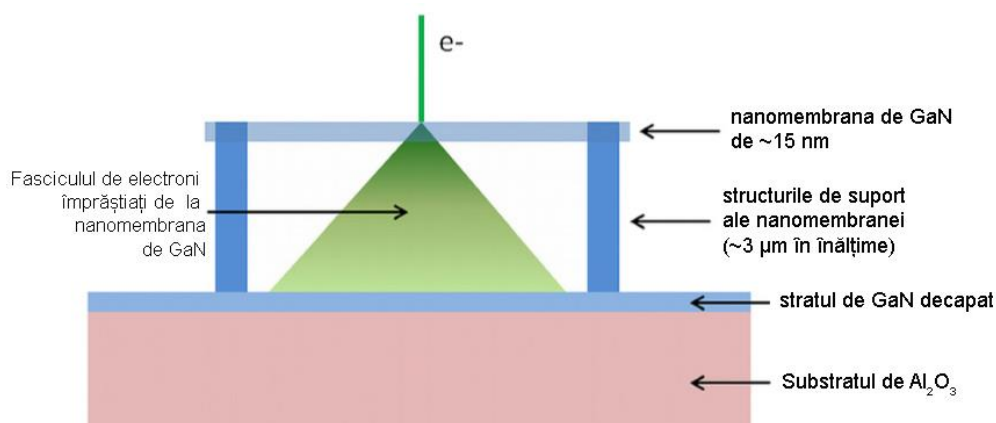


Fig. 3.4. Imaginea schematică a vederii în secțiune la trecerea fluxului de electroni prin nanomembrana suspendată. Fasciculul incident cu diametrul de 10 nm este accelerat cu 5 keV și trece prin membrana de ~15 nm grosime, astfel încât fasciculul incident diverge într-o rază cu diametrul de 10 μm la distanța de 3 μm sub nanomembrana suspendată.

Semnalul CL emis de nanomembrană este de intensitate joasă din cauza generării semnalului CL din volum (~ 10^5 nm^3). Semnalul CL generat de la stratul rezidual de GaN și de la substratul de Al_2O_3 excitat cu fasciculul defocalizat, este de asemenea redus în intensitate cu

câteva ordine, din cauza volumului mare de interacțiune și a puterii disipate a fascicului incident. Astfel, imaginile de la structurile de sub nanomembrană generate de către fascicul defocalizat apar neclare și cu o intensitate scăzută.

În figura 3.5 sunt prezentate spectrele CL normalizate, care au fost colectate în urma scanării cu flux de electroni a unei regiuni de $4,0 \mu\text{m}^2$ a probei de GaN A, cu concentrația electronilor liberi de $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Au fost efectuate investigații pe regiunea membranei, în centrul pilonilor de susținere, pe suprafața decapată de GaN, precum și pe suprafața inițială de GaN.

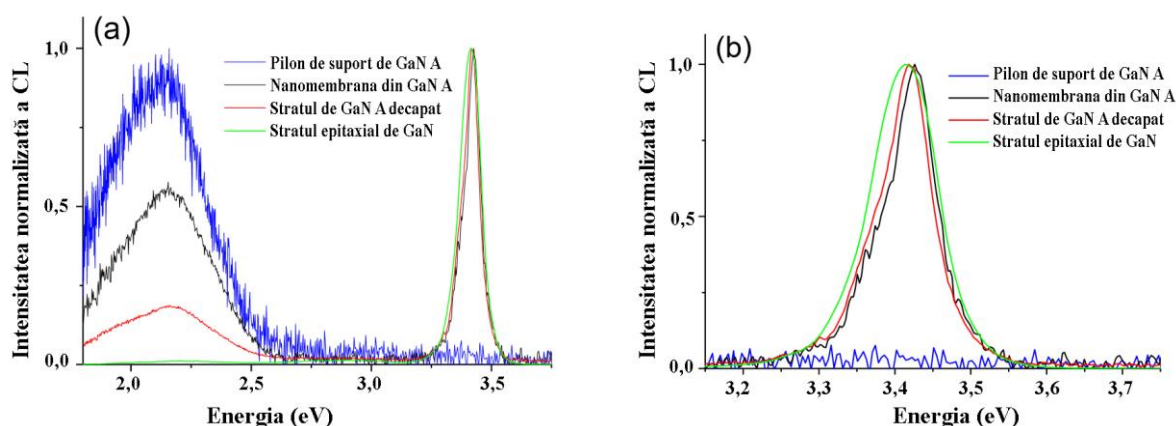


Fig. 3.5. Compararea spectrelor CL normalizate de la o suprafață reprezentativă de $4 \mu\text{m}^2$ de GaN inițial, GaN decapat, mijlocul regiunii unei membrane suspendate și mijlocul unui pilon de susținere a membranei. (b) Spectrul CL de la aceleași regiuni, prezentat detaliat în apropierea tranziției bandă-bandă.

În figura 3.6 sunt prezentate spectrele CL scanării unei regiuni de $4 \mu\text{m}^2$ de pe suprafața probei de GaN B, cu concentrația purtătorilor liberi de $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Semnalul CL a fost excitat cu un fascicul de electroni la 10 keV, valoarea curentului fiind de 10 nA, iar temperatura de studiu este de 293 K. Spectrele CL în GaN sunt dominate în mare parte de luminescența galbenă la $\sim 2,2 \text{ eV}$, asociată cu defectele adânci în banda interzisă și luminescența bandă-bandă la $\sim 3,4 \text{ eV}$. Spectrele de emisie la 3,4 eV de la probele de GaN A și GaN B sunt prezentate în detaliu în figura 3.5 și 3.6 (b).

La 293 K, emisia CL bandă-bandă de la stratul epitaxial de GaN de $\sim 3 \mu\text{m}$ neprocesat, este observată la $3,415 \pm 0,025 \text{ eV}$ (vezi figura 3.5 și figura 3.6). Energia tranziției bandă-bandă în GaN de tip wurtzite este de obicei citată în literatură ca fiind cuprinsă în diapazonul $\sim 3,41$ și $3,43 \text{ eV}$ [92,93,94] și de obicei este atribuită tranziției excitonilor liberi la temperatura de $\sim 295 \text{ K}$. De exemplu, dependența de temperatură a excitonului liber A, observat de la straturile de GaN crescut LP-MOCVD pe substrat de safir, este atribuită formulei Varshni și emisia în jurul valorii benzii interzise este determinată ca $3,413 \text{ eV}$ la 295 K [95]. Diferența mică între datele

experimentale și cele teoretice are loc din cauza stresului din materialul crescut pe substrat diferit, grosimea stratului, calitatea cristalului, metoda de creștere, ș.a.

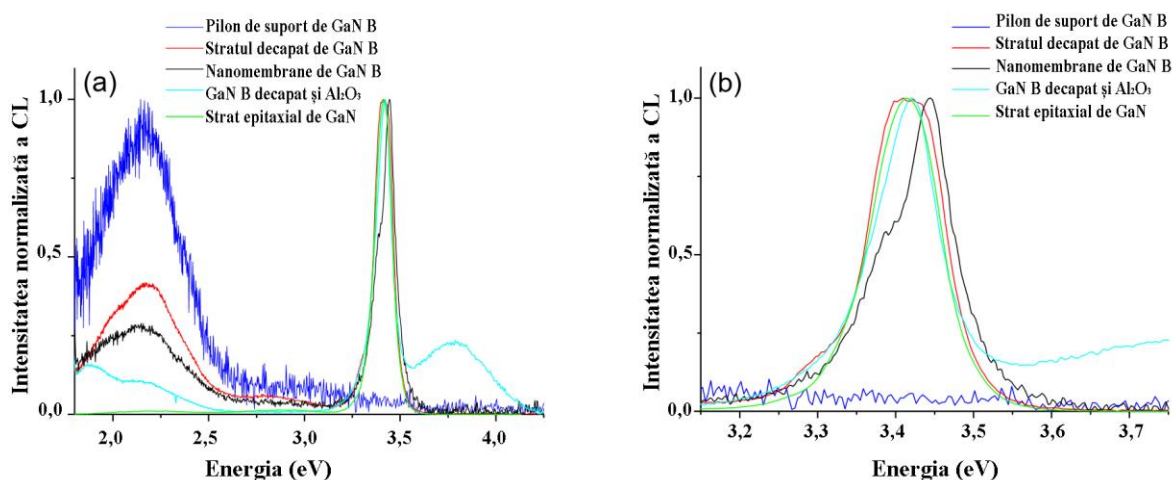


Fig. 3.6. Compararea spectrelor CL normalizate de la o suprafață reprezentativă de $4 \mu\text{m}^2$ de GaN neprocesat, GaN decapat, mijlocul regiunii unei membrane suspendate și mijlocul unui pilon de susținere a membranei. (b) Spectrul CL de la aceleași regiuni prezentat detaliat în apropierea tranziției bandă-bandă.

Din spectrele CL prezentate în figura 3.5 și 3.6 (a) se poate observa emisia CL de la regiunea nanomembranelor de GaN la $\sim 2,2$ eV. Luminescența galbenă la $\sim 2,2$ eV este asociată stărilor acceptoare adânci, contribuției stratului decapat dintre membrană și suportul de safir, și defectelor induse de tratamentul preliminar cu ioni de Ga^{3+} a suprafețelor nanomembranelor de GaN A și B. Investigațiile anterioare, au arătat că atât în GaN poros [96], în nanomembranele de GaN [97] și în GaN nanostructurat care nu a fost expus tratamentului cu ioni, intensitatea emisieii la $\sim 2,2$ eV este mai mică sau egală cu intensitatea emisieii de la straturile masive de GaN neprelucrate. Astfel, emisia la $\sim 2,2$ eV de la nanomembrane poate fi observată ca reziduuri rămase din urma defectelor induse de iradierea cu ioni de Ga^{3+} , regiuni care devin rezistente la decaparea PEC.

La examinarea detaliată a emisieii CL la 3,4 eV de la nanomembranele de pe probele GaN A și GaN B (figura 3.5 și figura 3.6 (b)) observăm că este posibilă împărțirea lor în două componente. În figura 3.7 spectrele CL au fost descompuse în două componente Gauss. Figura 3.7 (a) prezintă profilul emisieii nanomembranei de GaN A, unde se observă componenta deplasată spre regiunea albastră a spectrului la 3,429 eV și componenta la 3,417 eV, ultima constă din emisia bandă-bandă de la GaN A și este atribuită emisieii CL de la stratul rezidual de GaN de sub nanomembrană. În figura 3.7 (b) este prezentată emisia de la nanomembrana de GaN B, care la fel este descompusă în două componente Gauss incluzând o componentă la 3,419 eV și

o componentă deplasată spre regiunea albastră la 3.446 eV. Componenta la 3,419 eV constă din emisia bandă-bandă la 3,42 eV în GaN B și este atribuită emisiei CL de la stratul rezidual de GaN transmisă prin nanomembrană.

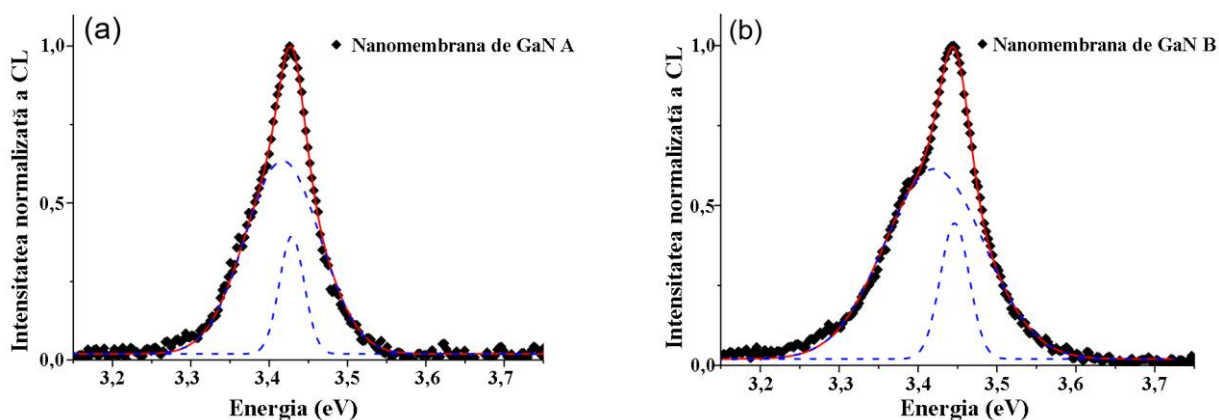


Fig. 3.7. Emisia CL în apropierea benzii interzise de la nanomembranele de GaN A și GaN B tratate preliminar cu ioni de Ga^{3+} la doza de $3,7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Spectrul de emisie în apropierea tranziției bandă-bandă este descompus în două curbe Gauss (prezentate cu linii întrerupte de culoare albastră). Pentru GaN A componentele energetice sunt la 3,417 eV și 3,429 eV, iar pentru GaN B maximele energetice sunt la 3,419 eV și 3,446 eV

Spre deosebire de emisia CL de la straturile de GaN neprocesat, care este la $\sim 3,415 \text{ eV}$, emisia de la componentele cu energie superioară în nanomembranele de GaN A și GaN B sunt deplasate către regiunea spectrală albastră cu $\sim 0,014 \text{ eV}$ și $\sim 0,031 \text{ eV}$, respectiv. Această deplasare a emisiei CL poate apărea în rezultatul schimbării temperaturii, modificării compoziției, auto-absorbției, stresului de compresie sau de întindere, limitării cuantice, ș.a. Reieșind din faptul că aceste experimente au fost efectuate la temperatură constantă (293 K), deplasarea maximului nu poate fi atribuită variației temperaturii. Probele posedă compoziție chimică stoichiometrică, fiind dopate neintenționat, deci nu au nivele înalte de dopare care ar putea deplasa maximele datorită formării de compuși intermediari. Fotonii cu energie mai mare decât banda interzisă a GaN (3,42 eV) sunt absorbiți de material, astfel fotonii emiși de către stratul rezidual de GaN, cu energia apropiată benzii interzise vor fi absorbiți de către nanomembrana suspendată.

Stresul și/sau constrângerea cuantică sunt posibilele explicații ale deplasării spre regiunea albastră a maximului emisiei bandă-bandă de la nanomembranele de GaN. Constrângerea cuantică poate avea loc în materiale la care cel puțin una dintre dimensiuni este comparabilă cu raza excitonului Bohr, r_B

$$r_B = \frac{\hbar^2 (4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty)}{\mu e^2}, \quad (3.2)$$

unde, ϵ_∞ este constanta dielectrică și μ este masa redusă

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (3.3)$$

iar m_e^* și m_h^* sunt masa efectivă a electronului și respectiv a golului. Groapa cuantică definește constrângerea într-o singură direcție (ex. grosimea nanomembranei). Funcția de undă a electronilor, densitatea stărilor și nivelele energetice vor depinde de dimensiunile gropii cuantice L . Modelul parabolic al masei efective asumă benzi parabolice, electroni ce nu interacționează și bariere de potențial infinite. Acest model simplu prezice creșterea benzii interzise cu

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu L^2}. \quad (3.4)$$

Din ecuația 3.2 raza excitonului Bohr este calculată ca fiind $r_B \sim 2$ nm, unde pentru GaN de tip wurtzite, valorile recomandate pentru ϵ_∞ , m_e^* și m_h^* sunt 5,3, 0,22 și 0,48 respectiv [98]. Deplasarea maximului în funcție de grosimea nanomembranei, a fost calculat în corespundere cu ecuația 3.4 și este prezentat în figura 3.8. Pentru nanomembrane cu grosimea $L \sim 15$ nm, deplasarea maximului ΔE_g este calculat la ~ 12 meV.

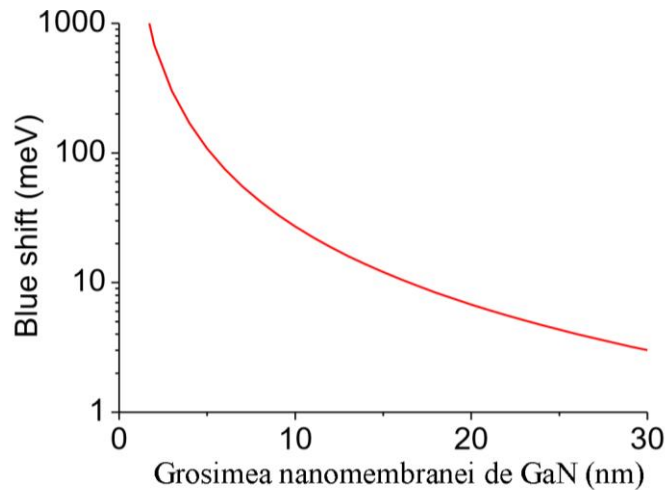


Fig. 3.8. Deplasarea maximului emisiei CL de la nanomembrane de GaN, calculat după formula 3.4.

Deplasarea calculată a maximului CL datorită efectului de constrângere cuantică pentru nanomembrana cu grosimea $L \sim 15$ nm este de ~ 10 meV, pe când în figura 3.7 (a) maximul este deplasat cu ~ 14 meV. Totodată deplasarea maximului calculată pentru nanomembrana de GaN B este de 12 meV, pe când în realitate avem o deplasare de ~ 30 meV care este mult mai mare (vezi

figura 3.7 (b)). Astfel, constrângerea cuantică nu explică în totalitate deplasarea maximului emisiei bandă-bandă în nanomembrana de GaN B.

Neconcordanța rețelelor cristaline precum și coeficienții de dilatare termică diferiți pot induce stres biaxial în apropiere de interfața GaN și Al₂O₃. Acest stres apărut la interfață poate fi diminuat prin creșterea unui strat intermediar de GaN sau prin mărirea grosimii stratului depus. Utilizând teoria elasticității izotropice, Kiesielowski et al. [99] au estimat că deplasarea rezultantă în jurul valorii benzii interzise este de $\sim 27 \pm 2$ meV/GPa. Zhao et al. [100] au determinat o relație liniară de $21,1 \pm 3,2$ meV/GPa între luminescența bandă-bandă și stresul biaxial în straturile de GaN crescute pe substrat de Al₂O₃ prin metoda MOCVD. Analiza lor arată că coeficientul de dilatare termică dintre substrat și stratul epitaxial, joacă un rol important în determinarea stresului rezidual în stratul crescut. Pentru nanomembranele de GaN B, deplasarea maximului este de ~ 30 meV. Dacă vom exclude deplasarea generată de constrângerea cuantică, vom avea o deplasare a maximului cu ~ 20 meV, ceea ce este echivalentul stresului de constrângere de $\sim 0,75$ GPa [97] și $\sim 0,95$ GPa [98]. Aceasta corespunde cu studiile anterioare privind stresul în straturile de GaN crescute pe substrat de Al₂O₃ prin MOCVD, care este de obicei $\sim 0,5$ GPa [101], ajungând în anumite cazuri și până la ~ 1 GPa [102].

Cu toate că în procesul de decapare PEC stratul de GaN B este decapat, totuși rămân nanofire de GaN asociate cu dislocațiile elicoidale în volum, care sunt rezistente decapării PEC. Aceste nanofire sunt pe toată grosimea stratului, iar după decapare servesc în calitate de suport pentru nanomembrane, fiind bine fixate de ele contribuie la transmiterea stresului de la interfața cu substratul de safir. Perlin et al. [103] au făcut investigații privind stresul în straturi comerciale de GaN de 3 μ m crescute pe safir prin metoda MOCVD și au observat reducerea stresului compresiv biaxial atunci când stratul de GaN este înlăturat de pe substratul de Al₂O₃ cu ajutorul laserelor. Ei au raportat diferența între lărgimea benzii interzise la stratul de GaN fără de substrat și cel de pe substratul de safir, fiind de 17 meV. Aceste rezultate corelează cu observațiile făcute privind deplasarea maximului emisiei tranziției bandă-bandă în nanomembranele de GaN B, care este de ~ 20 meV dacă excludem contribuția restrângerii cuantice.

3.2. Caracteristicile fotoelectrice ale membranelor ultrasubțiri din GaN

Analiza distribuției spectrale și spațiale a microcatodoluminescenței a demonstrat că nanomembranele din GaN emit, în mare măsură, luminescență în regiunea spectrală galbenă (YL-Yellow Luminescence). Totodată, originea acestei emisii și intercorelarea sa cu alte efecte cum ar fi fotoconductibilitatea remanentă și stingerea optică a fotoconductibilității nu a fost încă demonstrată convingător. Pe de altă parte, fenomenele de memorie optică bazate pe

fotoconductibilitatea remanentă și stingerea optică a fotoconductibilității ar putea crește spectrul de aplicații al nanomembranelor de GaN. Anterior, s-a demonstrat că fotoconductibilitatea remanentă și stingerea optică a fotoconductibilității în straturile epitaxiale de GaN își au originea în defectele metastabile [104], ceea ce ar putea avea un efect semnificativ asupra caracteristicilor tranzistoarelor FET și a detectorilor de radiație UV efectuați în baza nanomembranelor de GaN.

În continuare în acest capitol sunt expuse rezultatele investigațiilor relațiilor ce apar între efectele de luminescență galbenă, fotoconductibilitate remanentă și stingere optică a fotoconductibilității în nanomembranele suspendate de GaN, obținute prin metoda SCL după un design special la iradierea cu două doze de ioni.

Regiuni selectate ale straturilor de GaN au fost expuse tratamentului cu ioni de Ar^+ la 1 keV cu doza de 10^{12} cm^{-2} sau cu ioni de Ga^{3+} accelerați la 30 keV cu doza de 10^{12} și 10^{13} cm^{-2} în FIB.

Pentru excitarea fotocurentului în probe a fost utilizată radiația luminoasă de la o lampă cu vapori de Hg și lumina monoromantică de la laserul Nd-YAG LQ529. Probele au fost iradiate simultan sau consecutiv cu două fascicule de lumină. Primul fascicul de lumină „sursa A” are energia cuantelor luminoase $h\nu_A > 2,0 \text{ eV}$, iar al doilea fascicul „sursa B” are energia cuantelor de lumină $h\nu_B < h\nu_A$.

Figura 3.9 ilustrează morfologia probei de GaN decapată PEC după ce suprafețele selectate (regiunea 1 și 2) au fost iradiate cu ioni de Ar^+ accelerați la 1 keV, doza fiind de 10^{12} cm^{-2} . Regiunea 3 nu a fost supusă tratamentului cu ioni. La plasarea probei în soluție apoasă de 0,1 M KOH și iluminarea cu lumina UV de la lampa de Hg focusată pe o suprafață de $\sim 20 \text{ mm}^2$, are loc decaparea materialului din regiunea 3, urmată de decaparea pe orizontală a materialului din regiunea 2 lăsând intact doar un strat foarte subțire de la suprafață, care își va menține forma datorită nanofirelor nedecapate pe care se suspendă.

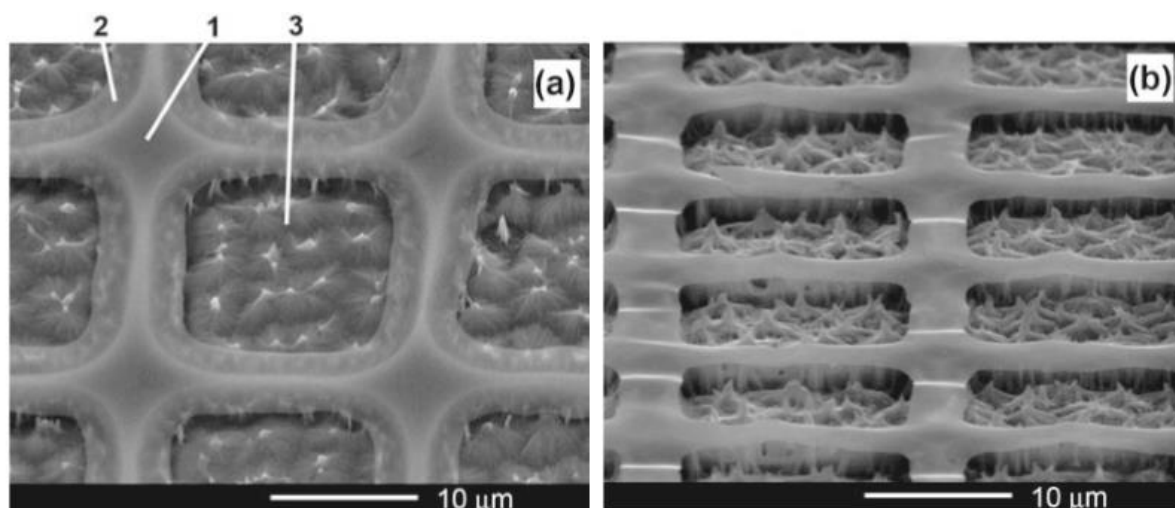


Fig. 3.9. Imagini SEM ale nanomembranelor de GaN supuse decapării PEC pentru 25 min (a) și

50 min (b) după ce regiunile 1 și 2 au fost supuse tratamentului preliminar cu ioni de Ar^+ la 1 keV cu doza de 10^{12} cm^{-2} .

O tehnică similară a fost aplicată pentru prepararea nanomembranelor suspendate pe meso- și nanostructuri cu forme predefinite așa ca microcoloane sau nanopereți, după cum este ilustrat în figura 3.10. Distribuția spațială a microcatodoluminescenței ($\mu\text{-CL}$) unei astfel de regiuni prezentate în figura 3.10 (b) a fost necesară pentru studierea distribuției defectelor în probele preparate.

Spectrul de emisie al probei este dominat în mare parte de trei benzi de emisie poziționate la 3,4 eV/365 nm, 2,9 eV/425 nm și 2,3 eV/550 nm. Nanomembrana emite îndeosebi în regiunea spectrală galbenă (2,3 eV/550 nm), în timp ce emisia de la stratul din spatele membranei este dominată de tranziția bandă-bandă la 3,4 eV/365 nm. Emisia bandă-bandă este puternic atenuată în regiunea micro/nanocoloanelor, unde luminescența este dominată de banda de emisie la 2,9 eV/425 nm. Deoarece nanomembrana este transparentă pentru lumina UV ce este emisă de către stratul de sub membrană, este dificil de a separa emisia galbenă provenită de la nanomembrană. Pentru a investiga emisia CL de la nanomembrană a fost efectuată o structură de formă dreptunghiulară înconjurată de o nanomembrană ultrasubțire de GaN urmând următoarea fișă tehnologică. O regiune dreptunghiulară de GaN a fost tratată cu FIB-ul cu ioni de Ga^{3+} accelerați la energia de 30 keV cu doza de 10^{15} cm^{-2} pentru a asigura formarea mezostructurii în urma decapării PEC. În afară de tratamentul cu ioni la doza de 10^{15} cm^{-2} , regiunea din jurul acestui dreptunghi a fost iradiată cu ioni cu doza mult mai mică (aproximativ trei ordine în magnitudine). Doza de procesare cu FIB-ul influențează arhitectura spațială a structurii obținute în așa fel încât la iradierea cu doze mari este definită structura coloanelor de suport, pe când la iradierea cu doze mici este definită structura nanomembranelor.

În figura 3.10 (c) este ilustrată schimbarea în spectrul CL de-a lungul structurii produse. O serie de 25 de spectre (de la 320 la 620 nm) au fost colectate de la 25 de puncte spațiale egal distribuite. Separația spațială între fiecare spectru este de $\sim 560 \text{ nm}$. Diametrul radial al volumului CL generat la 10 keV în GaN este estimat la $\sim 500 \text{ nm}$. Analizând imaginea din figura 3.10 (c) observăm că luminescența de la nanomembrane este dominată în totalitate de către banda PL în galben, pe când regiunea decapată din jurul dreptunghiului emite predominant lumină UV. În același timp, regiunea centrală a dreptunghiului, care a fost tratată cu doză mare de ioni nu emite CL, ceea ce este explicat prin recombinarea neradiativă intensă a purtătorilor liberi cauzată de către iradierea cu FIB-ul.

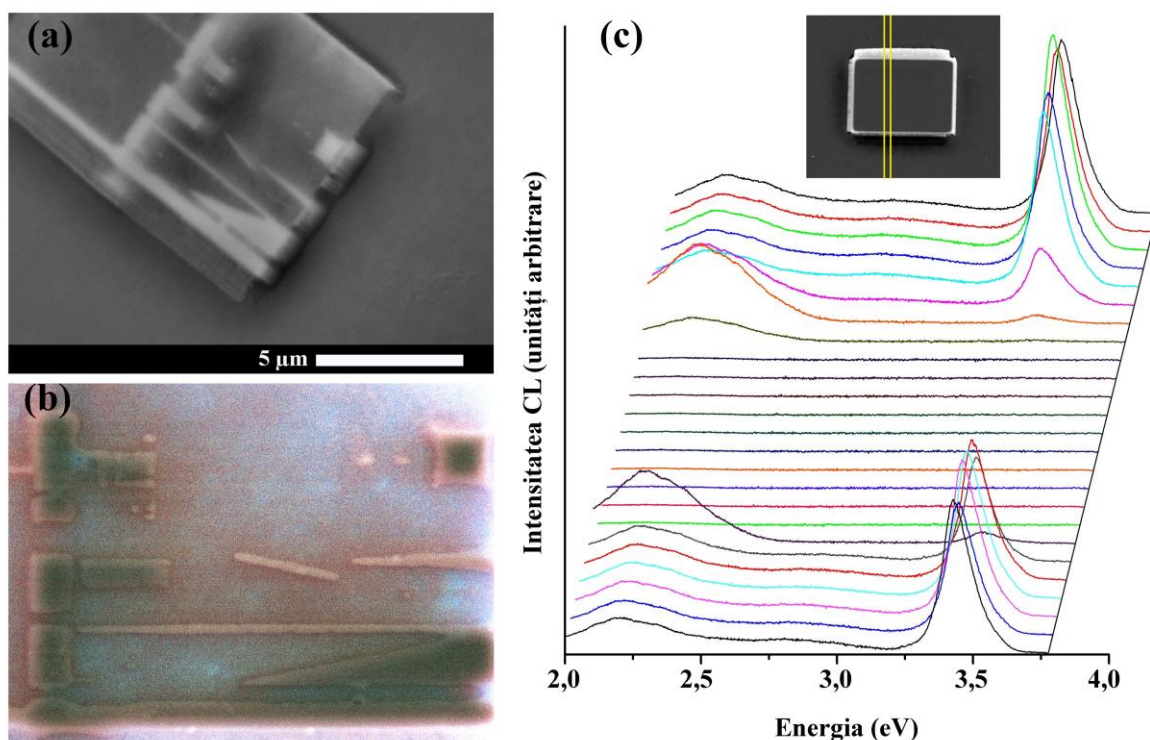


Fig. 3.10. (a) – Imaginea SEM și (b) imaginea compozit a micro-CL în trei culori (albastru – 3,4 eV/365 nm; verde – 2,9 eV/425 nm și roșu 2,3 eV/550 nm) de la nanomembrana de GaN suspendată pe micro/nanocoloane și micro/nanoperțeți speciali. (c) – spectrul μ -CL de la structura dreptunghiulară de GaN înconjurată de un strat ultrasubțire de nanomembrană. Imaginea SEM cu indicarea liniei scanării este prezentată în insert.

Legătura între luminescența galbenă, fotoconductibilitatea remanentă și stingerea optică a fotoconductibilității în straturile de GaN au fost investigate anterior. O parte din autori sugerează că fotoconductibilitatea remanentă corelează cu luminescența galbenă [105,106], în timp ce alții găsesc legături cu stingerea optică a fotoconductibilității [107,108,109]. Un studiu detaliat al diferitor straturi de GaN, a fost efectuat la excitarea probei cu două fascicule monocromatice de radiație luminoasă de diferite lungimi de undă și diferite intensități pentru a demonstra că nu există vre-o legătură între fotoconductibilitatea remanentă și intensitatea luminescenței galbene [110]. Pe de altă parte, legătura între fotoconductibilitatea remanentă și stingerea optică a fotoconductibilității a fost demonstrată prin experimentele de excitare a probei cu două fascicule monocromatice. Explicația acestor efecte are la bază argumente precum că fotoconductibilitatea remanentă este asociată capcanelor de electroni la $E_C - 2$ eV [106], în timp ce stingerea optică a fotoconductibilității apare de la capcanele de goluri situate la nivele energetice în apropiere de $E_V + 1$ eV [110,111]. Se consideră că defectele adânci implicate în procesul fotoconductibilității remanente sunt atribuite defectelor antistructurale de azot, iar vacanțele de galiu sunt responsabile de stingerea optică a fotoconductibilității.

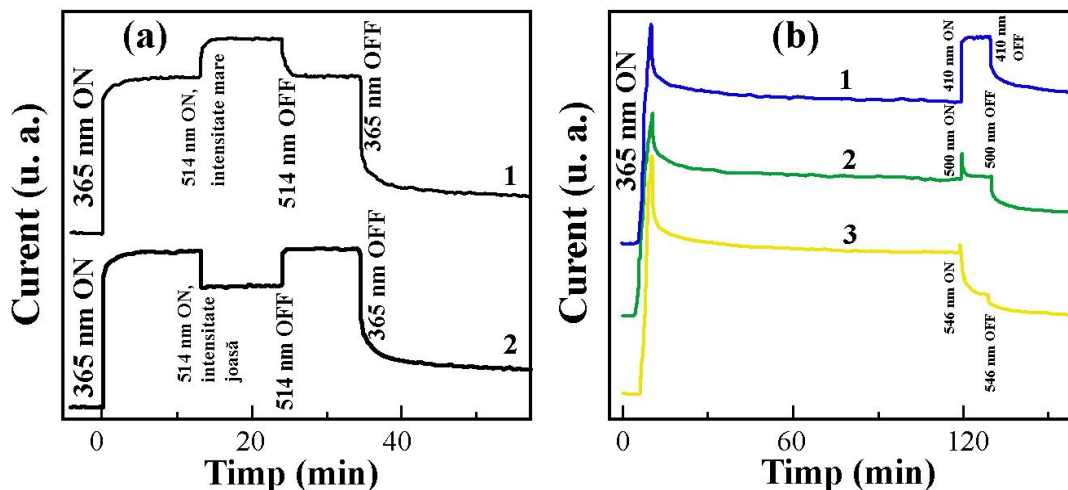


Fig. 3.11. (a) Cinetica fotoconductibilității în straturile de GaN expuse excitării cu două fascicule monocromatice de radiație cu lungimea de undă de 365 nm și 514 nm [110]; (b) Cinetica fotoconductibilității remanente în membranele ultrasubțiri la excitarea cu 365 nm, urmată de iluminarea cu un fascicul cu lungimea de undă de 410 nm (curba 1), 500 nm (curba 2) și 546 nm (curba 3).

În figura 3.11 sunt comparate efectele fotoconductibilității remanente și stingerea optică a fotoconductibilității în straturile de GaN și nanomembrane. În figura 3.11 (a) se demonstrează că fotoconductibilitatea indusă de către sursa de excitare intrinsecă (sursa A) cu lungimea de undă de 365 nm este parțial stinsă la excitarea concomitentă cu o altă lungime de undă (sursa B), 514 nm. Totodată, stingerea optică se produce doar la intensități mici ale radiației sursei B, în timp ce la iradierea cu intensități mari ale radiației sursei B cu lungimea de undă de 514 nm are loc inducerea efectului fotoconductibilității și nu stingerea optică. Un alt comportament este observat în probele nanomembranelor investigate. În figura 3.11 (b) este prezentat că la iradierea nanomembranei cu lungimi de undă mai mari de 500 nm are loc stingerea optică a fotoconductibilității remanente induse cu prima sursă de radiație cu lungimea de undă de 365 nm. Așadar, densitatea defectelor responsabile pentru stingerea optică a fotoconductibilității este mai mare în nanomembrană decât în straturile epitaxiale de GaN. Defectele metastabile responsabile de stingerea optică a fotoconductibilității remanente în nanomembrană au fost identificate ca fiind vacanțele de Ga [108].

În continuare, au fost investigate efectele fotoconductibilității remanente și stingerea optică a fotoconductibilității în nanomembrane nanoperforate de GaN, în care ordonarea porilor poate fi manipulată în procesul de fabricare. Pentru obținerea a astfel de structuri a fost utilizat conceptul SCL, prin iradierea a două regiuni distincte cu doze diferite de ioni, urmat de decaparea PEC. Prima regiune, necesară în calitate de suport pentru membrană și în calitate de contact electric, a

fost iradiată cu doza de $2,3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ a ionilor de Ga^{3+} în sistemul FIB. Cea de-a doua regiune iradiată cu o doză mai mică, de $2,9 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ este concepută pentru crearea nanomembranelor. Decaparea PEC a fost efectuată tradițional în soluție de 0,1 M KOH la iluminarea cu lumina UV.

În figura 3.12 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 $\sim 15 \text{ nm}$. În insertul din figura 3.12 (b) este prezentată imaginea compozit a $\mu\text{-CL}$ membranei nanoperforate, care demonstrează emiterea luminescenței galbene la $\sim 2,15 \text{ eV}$ asociate cu defectele din membrană. În aceeași imagine se observă și luminescența UV de la stratul decapat de GaN.

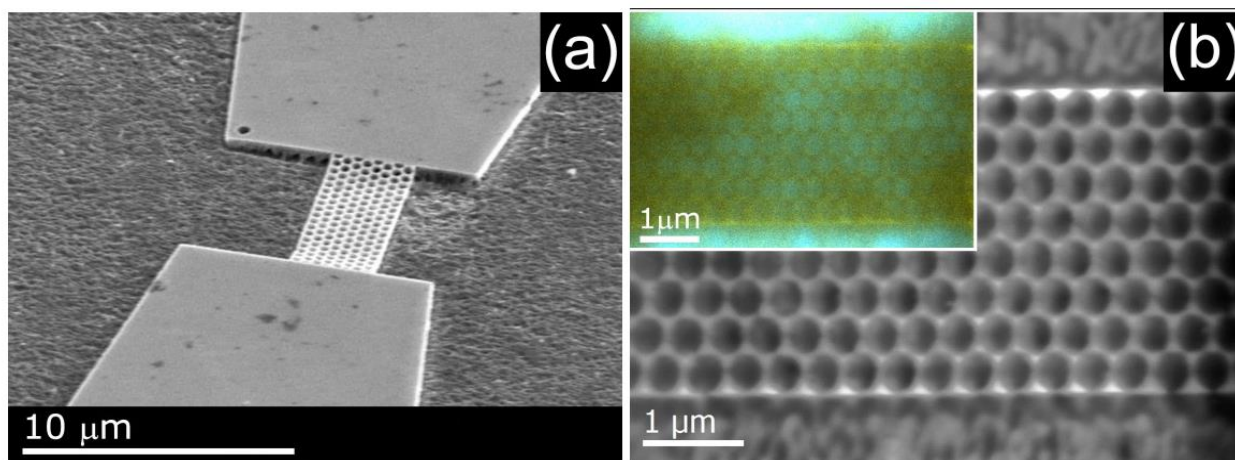


Fig. 3.12. (a) Imaginea SEM a nanomembranei suspendate de GaN, vedere oblică și (b) vederea de sus. Insertul din (b) reprezintă imaginea compozit a micro-CL nanomembranei.

Efectele fotoconductibilității remanente, precum și stingerea optică a fotoconductibilității în straturile de GaN, în nanomembrane continui și în nanomembrane perforate din GaN sunt prezentate în figura 3.13. Fotoconductibilitatea remanentă este indusă cu lumina cu energia cuantelor mai mare decât banda interzisă a materialului pentru toate cele trei cazuri descrise. Curba 1 din figura 3.13 arată că la excitarea ulterioară a straturilor epitaxiale de GaN cu lumina cu lungimea de undă de 546 nm are loc inducerea efectului de fotoconductibilitate remanentă, pe când la excitarea cu aceeași lungime de undă a nanomembranelor atât continui cât și nanoperforate, are loc stingerea optică parțială a fotoconductibilității remanente (curbele 2 și 3).

Așa cum stingerea optică a fotoconductibilității remanente nu are loc în straturile epitaxiale de GaN, dar se evidențiază în nanomembrane la aceleași condiții experimentale (iradierea cu lungimea de undă de 546 nm), putem concluziona că concentrația defectelor responsabile de stingerea optică a fotoconductibilității este mai mare în nanomembrane decât în straturile epitaxiale de GaN. Această sugestie este susținută și de observațiile privind luminescența

galbenă de la nanomembranele de GaN produse prin SCL [112,113]. Studiile asupra distribuției spațiale a luminescenței corelate defectelor de la nanofirele de GaN au arătat că semnalul luminescenței galbene de la suprafața nanofirelor este mult mai intens decât în volumul acestora [114]. S-a determinat că luminescența galbenă de la stratul de suprafață domină total luminescența bandă-bandă dacă grosimea nanofirelor se apropie de dimensiunile critice. Luminescența galbenă de la suprafață a fost atribuită difuziei și migrării vacanțelor mobile de Ga spre suprafață în timpul procesului de creștere.

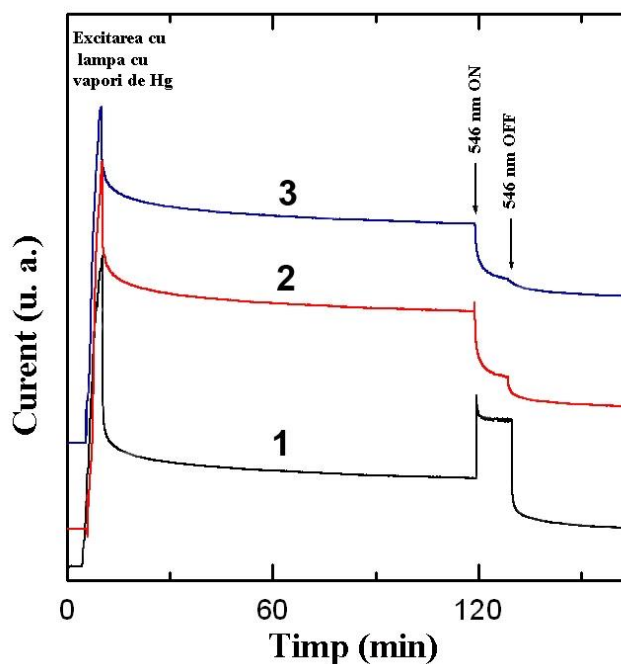


Fig. 3.13. Cinetica fotoconductibilității remanente la temperatura camerei în straturile masive de GaN (curba 1), în nanomembranele continui (curba 2) și în nanomembranele nanoperforate (curba 3) la excitarea cu lampa de Hg urmată de iluminarea cu lungimea de undă de 546 nm de la laserul Nd:YAG

O diferență esențială a fost observată în mecanismele de stingere optică a fotoconductibilității remanente în nanomembranele continui și nanoperforate, atunci când are loc conectarea și deconectarea iradierii cu lungimea de undă de 355 nm după ce nanomembrana a fost excitată cu lampa de Hg (figura 3.14). 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 (figura 3.14 (b)). La excitarea nanomembranelor nanoperforate cu radiația de 355 nm după excitarea cu lampa de Hg, are loc stingerea optică parțială a fotoconductibilității remanente (figura 3.14 (a)).

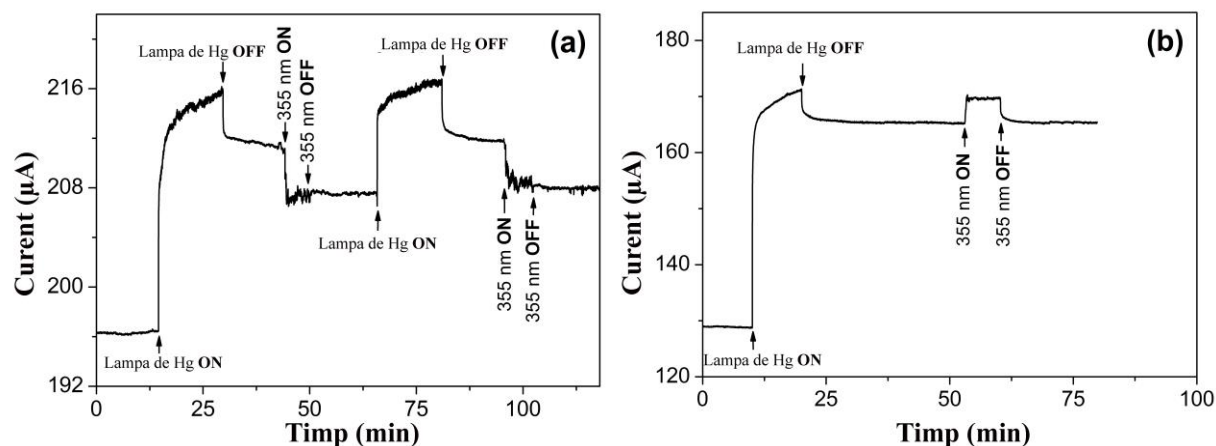


Fig. 3.14. Cinetica relaxării fotocurentului la temperatura de 25 K în membranele nanoperforate (a) și în membranele continui (b) de GaN la excitarea cu lumina lămpii de Hg urmată de excitarea cu lungimea de undă de 355 nm de la laserul Nd:YAG.

În figura 3.15 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 la modificarea temperaturii în intervalul 25 – 300 K. 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 3.15 (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 3.15 (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), iar odată cu creșterea temperaturii are loc inducerea fotocurentului atingând valoarea maximă la 300 K.

Efectele observate indică spre anumite diferențe în ce privește mecanismele fotoconductibilității remanente și a stingerii optice în nanomembranele continui și cele nanoperforate. Rezultatele similare ce au fost observate 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 [115,116,117]. 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, recombinarea drastic redusă a gurilor 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.

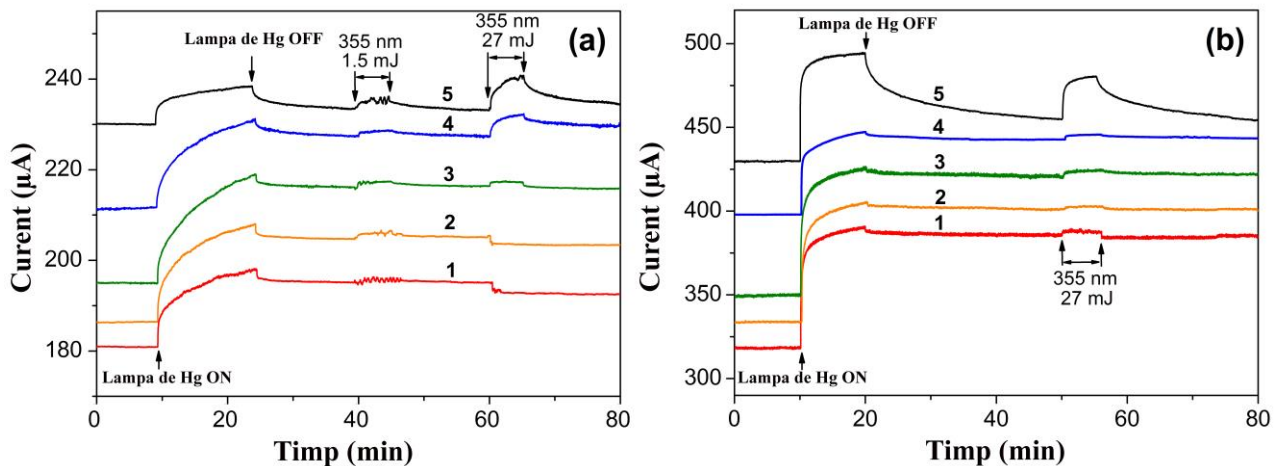


Fig. 3.15. Cinetica relaxării fotocurentului în nanomembranele nanoperforate (a) și continui (b) de GaN expuse la excitarea cu lampa cu vapori de Hg, urmată de excitarea cu radiația cu lungimea de undă de 355 nm provenită de la laserul Nd:YAG măsurată la diferite temperaturi: 1 – 25 K; 2 – 75 K; 3 – 100 K; 4 – 200 K; 5 – 300 K.

Efectul de stingere optică la temperaturi joase la excitarea cu 355 nm la putere relativ mare (27 mJ) sugerează că reacțiile induse de lumina UV ar putea avea loc în stările de suprafață influențând localizarea electronilor, astfel ducând la creșterea încovoierii benzilor energetice. Astfel de reacții se pare că nu domină pentru temperaturi mai mari de 100 K, după cum este prezentat în figura 3.15 (a), curbele 3-5.

Implicarea stărilor de suprafață în procesele de relaxare a fotoconductibilității în membranele nanoperforate de GaN este confirmată și de expunerea la aer a nanomembranei așa cum este prezentat în figura 3.16. Adsorbția oxigenului din aer duce la creșterea încovoierii benzilor energetice și la descreșterea conductibilității. Aceste observații sunt susținute și de rapoartele anterioare despre reducerea încovoierii benzilor energetice prin desorbția oxigenului în condiții de vid [118,119,120,121]. Rolul major al suprafeței în procesul de relaxare a fotoconductibilității în membranele nanoperforate a fost confirmat prin micșorarea conductibilității în urma expunerii la aer [122].

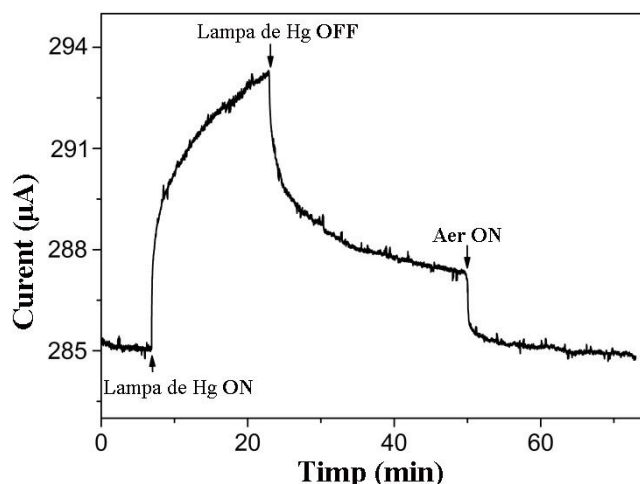


Fig. 3.16. Cinetica relaxării fotocurentului într-o membrană nanoperforată de GaN la excitarea cu lampa cu vapori de Hg în vid, urmată de expunerea la aer la temperatura camerei.

3.3. Memristor în baza membranelor ultrasubțiri de GaN

Cu toate că memristorul a fost conceput cu mult timp în urmă, demonstrarea sa experimentală a fost posibilă numai odată cu avansarea domeniului nanotehnologiilor. Memristorul este un element unic al circuitului electric, fiind considerat al patrulea element pasiv după inductanță, capacitate și rezistor. Spre deosebire de capacitate și inductanță, memristorul este un element neliniar al circuitului, care are dependența curent-tensiune specifică printr-o curbă de histerezis a curentului la varierea tensiunii electrice. Mai mult decât atât, rezistența memristorului este dependentă de istoria stărilor anterioare, astfel încât memristorul memorează starea sa precedentă atunci când excitarea este zero, memoria sa este nevolatilă și este strâns legată de comutatoarele cu memorie rezistivă, care sunt considerate ca fiind următoarea generație a memoriilor electronice. Memristorii ar putea fi utilizați în circuitele logice reconfigurabile [123] sau în sistemele neuromorfice [124] pentru a mima sinapsele, care sunt elementele principale într-un sistem neuronal.

Dispozitivul memristiv în baza nanomembranelor de GaN a fost efectuat utilizând metoda SCL, descrisă în capitolul 2. Rețeaua de nanomembrane ultrasubțiri a fost fabricată utilizând plachete cu grosimea de 2 μm de GaN crescut MOCVD, la tratarea preliminară a unor regiuni cu ioni de Ar^+ la 0,5 keV și doza de 10^{11} 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%). Procesul de lift-off a fost urmat de iradierea selectivă a cristalului cu ioni în plasma de Ar la puterea magnetronului de 50 W, fluxul de gaz fiind de 5 sccm, tensiunea de 520 V și presiunea în camera de 100 hPa. După tratamentul anumitor regiuni

cu ioni, are loc decaparea fotoelectrochimică în soluție apoasă de 0,1 M KOH la iluminarea cu lumina UV de la lampa cu vapori de Hg de 350 W focusată pe o suprafață de $\sim 20 \text{ mm}^2$. După cum este arătat în figura 3.17, în urma procesului de decapare PEC nanomembranele ultrasubțiri cu grosimea de aproximativ 15 nm s-au format în regiunile tratate preliminar cu ioni, iar regiunile adiacente fiind dizolvate în soluție. Inițial, au fost decapate regiunile neiradiate preliminar cu ioni, iar apoi au fost supuse decapării laterale și regiunile de sub nanomembrane, soluția pătrunzând lateral, iar lumina trecând prin nanomembrană.

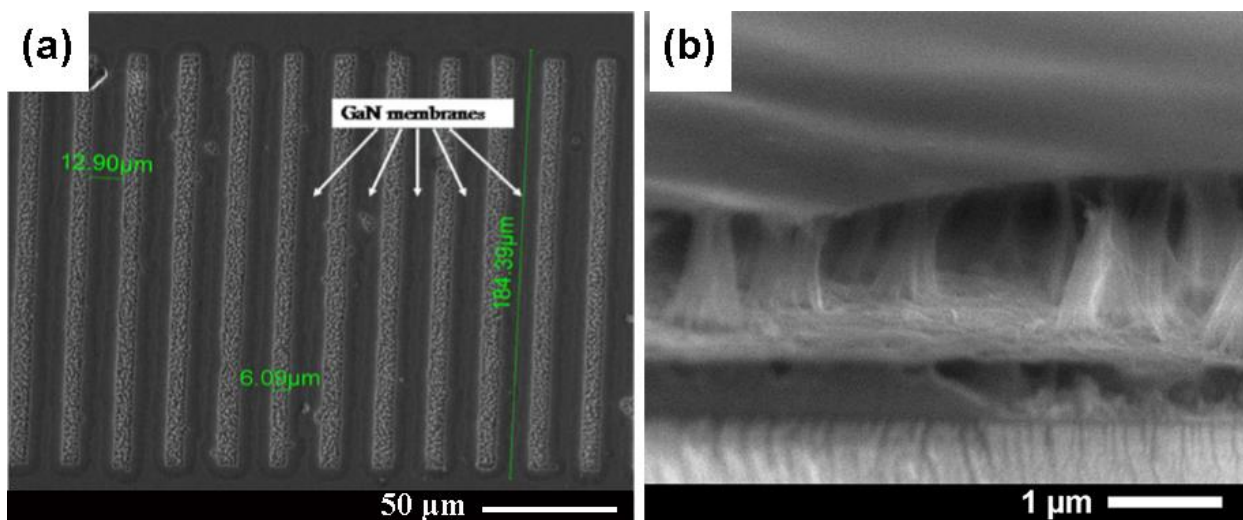


Fig. 3.17. (a) Imaginile SEM ale rețelei de nanomembrane de GaN și (b) imaginea în secțiune a unei singure membrane suspendate pe nanofire de GaN

Caracterizarea structurală a nanomembranelor a fost efectuată cu ajutorul microscopului electronic cu scanare prin transmisie utilizând câmpul întunecat cu unghi larg (HADF-STEM) utilizând un dispozitiv produs de compania FEI. Imaginea SEM de la o bucată de membrană ne dă informație despre arhitectura spațială (figura 3.18 (a)), iar imaginea STEM din figura 3.18 (b) ne oferă informație despre structura cristalină a materialului.

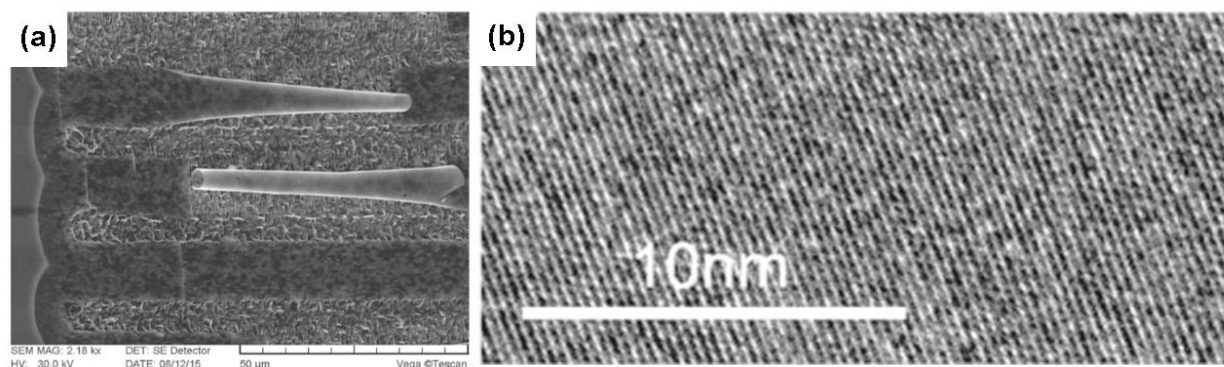


Fig. 3.18. (a) Imaginea SEM a nanomembranelor de GaN; (b) imaginea STEM a unei bucați de nanomembrană desprinse de pe suport.

Măsurarea caracteristicilor electrice a rețelelor de nanomembrane suspendate a fost efectuată cu ajutorul sistemului de caracterizare a semiconductorilor, Keithley. Toate măsurările au fost efectuate la temperatura camerei într-o cameră Faraday, pentru evitarea influenței câmpului electric din exterior. În figura 3.19 sunt prezentate caracterizările electrice pentru mai multe cicluri I-V consecutive. Tensiunea electrică este aplicată inițial de la -5V la +5V, iar apoi în direcție inversă de la +5V la -5V. Acest proces este repetat de câteva ori consecutiv, numărul iterației fiind marcat cu 1, 2, 3 și 4. Se poate de observat că rețeaua de nanomembrane se comportă ca un memristor, deoarece dependența I-V în intervalul -5V +5V este neliniară și are formă de histerezis. Mai mult decât atât, la aplicarea mai multor cicluri, curba inițială de histerezis este deplasată spre valori mai mari ale curentului, totodată păstrându-și forma ilustrând clar proprietatea memristorului de a memora starea precedentă. Au fost cercetate mai multe dispozitive, unde lățimea nanomembranelor variază cu câțiva nanometri, așa cum se vede din imaginile SEM (figura 3.17 și figura 3.18). Au fost efectuate caracterizările electrice pe o serie de dispozitive și pentru diferiți coeficienți de modificare a tensiunii electrice, fără a observa schimbări semnificative în curbele de curent-tensiune.

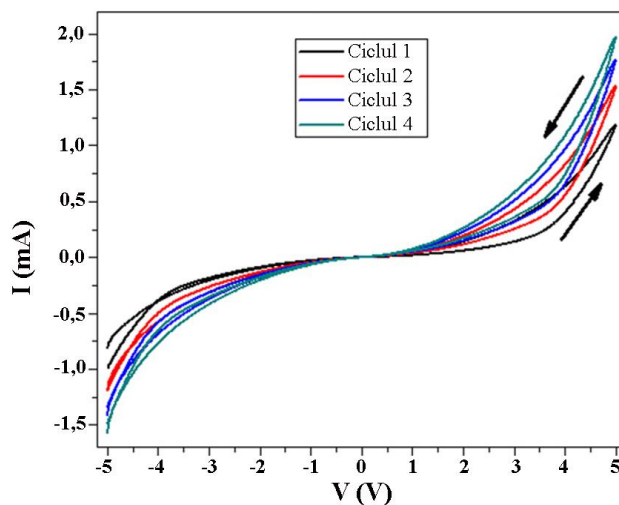


Fig. 3.19. Dependența curent-tensiune la aplicarea mai multor cicluri consecutive.

Dependențe similare de creștere a curentului la aplicarea ciclică a tensiunii au fost observate și în alte materiale, fiind explicate prin mecanismul de încapsulare controlată a sarcinilor spațiale [125], în care capcanele adânci încărcate negativ generează câmpul electric cu aceeași orientare ca și câmpul electric aplicat. Efectul este mai pronunțat atunci când cel puțin una din dimensiunile structurii este comparabilă cu lățimea regiunii sarcinilor spațiale. În vederea investigării posibilității că transportul de sarcină în cazul dispozitivului propus este determinat de același mecanism, în figura 3.20 este prezentată dependența $\log(I)=f(\log(V))$ pentru prima și a patra curbă din figura 3.19, analizând valoarea coeficientului α în relația $I=V^\alpha$.

Din figura 3.20 se poate observa că valorile lui α sunt practic aceleași pentru prima și a patra curbă. Pentru valori mici ale tensiunii electrice $\alpha \sim 1$, ceea ce corespunde comportamentului Ohmic, iar pentru valori mai mari ale tensiunii valoarea α crește neliniar până la valoarea 4. Aceste valori sunt corelate cu mecanismul de limitare a curentului de sarcinile spațiale, în care câmpul electric indus de către capcanele adânci încărcate negativ amplifică câmpul electric aplicat [126,127]. În cazul rețelei de nanomembrane de GaN, încapsularea sarcinilor negative în capcane adânci are loc în procesul de iradiere cu ioni.

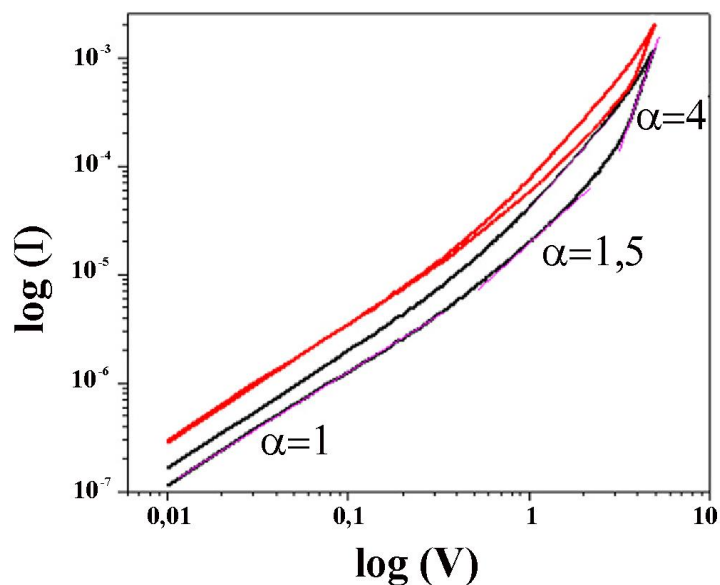


Fig. 3.20. Dependența $\log(I)$ în funcție de $\log(V)$ pentru curbele din primul și al patrulea ciclu din figura 3.19

În figura 3.21 este prezentată dependența curentului în timp la aplicarea aceleiași tensiuni de -7 V, menținută constant în timpul experimentului, datele fiind colectate în jur de 3 minute pentru cinci măsurări consecutive. Din figura 3.21 (a) se poate observa, că amplituda curentului crește la fiecare ciclu, chiar dacă valoarea tensiunii aplicate rămâne aceeași. Caracteristica similară tensiune-timp la curent constant, prezentată în figura 3.21 (b), arată o scădere a tensiunii în timp.

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 a curentului și tensiunii electrice aplicate, pentru care bariera de constrângere a sarcinilor încapsulate este micșorată; nu a fost observată o modificare semnificativă în timp a curentului și/sau a tensiunii electrice pentru valori mai mici ale curentului/tensiunii electrice decât cele prezentate în figura 3.21, care sugerează că dependențele de timp nu pot fi analizate doar ca simple procese de

eliberare a electronilor din capcanele adânci. Constantele de timp asociate cu migrarea sarcinilor încapsulate sunt diferite pentru diferite cicluri. Spre exemplu, pentru ciclurile de la 1 la 5 din figura 3.21 (a) avem 9,3 s, 18,2 s, 17,5 s, 15,8 s și 11,2 s respectiv, pe când timpul de migrație pentru primul și al doilea ciclu din figura 3.21 (b) este de 40 s și 69 s. Creșterea timpului de migrare de la primul la al doilea ciclu reflectă migrarea către o scădere lentă a acestui parametru pentru următoarele cicluri, iar aceasta ar putea fi atribuită formării unui câmp electric în apropierea marginilor membranei, care ar putea accelera migrarea sarcinilor încapsulate rămase.

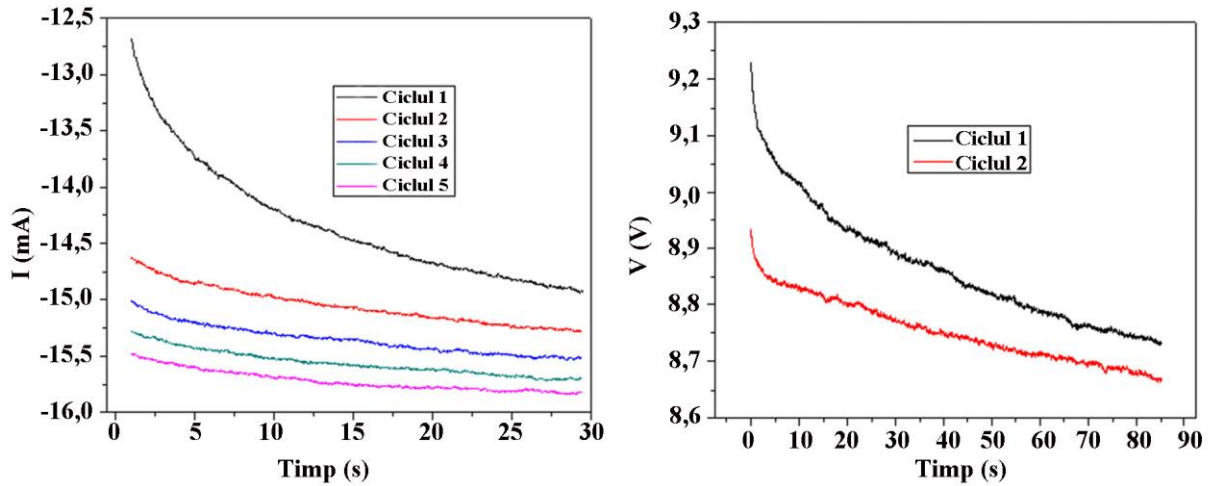


Fig. 3.21. (a) Dependența curent-timp la tensiune constantă a mai multor măsurări consecutive; (b) dependența tensiune-timp la curent constant la măsurări consecutive.

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. Valoarea minimă a rezistenței, notate cu R_{ON} , corespunde cu situația când toate stările de suprafață sunt ocupate datorită migrării sarcinilor, iar valoarea maximă a acestui parametru, R_{OFF} , este asociată cu situația când stările de suprafață sunt libere, starea inițială a dispozitivului. Migrarea sarcinilor în dispozitivul propus în baza membranelor de GaN este văzută în mod analog ca și în cazul driftului vacanțelor de oxigen, văzute ca dopant încărcat pozitiv, în primul dispozitiv memristiv în baza unui strat de 5 nm de TiO_2 plasat între 2 contacte de platină [128]. În baza acestei analogii, dependența de timp a caracteristicii curent-tensiune poate fi descrisă ca:

$$i(t) = \frac{v(t)}{R_{ON}\gamma(t) + R_{OFF}(1 - \gamma(t))} \quad (3.5)$$

unde $\gamma(t)$ este funcția continuă în timp cu valorile în domeniul $[0,1]$. Funcția $\gamma(t)$ atinge valoarea maximă de 1 sau 0, când $R=R_{ON}$ și $R=R_{OFF}$ respectiv. Ecuația (3.5) determină circuitul

echivalent al dispozitivului memristiv în baza nanomembranei de GaN, ca fiind format din două rezistențe variabile conectate în serie, la fel ca și în [123]. În cazul nanomembranelor de GaN $R_{ON}=806 \Omega$ și $R_{OFF}=77 \text{ k}\Omega$, iar raportul R_{OFF}/R_{ON} are valoarea de 95 [129].

Puterea maximă suportată de nanomembranele de GaN de ~15 nm grosime este estimată din figura 3.19 fiind de ~6 mW la 5 V pentru primul ciclu, și de 10 mW pentru al patrulea ciclu. Totodată, a fost determinat experimental că o singură nanomembrană poate suporta curenți de până la 60 mA la 9 V, astfel căpătăm o putere de 540 mW fără careva semne vizibile de deteriorare a nanomembranei în timpul măsurărilor. Explicația este că structura cristalină de tip wurtzite a GaN combină două proprietăți fizice esențiale pentru aplicațiile de putere înaltă: bandă interzisă largă, de 3,4 eV și conductivitate termică înaltă, de $1,3 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ la temperatura camerei. Prin urmare, în afară de circuitele de putere înaltă și circuitele integrate actuale pe bază de GaN, memristorul în baza nanomembranelor de GaN este un dispozitiv de putere ce poate concura cu dispozitivele în baza altor materiale raportate în literatură. Datorită contactelor electrice Ohmice și faptului că nanomembranele sunt suspendate pe nanofire izolatoare, pierderile electrice în dispozitiv pot fi neglijate.

3.4. Structuri fotonice bidimensionale în baza membranelor ultrasubțiri de GaN

Structurile în baza cristalelor fotonice reprezintă un domeniu nou ce lărgeste orizontul aplicațiilor nanostructurilor în baza GaN. În particular, microcavitățile cristalelor fotonice unidimensionale (1D-PhC) din GaN/AlGaIn au fost concepute pentru aplicații în domeniul opticii neliniare în circuitele fotonice [130]. Cristalele fotonice bidimensionale (2D-PhC) sunt cercetate pentru soluționarea problemei de extragere a luminii din structurile LED în bază de GaN pentru a atinge eficiență cuantică externă mărită. Scopul este de a atinge reflecția internă totală la interfața dintre material și aer, care poate avea loc datorită diferenței mari a indicilor de refracție în GaN și în aer [131,132]. În afară de aceasta, rezultatele recente în domeniul rezonatoarelor în baza cristalelor fotonice au demonstrat potențialul acestor structuri de a atinge moduri optice cu valori ridicate ale factorului de calitate (Q) în volume mici, permițând apariția anumitor fenomene interesante, cum ar fi efectul Purcell, cuplarea puternică, micșorarea pragului „lasing” [133,134]. Structurile în baza cristalelor fotonice active optic la lungimi de undă scurte necesită constanta rețelei între 100 și 200 nm, iar distanța transversală dintre goluri între 50 și 150 nm [127]. Realizarea structurilor de asemenea dimensiuni în baza GaN este dificilă în baza metodelor clasice utilizate pe larg în tehnologia semiconductorilor. Totodată, litografia cu sarcină de suprafață s-a dovedit a fi o metodă eficientă în crearea nanomembranelor cu un grad de porozitate reglabil ușor în timpul procesului de fabricare [135].

În figura 3.22 sunt prezentate imagini SEM ale membranelor nanoperforate cu un design variat al structurilor fotonice așa cum ar fi rezonator în formă de divizor sau ghid de undă (figura 3.22 (a) și (b) respectiv). Nanomembranele au fost obținute prin metoda SCL, descrisă în capitoul 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 de sub nanomembrană este decapat în totalitate și că nanomembrana este suspendată în aer în totalitate, o imagine oblică cu o nanomembrană ruptă parțial este prezentată în figura 3.22 (c).

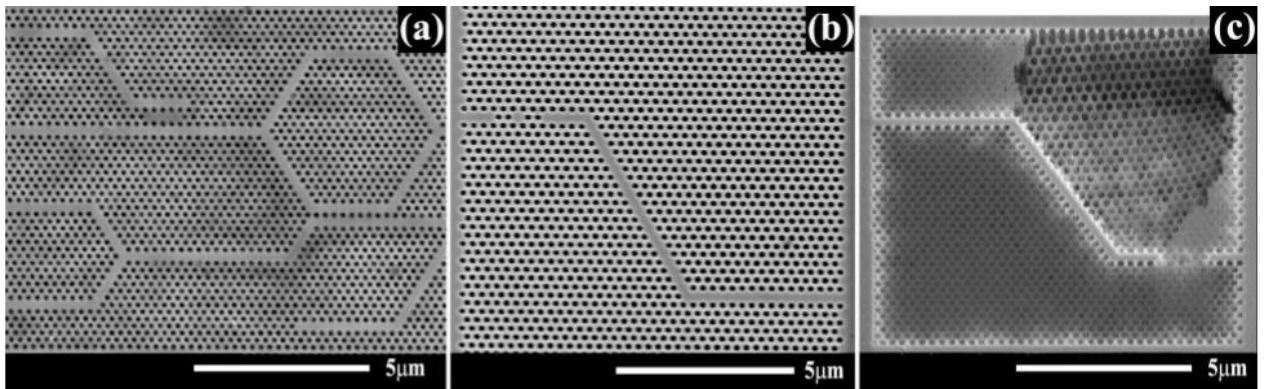


Fig. 3.22. Imagini SEM ale cristalelor fotonice 2D fabricate în baza membranelor nanoperforate de GaN

Structura benzilor fotonice a unui cristal fonic bidimensional cu rețea triunghiulară ($d \ll a$) cu raza găurilor $R=0,25a$ calculat pentru modurile TM este prezentat în figura 3.23. Calculele au fost efectuate în concordanță cu metoda descrisă în [136] utilizând 300 de unde planare. Calculele pentru modurile TE dau o structură a benzilor similară. În figura 3.23, prezența zonelor interzise și a benzilor permise în structura benzilor energetice este bine vizibilă. Pentru propagarea undelor electromagnetice în membranele nanoperforate cu grosimea $d \ll \lambda$ a fost utilizat conceptul lespezilor foarte subțiri, unde influența suprafeței este luată în considerare în forma condițiilor la limite [137,138]. În aproximarea undelor scalare [139,140], poate fi utilizată modificarea ecuației Helmholtz:

$$\Delta\Phi(\vec{r}, \omega) + k_0^2\Phi(\vec{r}, \omega) + k_0^2\delta(z)\Delta\epsilon(\vec{\rho})\Phi(\vec{r}, \omega) = 0, \quad (3.6)$$

unde, $\Phi(\vec{r}, \omega)$ funcția ce descrie distribuția amplitudei undei, $k_0 = \omega/c$ este vectorul de undă în vid, $\omega = 2\pi/\lambda$ este frecvența undei, $\delta(z)$ este funcția Dirac, și $\rho = (x, y)$.

Distribuția spațială a funcției de suprafață a dielectricului este:

$$\Delta \varepsilon(\vec{\rho}) = \theta(\vec{\rho})(\varepsilon - 1)d \quad (3.7)$$

unde, $\theta(\vec{\rho})$ este egal cu unitatea în pereții nanomembranei și este zero în găuri.

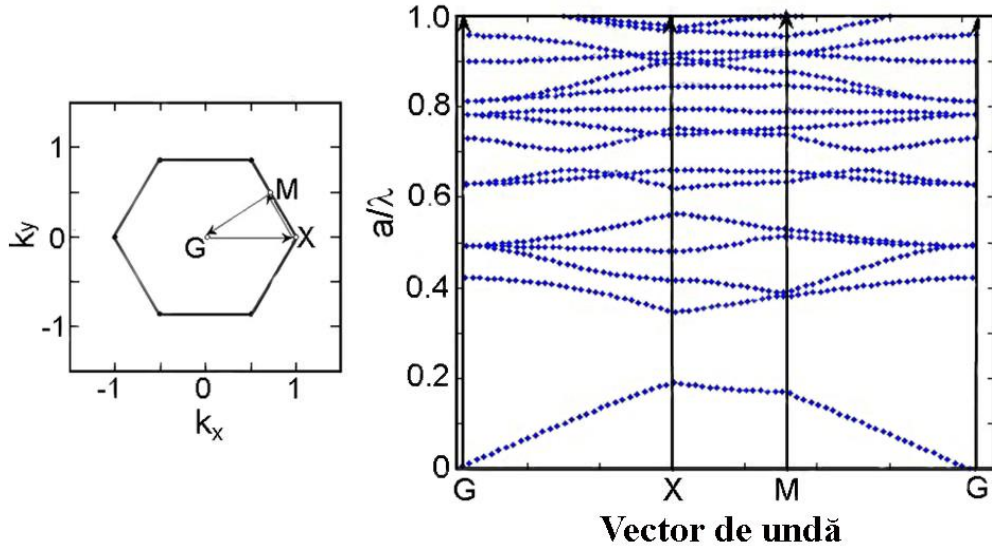


Fig. 3.23. Partea ireductibilă a primei zone Brillouin (a) și structura benzilor fotonice în rețeaua triunghiulară a unui cristal fonic 2D din GaN cu $R=0,25a$, calculat pentru modurile TM (b).

În calitate de prim pas a fost considerată o lespede neperforată. Soluția ecuației undei scalare (3.6), luând în considerare doar unda la suprafață ia forma următoare:

$$\Delta \Phi(\vec{r}, \omega) = \Phi(\vec{k}) \exp(i(\vec{k}\vec{\rho} - \sqrt{\vec{k}^2 - \vec{k}_0^2}|z|)) \quad (3.8)$$

Condiția la limită la suprafață este:

$$-\partial/\partial z \Phi(\vec{\rho}, 0, \omega)|_{+0} + \partial/\partial z \Phi(\vec{\rho}, 0, \omega)|_{-0} + k_0^2 \Delta \varepsilon \Phi(\vec{\rho}, 0, \omega) = 0 \quad (3.9)$$

Ecuația de dispersie este obținută prin substituirea (3.8) în (3.9):

$$k = \sqrt{k_0^2 + d^2(\varepsilon - 1)^2 k_0^4 / 4} \quad (3.10)$$

Analiza ecuației (3.9) sugerează excitarea undei de suprafață. Totodată, gradul de decelerare și localizare în apropierea suprafeței este limitat de către parametrul mic $d/\lambda \sim 10^{-2}$, și în realitate avem o undă rapidă. Gradul de decelerare și localizare este substanțial doar pentru lungimi de undă destul de scurte $\lambda < \lambda_{cr} \sim d(\varepsilon - 1)$, sau fără asemenea limite. Totodată, gradul de decelerare a undei este limitat de valoarea $1/\sqrt{\varepsilon}$.

Să considerăm cazul lepezii nanoperforate cu o infinitate de goluri în rețeaua triunghiulară. Soluția ecuației (3.6) este prezentată în forma unei expansiuni în serie în undele de suprafață:

$$\Delta\Phi(\vec{r}, \omega) = \sum_{\vec{q}} \Phi(\vec{k} + \vec{q}) \exp(i((\vec{k} + \vec{q})\vec{\rho} - \sqrt{(\vec{k} + \vec{q})^2 - k_0^2}|z|)), \quad (3.11)$$

unde q este vectorul rețelei reciproce, iar k – cel al mișcării bidimensionale (schimbarea în limitele celulei elementare Wigner-Seitz). În conformitate cu procedura descrisă în [130], efectuând comutarea de la coordonate la reprezentarea vectorului de undă și utilizând condițiile la limită similare ecuației (3.9) obținem:

$$2\sqrt{(\vec{k} + \vec{q})^2 - k_0^2} \Phi(\vec{k} + \vec{q}) = k_0^2 \sum_{\vec{q}'} \Delta\mathcal{E}(\vec{q} - \vec{q}') \Phi(\vec{k} + \vec{q}'), \quad (3.12)$$

unde

$$\Delta\mathcal{E}(q) = 2\pi d(\varepsilon - 1)(R/a)^2 J_1(qR)/qR \quad (3.13)$$

și $J_n(qR)$ reprezintă funcția Bessel de ordin întreg n .

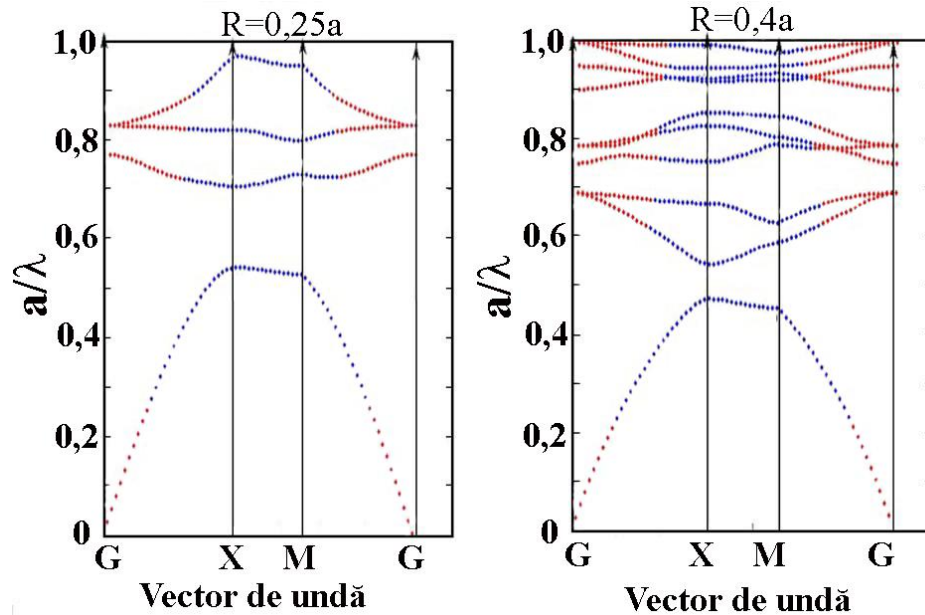


Fig. 3.24. Structura benzilor într-un cristal fonic în formă de lepede cu $d/a = 0,05$ pentru două valori diferite ale razei R . Modurile de suprafață pure sunt marcate cu culoare albastră.

Pentru a rezolva ecuația (3.12) partea stângă a fost extinsă în seria de ecuații k_0^2 până la ordinul 4 și a fost obținută ecuația polinomială sub formă de matrice. În acest caz trebuie să fie îndeplinite următoarele condiții:

$$\min(|\vec{k} + \vec{q}|) > k_0 \quad (3.14)$$

atunci, găsim rădăcinile k_0^2 în ecuația matricei polinomiale. Calculele au fost efectuate pentru o grosime a lespezii de $d = 10$ nm, constanta rețelei $a = 200$ nm, și diferite dimensiuni pentru raza porilor: $R = (0,10a, 0,25a, 0,40a)$. 300 de unde $(\vec{k} + \vec{q})$ cu diferite valori ale $\{\vec{q}\}$ în suma (3.11) au fost utilizate în calcule pentru fiecare \vec{k} .

Rezultatele calculelor legii dispersiei prezentate în figura 3.24 sunt asemănătoare cu cele obținute pentru cristalele fotonice bidimensionale cu o grosime infinit de mică a lespezilor (figura 3.23). Există totuși o deosebire importantă prin faptul că diferite segmente ale curbelor de dispersie posedă diferite proprietăți. În figura 3.24, modurile de suprafață sunt marcate cu culoarea albastră, în timp ce modurile în volum sunt marcate cu roșu. Modurile în volum sunt acelea pentru care ecuația (3.12) nu este satisfăcută pentru cel puțin una din undele $(\vec{k} + \vec{q})$ în seriile ecuațiilor de extindere (3.11). Această condiție înseamnă că modurile în volum externe trebuie să fie luate în considerare în calculul a astfel de moduri, care sunt importante pentru calculul paternului de difracție al lespezii perforate [141].

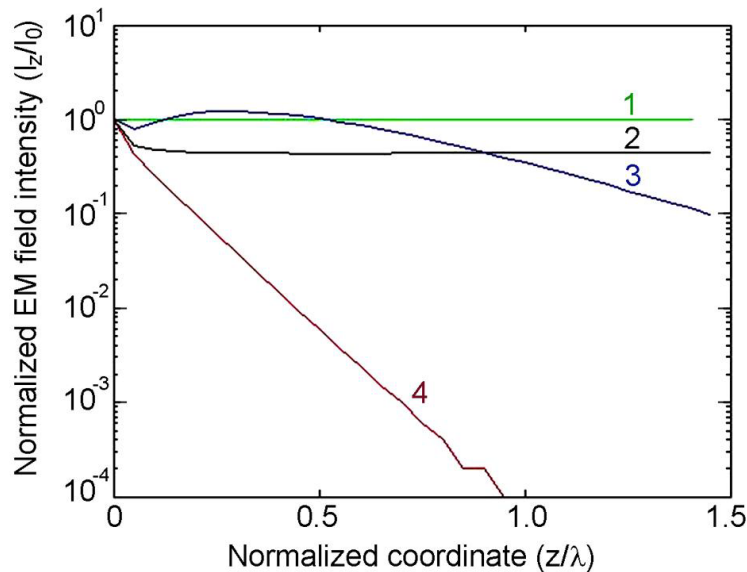


Fig. 3.25. Distribuția normalizată a intensității câmpului electric (I_z/I_0) ca funcție în coordonate normalizate (z/λ) perpendicular pe planul lespezii cristalului fonic. Calculele au fost făcute pentru lungimea de undă de 360 nm, în vid, la grosimea lespezii $d=10$ nm și următorii parametri: $a=200$ nm, $R=0$ (1); $a=200$ nm, $R=0,1a$ (2); $a=200$ nm, $R=0,4a$ (3); $a=170$ nm, $R=0,4a$ (4) [142].

Analiza legii de dispersie (figura 3.24) arată că diferite regimuri așa ca modurile în volum, modurile la suprafață, sau regimul de bandă interzisă ar putea fi realizate prin schimbarea constantei rețelei a , raza totală R , și/sau lungimea de undă λ în intervalul $0,65 > a/\lambda > 0,3$. Gradul de decelerare a modurilor de suprafață nu este practic limitat, ceea ce înseamnă că este posibilă localizarea puternică în apropierea suprafeței. Gradul de localizare a câmpului electromagnetic al

modurilor de suprafață pentru membranele perforate și cele neperforate diferă cu câteva ordine în magnitudine, în dependență de parametrii cristalului fonic în forma unei membrane (figura 3.25).

Este remarcabil că GaN este un material transparent pentru lungimi de undă $\lambda > 360$ nm. Figura 3.24 sugerează că atât modurile de suprafață cât și cele în volum și-ar putea găsi aplicații practice într-un domeniu relevant de frecvențe. Modurile de suprafață sunt localizate în apropierea suprafeței membranelor nanoperforate subțiri, și ele pot fi utilizate pentru transmiterea controlului energiei electromagnetice de-a lungul suprafeței în ghidurile de undă, rezonatoare, ș. a. Lungimea de undă efectivă a modurilor de suprafață este mai scurtă comparativ cu lungimea de undă în vid, astfel de moduri se pot propaga în membranele deformate și îndoiate, ceea ce este important pentru încorporarea lor în circuitele integrate fonice și optoelectronice. În același timp, modurile în volum nu sunt legate de suprafață, și ele pot fi utilizate pentru schimbul de energie electromagnetică în dispozitivele tridimensionale. Astfel, ar putea fi controlată propagarea radiației de-a lungul suprafeței lespezii la fel ca și în alte direcții prin stabilirea parametrilor cristalului fonic (constanta rețelei, diametrul găurilor) și a arhitecturii sale spațiale.

3.5. Aplicații bio-medicale ale nanomembranelor de GaN. Stimularea motilității tractului gastro-intestinal

Problema diagnosticului maladiei ulceroase gastro-intestinală este una actuală, având rata de la 2 la 10% din numărul populației în țările înalt dezvoltate. Terapia medicamentoasă înregistrează progrese în dezvoltarea preparatelor de tratament, însă nu este eficientă pentru toate cazurile, în special datorită efectelor secundare. Circa 3% din cazurile tratate farmacologic eșuiază. Acești pacienți formează lotul de bolnavi cu ulcere gastro-duodenale simptomatice. O parte din ei prezintă duoden cu diametrul mărit, formă și sediu atipic, modificări considerate atât imagistic, cât și intraoperator ca malrotație duodenală, care se manifestă clinic prin prezența refluxului duodenogastral, ulcere simptomatice [143,144,145].

Este cunoscut faptul că materialele piezoelectrice se polarizează electric la aplicarea unui stimul de mecanic. Amplitudinea potențialelor generate depinde de mai mulți factori, cum ar fi proprietățile materialului, orientarea cristalografică, forțele mecanice aplicate, ș. a. 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 [146].

Deoarece în majoritatea situațiilor stimularea electrică directă a tractului gastro-intestinal nu este acceptabilă, a fost elaborată o metodă alternativă de stimulare de la distanță prin intermediul nanoparticulelor ce posedă proprietăți piezoelectrice. Rezultatele obținute au demonstrat, că este posibil de mărit amplitudinea și frecvența undelor electrice native generate de către celulele Cajal [147], celule responsabile de stimularea și transmiterea impulsurilor electrice în tractul gastro-intestinal, prin implantarea concentrațiilor relativ mari de nanostructuri ($\sim 50 \mu\text{g/ml}$), ce posedă proprietăți piezoelectrice pronunțate, care au rol de microbaterii ce pot fi activate din exterior prin intermediul undelor mecanice (ex. ultrasunet).

Cercetările au fost efectuate în condiții de laborator pe un lot de 5 iepuri de casă din specia *Oryctolagus cuniculus*, de ambele sexe, cu masa corporală de $2,5 \pm 0,5 \text{ kg}$, încadrate în clasele de risc ASA1 și ASA2. A fost utilizată suspensie de nanoparticule (nanofire și nanomembrane) de GaN dispersate în soluție fiziologică (0,9% NaCl) concentrația fiind de aproximativ $10 \mu\text{g/ml}$. Nanofirele de GaN au fost pregătite prin decaparea fotoelectrochimică a stratului de $2,5 \mu\text{m}$ de GaN, crescut pe substrat de safir, în soluție de $0,1 \text{ M KOH}$. În figura 3.26 sunt prezentate imaginile SEM ale plachetei de GaN după decaparea fotoelectrochimică (a) și după colectarea nanofirelor în baia cu ultrasunet (b). De menționat faptul că, placheta cu nanofirele de GaN a fost sterilizată la 180°C pentru 30 min după spălarea în alcool etilic și clătirea cu apă distilată, apoi a fost plasată în condiții sterile în soluție fiziologică urmând tratamentul în baia cu ultrasunet pentru a desprinde nanofirele și nanomembranele de pe suprafața plachetei.

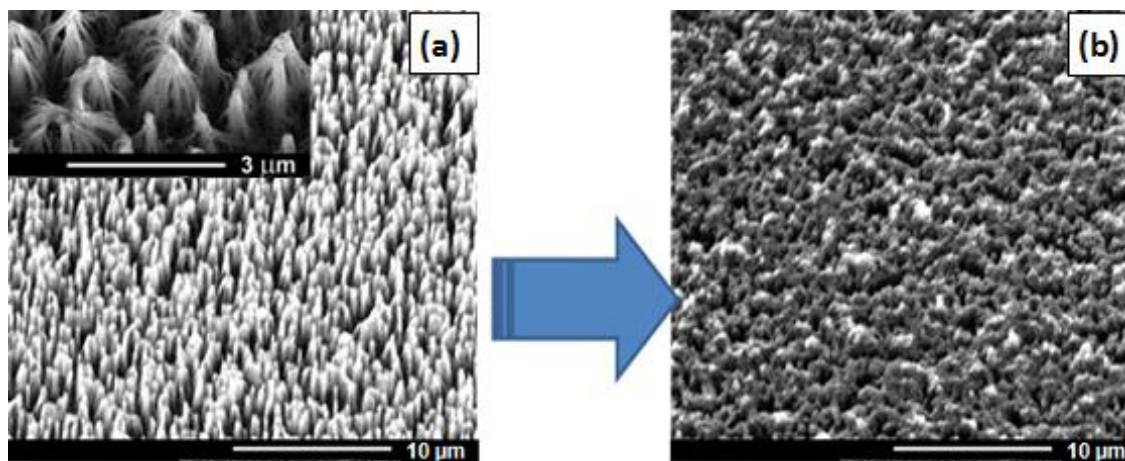


Fig. 3.26. Imaginea SEM ale plachetelor de GaN cu nanofire (a) și imaginea SEM a plachetei de GaN după colectarea nanofirelor în baia cu ultrasunet (b)

Experimentele au fost efectuate pe iepuri vii operați în sala de operații, în condiții sterile sub anestezie generală. Animalele de laborator au fost supuse intervenției chirurgicale (laparotomie mediană), urmată de injectarea suspensiei de nanoparticule în peretele duodenal și achiziționarea directă a semnalelor electrice din diverse zone ale duodenului (zona în aval și în

amonte locului injectării nanoparticulelor). Înregistrarea potențialelor electrice a activității intestinale se realizează prin intermediul electrozilor plasați pe piele în regiunea epimezogastrică abdominală, electrodul neutru fiind plasat în regiunea hipogastrică a abdomenului așa cum este prezentat schematic în figura 3.27.

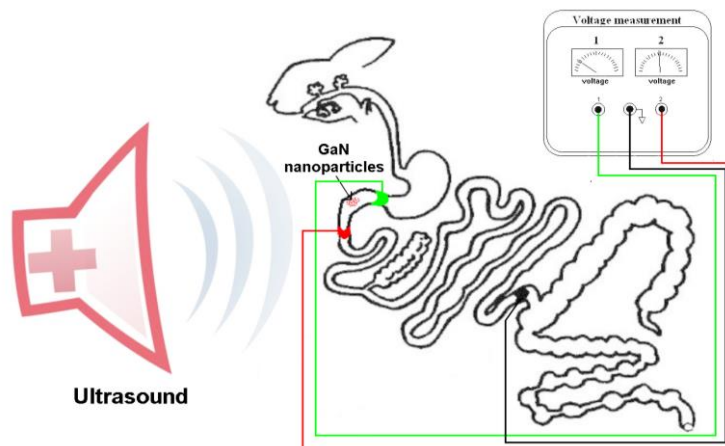


Fig. 3.27. Reprezentarea grafică a experimentului.

În figura 3.28 este prezentată o secvență din procesul operațional după instalarea electrozilor pentru înregistrarea impulsurilor electrice. Trei electrozi din aur cu suprafața de aproximativ 20 mm^2 au fost montați în diferite regiuni ale tractului digestiv. Electrodul proximal – în regiunea bulbului duodenal (1), cel distal (2) la 4 – 5 cm distanță aproximativ de D3, iar cel neutru – interintestinal în bazinul mic.

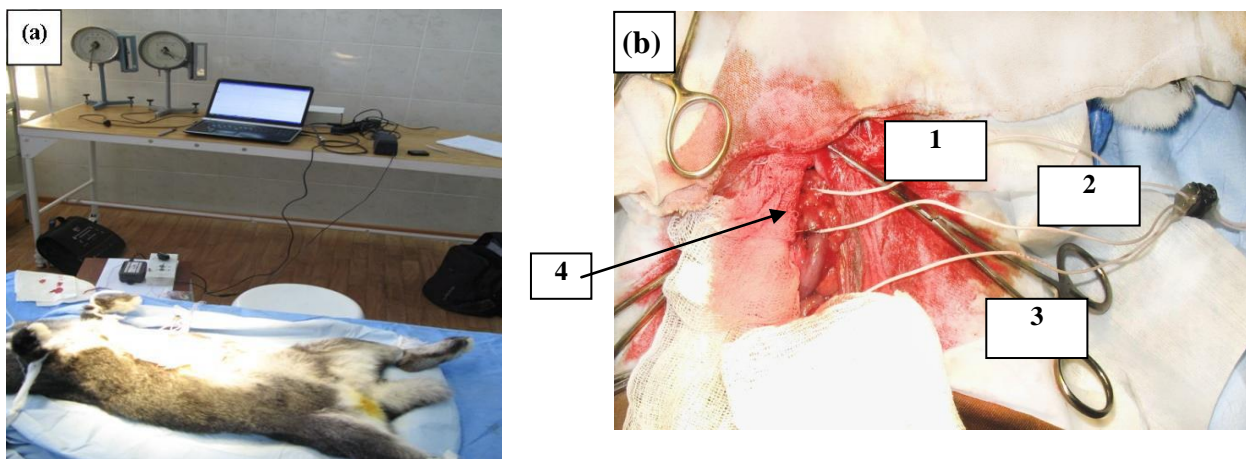


Fig. 3.28. (a) Sala de operații. Poziția pe masa de operații. (b) Plasarea electrozilor pentru înregistrare (1,2,3), zona inoculării nanoparticulelor (4).

După fixarea electrozilor are loc înregistrarea potențialelor electrice duodenale fără stimularea tractului digestiv. Apoi, cu seringă pentru insulinoterapie se inoculează

nanoparticulele semiconductoare în tunica submucoasă și cea musculară a duodenului așa cum este prezentat în figura 3.29.

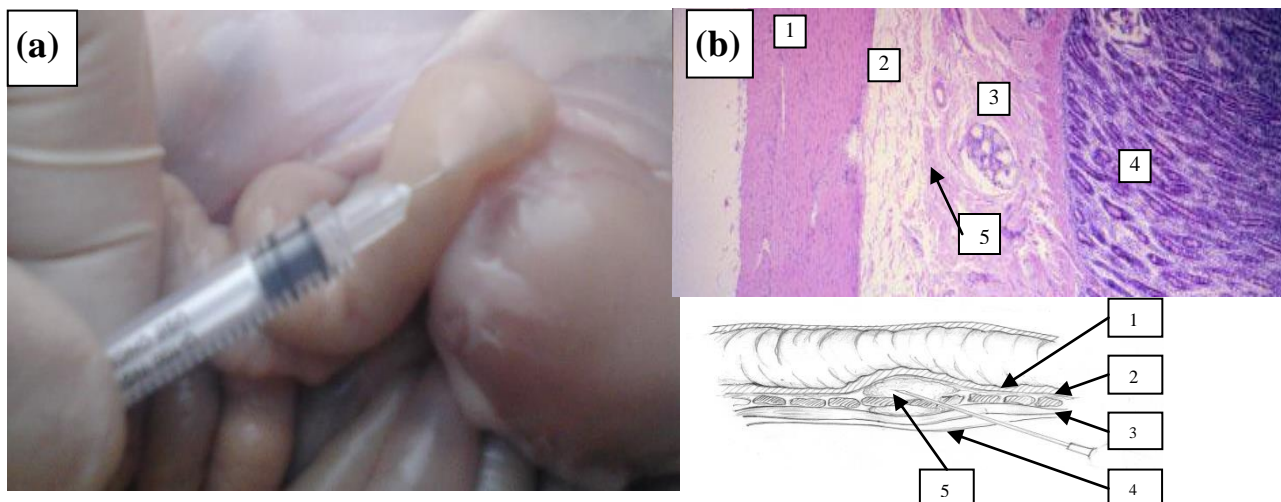


Fig. 3.29. (a) Inocularea nanoparticulelor semiconductoare în peretele duodenal (foto intraoperator). (b) Schema inoculării nanoparticulelor în peretele duodenal; 1-tunica mucoasă; 2-tunica submucoasă; 3-tunica musculară; 4-tunica seroasă; 5-zona inoculării nanoparticulelor semiconductoare.

După injectarea suspensiei în peretele duodenal are loc activarea nanoparticulelor de GaN din exterior cu câmp ultrasonor emis de la un transductor piezoelectric alimentat de la un generator de semnale electrice cu amplitudinea și frecvența variabile în intervalul 50 – 200 V și 20 kHz – 2 MHz, respectiv. Datorită proprietăților piezoelectrice pronunțate ale materialului (GaN), nanoparticulele se polarizează sub influența câmpului ultrasonor, ulterior impulsul de curent electric este transmis celulelor din imediata apropiere a nanoparticulelor injectate, contribuind la stimularea electrică a regiunii musculare adiacente nanoparticulelor injectate. În rezultat survine contracția musculară care deplasează bolul alimentar în interiorul tractului digestiv. Durata necesară de acțiune a ultrasunetului este mai mică de 1 s. În figura 3.30 sunt prezentate înregistrările potențialelor electrice duodenale apărute în urma stimulării nanoparticulelor, unde s-a constatat creșterea frecvenței potențialelor electrice a duodenului.

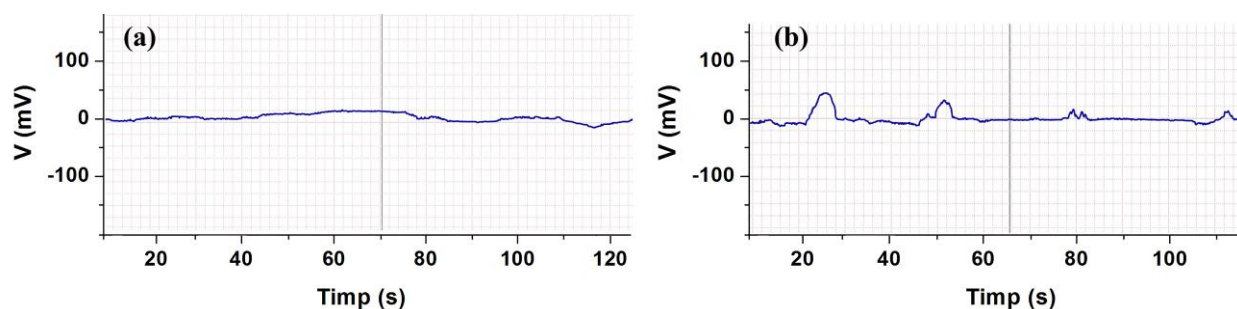


Fig. 3.30. Potențialele electrice ale duodenului până la inocularea nanoparticulelor

semiconductoare (a) și după inocularea suspensiei de nanoparticule de GaN (b).

Nanoparticulele semiconductoare (nanofirele și nanomembranele de GaN) permit extinderea gamei de metode mini-invazive destinate stimulării artificiale a motilității TGI și nu provoacă necroză la locul de aplicare, ca și în cazul electrozilor utilizați în procesul de stimulare electrică directă, unde datorită curenților mari are loc necrotizarea țesutului din jurul electrozilor. Nanostructurile în baza GaN au un rol important în procesul de stimulare electrică a motilității TGI, acționând în calitate de microbaterii ce suplinesc potențialul electric necesar declanșării impulsului de contracție a tractului gastro-intestinal [148].

3.6. Concluzii la capitolul 3

1. Prin optimizarea litografiei cu sarcină de suprafață au fost obținute nanoarhitecturi bi-dimensionale în baza GaN sub formă de nanomembrane ultrasubțiri. În rezultatul caracterizării electrice și optice ale structurilor obținute, au fost propuse și dezvoltate exemple de utilizare a membranelor ultrasubțiri de GaN în dispozitive electronice, fotonice și în biomedicină.
2. În rezultatul analizei distribuției spectrale și spațiale a μ -CL s-a atins o înțelegere mai profundă a celor mai importante proprietăți fizice ale nanomembranelor ultrasubțiri de GaN, care sunt influențate de defectele microstructurale și stres. Emisia CL de la nanomembrane este observată la $\sim 3,4$ eV și la 2,2 eV, care la 295 K este atribuită excitonilor liberi și defectelor relaționate cu stările acceptoare adânci. Deplasarea maximumului de emisie la $\sim 3,4$ eV indică că nanomembranele de GaN pot manifesta efecte de constrângere cuantică și/sau stres compresiv. Stresul este relaxat pentru nanomembranele poroase de GaN și acest lucru este demonstrat prin spectrele de CL, unde deplasarea de ~ 10 meV spre regiunea albastră este observată la maximumul tranziției bandă-bandă.
3. S-a demonstrat, că SCL reprezintă un instrument eficient pentru nanoperforarea materialului fără utilizarea măștii fotolitografice, ceea ce contribuie la dirijarea proprietăților fotoelectrice a membranelor ultrasubțiri de GaN. Fotoconductibilitatea remanentă și stingerea sa optică parțială la excitarea cu lumina extrinsecă mai mică decât lărgimea benzii interzise (546 nm) este observată atât în nanomembranele continui cât și în cele nanoperforate. Nanoperforarea este determinantă în inducerea stingerii optice a fotoconductibilității remanente (cu aproximativ 35%), la excitarea intrinsecă la temperaturi mai mici de 100 K în membranele nanoperforate. Proprietățile fotoelectrice în nanomembranele perforate de GaN sunt explicate luând

în considerare localizarea purtătorilor de sarcină și încovoierea benzilor energetice la suprafață.

4. În baza rețelelor de nanomembrane de GaN a fost elaborat și demonstrat experimental dispozitivul electronic cu memorie nonvolatilă - 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.
5. 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.

4. NANOARHITECTURI TRIDIMENSIONALE ÎN BAZA GaN

În acest capitol sunt prezentate nanoarhitecturi tridimensionale în baza GaN ce au fost obținute fie prin nanostructurarea plachetelor de GaN, fie prin creșterea directă a nano- și/sau microcristalelor pe substrat cu arhitectură spațială. Au fost investigate procedeele de obținere a nanoarhitecturilor 3D prin nanostructurarea electrochimică și fotoelectrochimică, cât și prin metode de creștere a materialului, cum ar fi creșterea HVPE sau depunerea prin pulverizarea în magnetron. Metodele de nanostructurare electrochimică și fotoelectrochimică au permis identificarea unui model de creștere a materialului, a cărui particularitate este asimilarea neomogenă a impurităților în timpul creșterii datorită modificării direcției de creștere. Aplicațiile structurilor obținute în baza GaN și altor materiale ca SnO₂, Aerografrit, ZnO sau ZnFe₂O₄ sunt promițătoare pentru o gamă largă de aplicații cum ar fi senzori fotoelectrici ultrarapizi, senzori de gaze sau de presiune, precum și aplicații biomedicale.

4.1. Nanoarhitecturi tridimensionale auto-organizate generate de către modularea spațială a dopării în GaN

În continuare vor fi prezentate nanoarhitecturi 3D auto-organizate obținute prin nanostructurarea electrochimică și fotoelectrochimică a straturilor de 2 μm de GaN crescute pe substrat de safir prin metoda MOCVD și a plachetelor de 350 μm de GaN crescut prin metoda HVPE.

Obținerea porilor în Si, cu aproximativ un sfert de secol în urmă, a declanșat un interes considerabil în porosificarea semiconductorilor. Materialele compuse din elementele grupelor III-V, cum ar fi InP, GaAs, GaP, GaN ș.a., sunt de un interes enorm, deoarece aceste materiale în formă poroasă prezintă proprietăți noi cu un mare potențial pentru aplicații practice [149]. Cele mai potrivite și cost-eficiente tehnici pentru producerea de materiale poroase s-au dovedit a fi metodele chimice și electrochimice. Porosificarea electrochimică a nitrurii de galiu este utilă din punct de vedere al aplicațiilor practice, deoarece GaN este un semiconductor cu banda interzisă largă, rezistent la temperaturi ridicate. Ținând cont de proprietățile piezoelectrice accentuate ale templatelor în bază de GaN poros, putem considera că GaN poate fi un candidat pentru elaborarea senzorilor magnetoelectricsi eficienți de dimensiuni mici și capabil să măsoare semnale biomagnetice în intervalul picotesla pe baza materialelor nanocompozite compuse dintr-o matrice piezoelectrică tridimensională (GaN) umplută cu materiale 1-dimensionale (nanofire) din metale cu proprietăți magnetostrictive.

Straturile inițiale de GaN de 2 μm crescut substrat de safir și dopate neintenționat au fost supuse nanostructurării prin porosificare în soluție apoasă de 0,3 M de acid oxalic la tensiunea

anodică de 15 V. În timpul anodizării suprafața a fost iradiată cu lumina UV de la lampa de Hg cu puterea de 350 W focusată pe suprafața de aproximativ 20 mm². Concentrația de electroni liberi a fost de ordinul a 10¹⁷ cm⁻³, în timp ce densitatea de dislocații a fost în intervalul de 10⁹-10¹⁰ cm⁻². În figura 4.1 sunt prezentate imaginile SEM ale probelor de GaN poroase obținute după 15 min de decapare. În timpul procesului are loc formarea unui strat poros cu grosimea de 600 nm și diametru mediu al porilor de 70-80 nm.

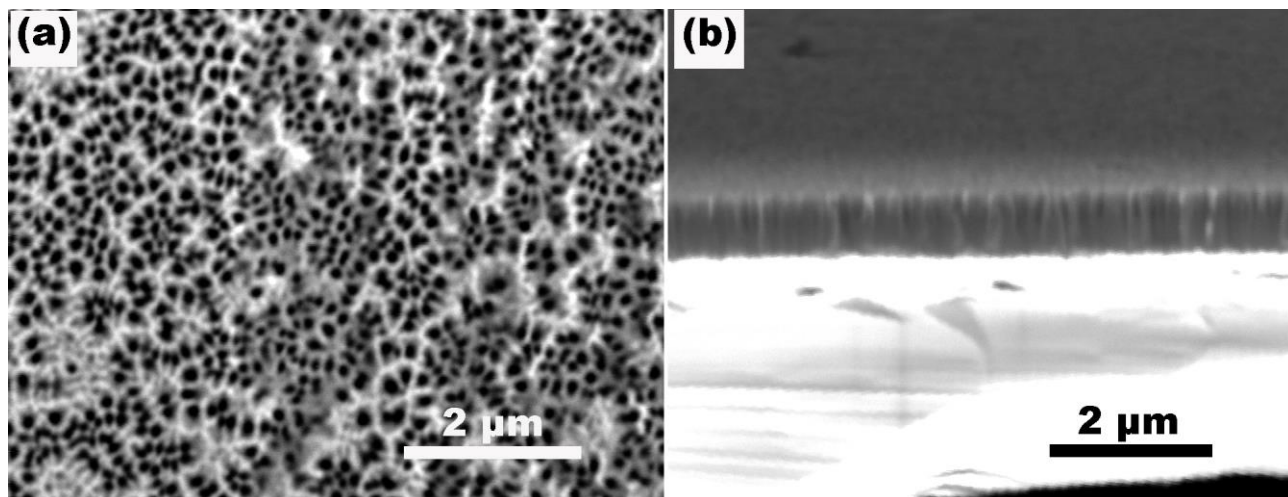


Fig. 4.1. Imaginea SEM a GaN poros; (a) vederea de sus; (b) vederea oblică.

Spectrele de fotoluminescență (PL) au fost măsurate cu un spectrometru Horiba iHR320 sub excitația cu radiație de la un laser He-Cd cu lungime de undă de 325 nm. Probele au fost montate pe suportul cu răcire a unui criostat cu ciclul închis pe bază de He lichid.

În figura 4.2 sunt comparate spectrele PL ale straturilor poroase de GaN de la probele poroase și cele inițiale. În ambele cazuri, spectrele sunt dominate de emisia la marginea benzii interzise la 3,471-3,477 eV. În afară de emisia de lângă marginea benzii interzise în spectre se observă o bandă PL ultravioletă la 3,27 eV, cu replici LO la 3,16 și 3,09 eV, o bandă PL cu emisie în domeniul spectral albastru la 2,9 eV, și o bandă cu emisie în domeniul spectral galben la 2,2 eV. Din analiza benzii PL la 3,27 eV se observă că spectrul este format din mai multe vârfuri, care de obicei sunt legate de tranzițiile perechilor donor-acceptor (DAP). Liniile înguste din domeniul spectral 2,4 – 2,8 eV provin de la plasma laserului.

Se poate observa că la temperatura camerei (300 K) intensitatea luminescenței excitonilor liberi la 3,415 eV este de 5 ori mai mare în stratul poros față de materialul inițial. Aceasta indică calitatea superioară a materialului poros în comparație cu calitatea materialului inițial. Această ipoteză este susținută și de analiza luminescenței în domeniul spectral albastru în figura 4.2. Se poate vedea că intensitatea luminescenței albastre la 2,9 eV este mai mare în materialul poros, în comparație cu cea a materialului inițial, în timp ce intensitatea luminescenței în domeniul galben

este mult mai mică în stratul poros. Se crede că tranzițiile dintre donori și acceptori, induse de impurități sau defecte punctiforme native dau naștere atât la luminescența galbenă cât și la cea în albastru. Datele disponibile nu permit să se stabilească natura defectelor responsabile de luminescența în albastru și galben în straturile poroase studiate. Cu toate acestea, s-a constatat că intensitățile integrate ale celor două regiuni pot fi strâns legate, iar dislocațiile liniare joacă un rol important în conectarea luminescenței albastre și galbene în straturile de GaN de n-tip. S-a stabilit că raportul intensității luminescenței albastre către cea galbenă scade odată cu creșterea densității de dislocații liniare. Acest lucru sugerează încă o dată că densitatea dislocațiilor în stratul poros este mai mică în comparație cu materialul inițial.

Dependența unghiulară a PL la temperatura camerei a fost de asemenea măsurată în straturile inițiale și în cele poroase de GaN la excitarea cu laserul He-Cd sub incidența razei la un unghi de 42°. Dependențele sunt prezentate în figura 4.2.

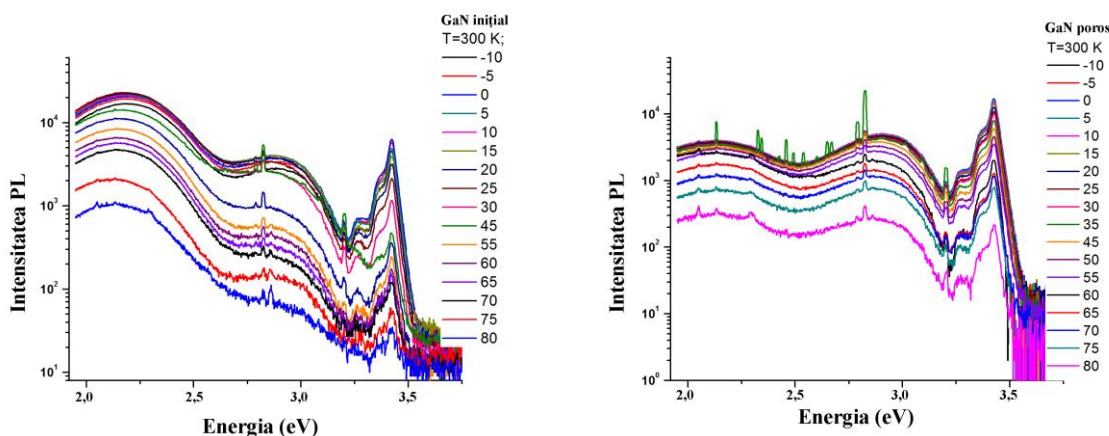


Fig. 4.2. Spectrele luminescenței măsurate sub diferite unghiuri la temperatura camerei a straturilor inițiale (a) și a straturilor poroase de GaN cu grosimea de 2 μm (b).

Se poate observa că emisia de la materialul inițial este limitată într-un interval unghiular mai îngust în comparație cu stratul poros. Această observație se explică prin împrăștierea puternică a luminii în interiorul rețelei poroase care indică potențialul fonic al stratului poros de GaN.

Măsurările fotoluminescenței în regiunea tranzițiilor bandă-bandă de la straturile poroase au demonstrat că este posibil de deplasat maximum emisie excitonilor legați cu donorii neutri (D^0X). Astfel, în straturile de GaN porosificat maximum emisie fotoluminescenței este deplasat spre energiile mai joase comparativ cu probele de GaN inițial. Aceasta indică spre relaxarea stresului de întindere, prezent în straturile de GaN epitaxial crescut pe substrat de safir.

În afară de GaN crescut MOCVD, au fost cercetate și probe crescute prin metoda HVPE. La decaparea fotoelectrochimică apar în evidență structuri hexagonale concentrice care sunt

generate în timpul procesului de creștere a substratului monocristalin de n-GaN prin metoda HVPE. Investigațiile asupra substraturilor de GaN supuse decapării fotoelectrochimice indică o modulare fină a proprietăților electrice și optice atât pe suprafață cât și în volum. Pe lângă regiunile circulare sub forma inelelor concentrice, regiuni cuazi-ordonate sub formă de hexagoane concentrice au fost observate în urma procesului de decapare PEC a suprafeței N-. Aceste regiuni duc la formarea în adâncime a unei arhitecturi 3D auto-organizate.

Experimentele au fost realizate în mare parte pe plachete monocristaline din GaN crescute prin metoda HVPE de către compania SAINT-GOBAIN Crystals. Substraturile utilizate sunt din GaN în faza wurtzite, cu grosimea de 300 μm și orientarea cristalografică (0001), având fața Ga- intactă, iar fața N- poleită. Densitatea dislocațiilor este de $\sim 2 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$.

Cu ajutorul microscopiei de forță atomică (AFM) a fost scanată topologia suprafețelor Ga- și N- ale cristalului inițial de GaN ce sunt prezentate în figura 4.3 (a-d). Pe ambele suprafețe pot fi vizualizate regiuni cu inele concentrice. Mai mult decât atât, pe suprafața N- sunt vizibile urme ale poleirii mecanice. Înălțimea structurilor inelare pe suprafața Ga- este de 1-2 nm și de aproximativ 20-30 nm pentru suprafața N-. În concordanță cu imaginile din figura 4.5 (a-b), suprafața Ga- denotă gropi atribuite dislocațiilor elicoidale, liniare sau mixte, care sunt distribuite neuniform pe toată suprafața, densitatea maximă fiind în regiunea centrală a inelelor concentrice.

Cu scopul investigării proprietăților electrice ale suprafeței probelor, au fost efectuate măsurări cu ajutorul microscopiei de scanare a potențialului Kelvin pe suprafață (KPFM) în condiții de vid ultraînalt. Figura 4.3 (e) și (f) prezintă rezultatele măsurărilor AFM și KPFM ale unei secțiuni de pe suprafața N- a plachetei de GaN inițiale. Topografia prezentată de imaginea AFM (figura 4.3 (e)) denotă modelul regulat al inelelor concentrice cu forma hexagonală. Înălțimea variază cu 2-3 nm, iar grosimea inelelor este de aproximativ 80-150 nm. Imaginea KPFM (figura 4.4 (f)) arată variația potențialului suprafeței măsurat cu ajutorul vârfului cantileverului la o distanță de aproximativ 0,1 – 0,2 V deasupra suprafeței. Potențialul electric măsurat de către KPFM, q_{VCP} este egal cu diferența dintre lucrul de ieșire al acului, ϕ_{tip} și lucrul de ieșire al GaN, ϕ_{GaN} . Din comparația lor este evident, că cea mai mare parte a suprafeței GaN este acoperită de regiuni cu diferența pozitivă la aproximativ $0,17 \pm 0,03 \text{ V}$. Cu toate acestea, în imaginile KPFM, observăm o scădere a potențialului de suprafață până la valoarea de aproximativ $0,05 \pm 0,03 \text{ V}$. Există totuși și anumite zgomote la nivelul de $0,03 \pm 0,02 \text{ V}$, însă acestea pot fi asociate cu denivelările topografice observate în imaginile AFM. Încărcarea negativă a potențialului KPFM denotă creșterea lucrului de ieșire în GaN de la aproximativ

4,55±0,05 eV pentru regiunile întunecate din imaginile AFM, la aproximativ 4,70 eV±0,05 eV pentru regiunile luminoase ale aceluiași imagini.

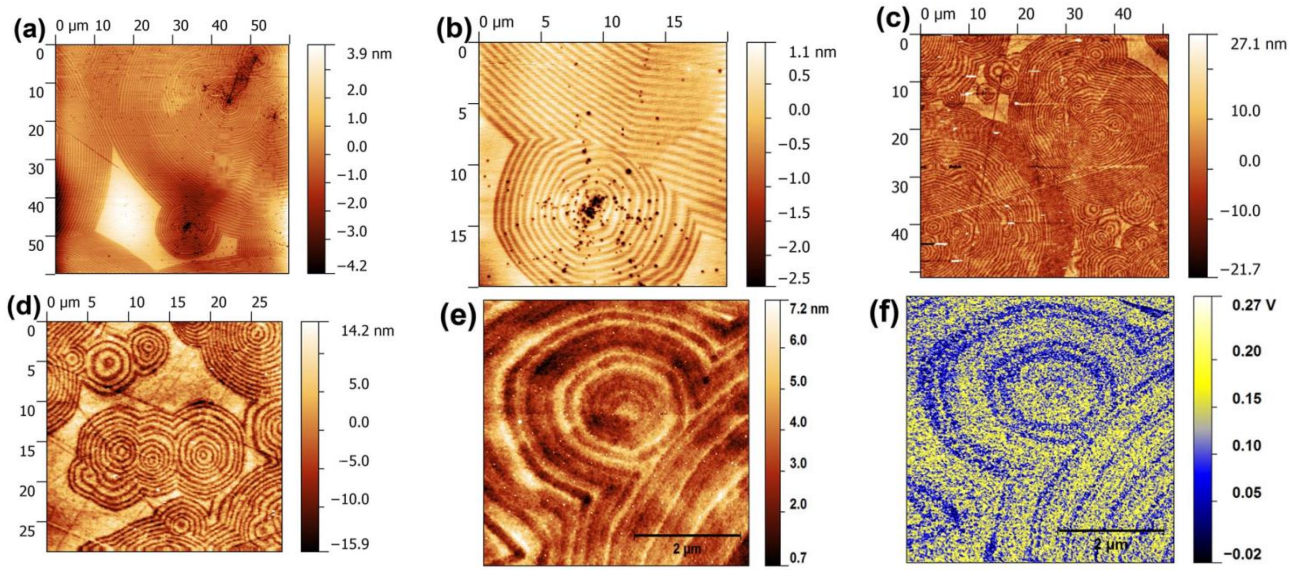


Fig. 4.3. Imagini AFM de la suprafața Ga- (a,b) și suprafața N- (c,d,e) de la placheta de GaN inițială. În (f) este prezentată imaginea KPFM a regiunii din (e).

Dacă presupunem deplasarea nivelului Fermi de la suprafața polară a GaN (0001), datorită stărilor de suprafață și în rezultat încovoiera benzilor cu qV_0 , atunci qV_{CP} ar putea fi exprimată ca:

$$qV_{CP} = \varphi_{ip} - \varphi_{GaN} - \chi_{GaN} - (E_F - E_C) - qV_0 \quad (4.1)$$

unde, χ_{GaN} este afinitatea electronilor în GaN, iar E_F și E_C sunt energia nivelului Fermi și energia corespunzătoare minimului benzii de conducție în semiconductor [150].

Din ecuația 4.1 observăm că modulația potențialului suprafeței înregistrat la măsurările KPFM poate apărea datorită schimbării poziției nivelului Fermi, sau datorită schimbării potențialului de-a lungul suprafeței. Există scenarii diferite de modulare a concentrației dopării, prin impurități și prin defecte și prezența stărilor de suprafață datorită defectelor, impurităților și speciilor adsorbite, ce formează dipoli sau capcane la suprafață. Datorită devierilor mici a înălțimii suprafeței în imaginile AFM, putem neglija contribuțiile de la schimbările în suprafața de contact a acului și cele datorate orientării cristalografice. În literatură, afinitatea electronilor pentru GaN diferă, fiind în jur de 3,3±0,2 eV pentru polarizarea N-tip [151,152]. Prin urmare, variațiile observate în măsurările KPFM (figura 4.5 (f)) schimbă poziția nivelului Fermi la suprafață cu 1,25±0,2 eV și 1,4±0,2 eV în regiunile luminoase și cele întunecoase respectiv, de pe imaginile AFM (figura 4.3 (e)).

Există mai multe studii referitor la încovoierea benzilor și potențialul suprafeței în GaN, studii realizate utilizând tehnicile KPFM, care arată că fluctuațiile nivelului Fermi s-ar datora tratamentului suprafeței [153], polarității, nivelului de dopare [154] și prezenței defectelor active electric [155] cum ar fi dislocațiile în GaN. Studiile pentru GaN crescut MOCVD au scos în evidență localizarea nivelului Fermi de la 0,7 la 1,4 eV sub nivelul de jos al benzii de conducție [156]. Pe suprafața GaN crescut HVPE de asemenea au fost găsite fluctuații ale potențialului suprafeței cu valoarea de 0,1 – 0,2 V în măsurările KPFM, datorate în mare parte prezenței dislocațiilor [157]. Sursa acestor fluctuații ale potențialului suprafeței înregistrat cu ajutorul măsurărilor KPFM nu poate fi explicată fără echivoc, însă se presupune că schimbarea concentrației impurităților și posibil schimbarea concentrației defectelor în regiunile inelare luminoase și cele întunecoase de pe imaginile AFM pot fi cauza acestor modulări.

Fluctuațiile potențialului demonstrează că topografia inelelor concentrice este asociată cu modularea funcției de lucru de-a lungul suprafeței. De fapt, modularea spațială a proprietăților electrice pe fețele polare ale probei se aseamănă cu striațiile inerente creșterii cauzate de rotirea cristalului în timpul creșterii.

În figura 4.4 (a,b) sunt prezentate imagini SEM, vederea de sus și vederea în secțiune ale probei de GaN supuse la tratarea electrochimică la temperatura camerei. Pentru efectuarea tratamentului electrochimic, pe partea din spate a probei a fost făcut un contact electric cu pastă de Ag, iar izolarea electrică se face cu lac chimic rezistent. Electrolitul utilizat este în bază de soluție apoasă 0,3 M de HNO_3 , iar procesul are loc într-o celulă obișnuită cu doi electrozi, unde proba servește în calitate de electrod de lucru. Pentru electrodul auxiliar se utilizează o plasă de 6 cm^2 dintr-un fir de Pt cu grosimea de 0,5 mm și lungimea de 20 cm. Pentru anodizare a fost aplicată tensiunea de +25 V timp de 20 min, iar pe parcursul procesului soluția a fost agitată cu ajutorul unui element magnetic.

Regiuni circulare poroase pot fi distinse cu ușurință din figura 4.4. O analiză minuțioasă a probelor în secțiune transversală ne demonstrează că după nucleerea porilor pe suprafață, are loc ramificarea acestora în adâncime, formând două regiuni alternante distincte, care se caracterizează prin gradul de porozitate. Probele secționate după anodizare demonstrează mai accentuat regiunile cu densitate mai mare a porilor (figura 4.4 (c) și (d)). Aceste regiuni, descriu structuri spațiale sub formă de pâlnie sau în secțiune structuri de tipul "V".

Regiunile circulare poroase, care uneori amintesc hexagoane concentrice, sunt prezente în regiunile luminoase ale imaginilor SEM efectuate după anodizarea suprafeței N- a substratului de GaN (figura 4.4 (f)). Analogic pentru cazul anodizării suprafeței Ga-, alternarea regiunilor cu diferite grade de porozitate poate fi vizualizată în imaginile SEM din figura 4.4 (g,h). Este

remarcabil că în acest caz, în secțiune transversală observăm formarea structurilor spațiale sub forma unor micro-piramizi (figura 4.4 (i)). Vederile de sus după anodizarea suprafețelor Ga- și N- arată practic la fel, regiuni inelare concentrice cu diferite grade de porozitate pot fi observate, pe când analiza imaginilor în secțiune scoate în evidență caracteristicile de formare a structurilor spațiale de tipul "V".

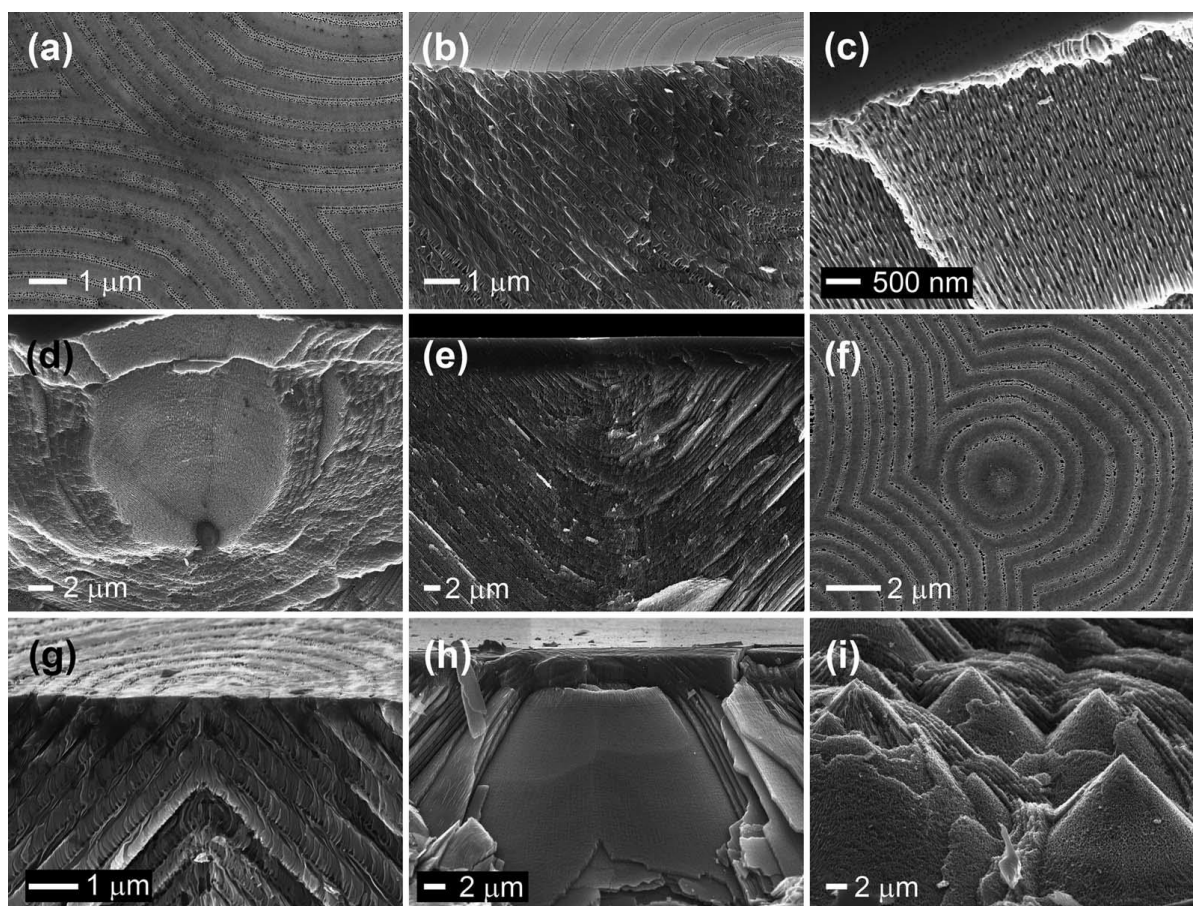


Fig. 4.4. Imagini SEM ale probei de GaN după decaparea electrochimică: (a) vederea de sus a suprafeței Ga-; (b,c,d) vederea oblică; (e) vederea în secțiune. (f) vederea de sus a suprafeței N-, iar (g,h,i) sunt vederile oblice de la aceeași față a GaN decapat electrochimic.

Alternarea regiunilor cu diferite grade de porozitate poate fi atribuită modulării spațiale a conductivității electrice, după cum este demonstrat și de măsurările KPFM. Gradul de porozitate al probelor tratate electrochimic este dependent de nivelul de dopare al acestora și probele cu conductivitate electrică mai mare sunt, de regulă, caracterizate de un grad mai mare de porozitate. În condiții identice, rata de creștere a porilor în probele anodizate pe fața N- este în medie de trei ori mai mare decât pentru fața Ga-.

O altă metodă eficientă utilizată pentru evidențierea neuniformităților în conductivitatea electrică a materialelor semiconductoare este decaparea fotoelectrochimică PEC. În timpul procesului PEC rata de decapare descrește liniar cu logaritmul purtătorilor de sarcină [158].

Astfel, regiunile cu concentrația purtătorilor mai mică, vor fi decapate mai rapid decât regiunile adiacente. Prin urmare, regiunile caracterizate prin modularea spațială a conductivității electrice sunt așteptate să aibă o topografie modulată, bine conturată, după supunerea la procesul de decapare PEC.

Decaparea PEC a probelor de GaN crescut HVPE, a fost efectuată în soluție apoasă de 0,1 M KOH timp de 30 min, după cum este descris în paragraful 2.1. Au fost investigate fețele Ga- și N-, precum și secțiunea (1-100). În figura 4.5 sunt prezentate imaginile SEM ale probelor supuse decapării PEC. Cu ușurință se poate de observat cum structurile inelare concentrice de pe suprafața probelor sunt conectate cu structuri similare în volumul probei (figura 4.5 (b,c)).

În figura 4.5 (c) este prezentată imaginea suprafeței N- supuse decapării PEC, iar imaginile (d) și (e) reprezintă vederile de sus la diferite mărimi ale aceleiași probe. Nanofirele observate în centrul inelelor concentrice reprezintă dislocații în GaN, care sunt rezistente decapării PEC datorită sarcinii negative pe care le posedă. Un alt aspect distins din figura 4.5 (e) este structura nanogranulară a inelelor concentrice, ce reflectă complexitatea modulării spațiale a conductivității electrice în probele de GaN crescut prin metoda HVPE, ceea ce este de asemenea vizibil și în măsurările KPFM (figura 4.3 (f)).

Figura 4.5 (f) și (g) ilustrează vederea de sus și vederea oblică a secțiunii probei supuse decapării PEC îndelungate, fiind vizibile regiuni decapate adânc, situate între structurile concentrice. Aceste regiuni sunt decapate foarte puțin în cazul tratării electrochimice, fiind în același timp vulnerabile tratamentului PEC. Rata înaltă de decapare în cazul PEC indică un nivel de dopare scăzut al acestor regiuni.

Decaparea PEC a suprafeței N- a probei de GaN crescut HVPE, denotă structuri auto-organizate, sub forma nanopereților periodici organizați în hexagoane concentrice (figura 4.5 (h)). Investigațiile SEM au arătat că nanopereții ce formează structurile hexagonale simetrice sunt conectați cu nanopereții regiunilor adiacente ce formează inelele concentrice (figura 4.5 (i)).

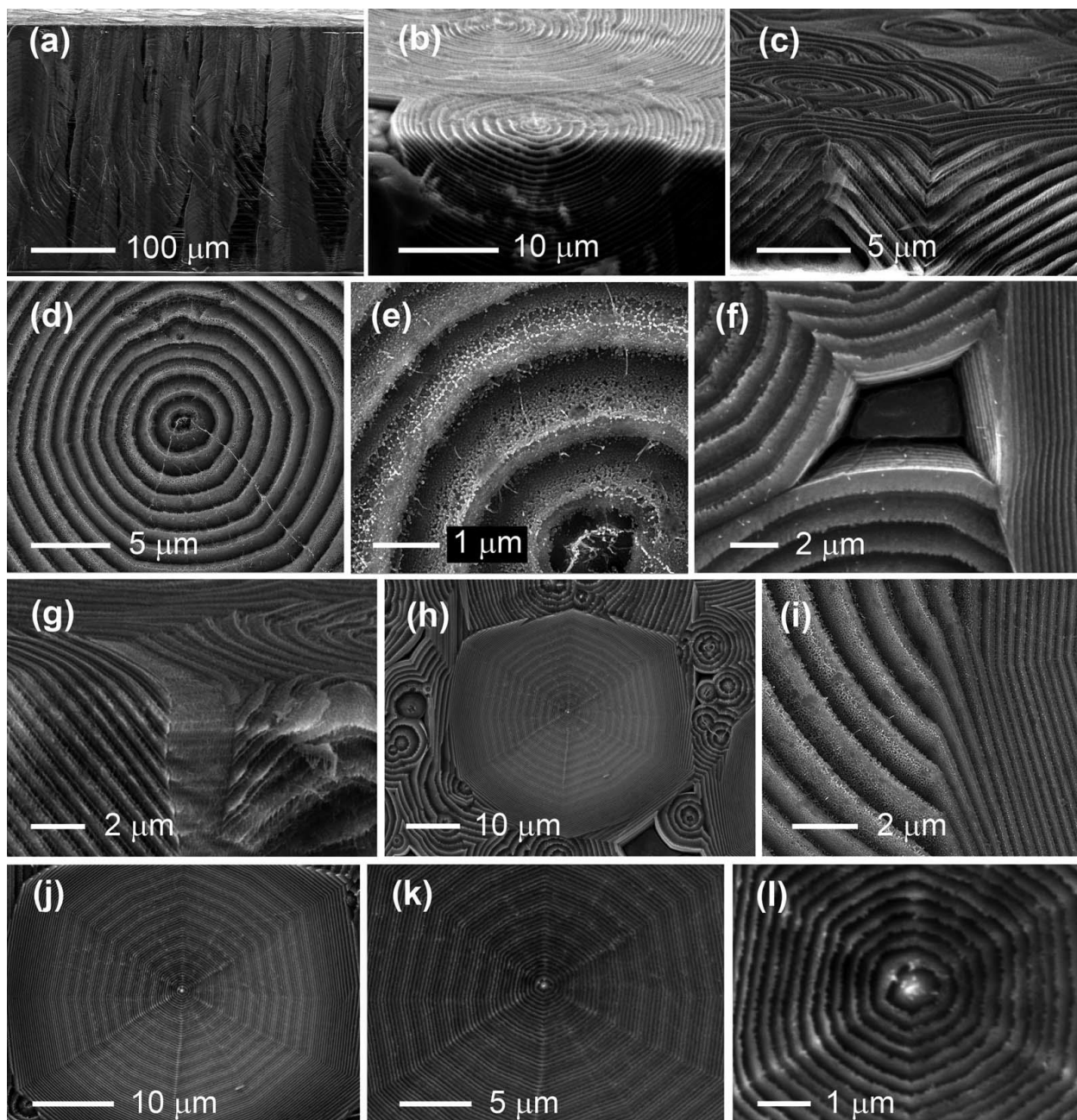


Fig. 4.5. Imagini SEM ale probei de GaN supuse decapării fotoelectrochimice: (a) vederea generală în secțiune, suprafața N- fiind în partea de sus; (b) vederea oblică a feței Ga-; (c,g) vederile oblice ale feței N-; (d-f,h-l) reprezintă vederile de sus ale suprafeței N- decapate PEC.

Figura 4.6 (a) reprezintă imaginea SEM a suprafeței N- decapate PEC, care scoate în evidență trei tipuri de morfologii caracteristice: regiuni circulare (1), arhitecturi simetrice hexagonale (2) și regiuni netede situate între structurile circulare și/sau hexagonale (3). Figura 4.6 (b), (c) și (d) reprezintă imaginile monocromatice ale emisiei CL colectate la energii de 3,4; 3,25 și 2,0 eV, respectiv. Figura 4.6 (e) prezintă imaginea compozit a emisiei CL în galben și UV. Analiza comparativă a imaginilor monocromatice și compozit demonstrează că intensitatea cea mai mare, în particular pentru UV, este caracteristică regiunilor circulare, pe când regiunile

netede cu o conductivitate electrică scăzută sunt caracterizate de luminescența galbenă preponderentă. Regiunile hexagonale structurate indică atât luminescența în spectrul UV, cât și în domeniul vizibil la o intensitate moderată. Aceste afirmații sunt confirmate și de imaginile prezentate în figura 4.6 (g) - (i), unde două imagini monocromatice la 3,4 și 2,0 eV împreună cu imaginea compozit sunt prezentate la mărime mai mare pentru o regiune ce cuprinde regiuni structurate circular și hexagonal.

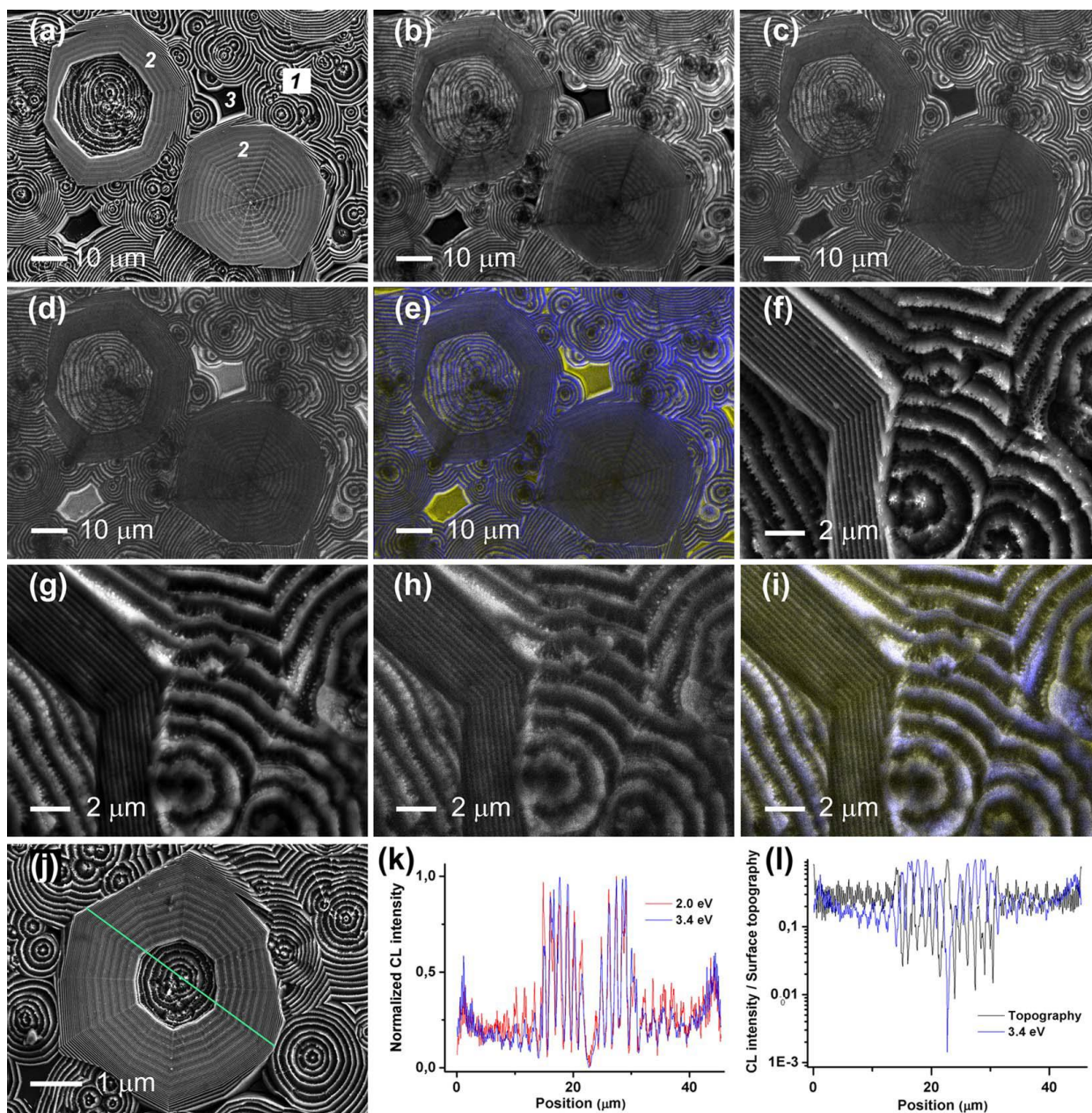


Fig. 4.6. Imaginile SEM (a,f,j) ale feței N- ale probei de GaN supuse decapării PEC. Imaginile monocromatice la 3,4 eV (b,g), 3,25 eV (c) și 2,0 eV (d,h) și imaginile color-compuse (e,i) ale micro-CL. (k) - corelarea dintre intensitatea emisiei CL la 3,4 eV și la 2,0 eV atunci când este înregistrată de-a lungul liniei verzi din imaginea (j), iar în (l) anticorelarea între topografia suprafeței și emisia la 3,4 eV.

Deplasându-ne peste o regiune hibridă circular-hexagonală, conform figurii 4.6 (j), observăm corelarea între intensitățile emisiilor în domeniul vizibil și cel din vecinătatea tranzițiilor bandă-bandă. Este important de menționat că atât emisia în UV, cât și cea în domeniul vizibil anticorelează cu topografia suprafeței, fapt fiind demonstrat pentru luminescența la 3,4 eV în figura 4.6 (l).

Modificarea distribuției spectrale a catodoluminescenței în regiunea UV este prezentată în figura 4.7. Spectrele CL au fost înregistrate începând cu regiunea inelelor concentrice și continuând spre regiunea insulară netedă cu un interval de 90 nm de-a lungul liniei roșii așa cum este indicat în figura 4.7 (a). Analizând imaginea (b) din figura 4.7 putem distinge trei componente cu maximul la 3,26 eV (380 nm), 3,38 eV (367 nm) și 3,42 eV (363 nm). Maximul de la 3,38 eV corespunde structurării sub forma inelelor concentrice (regiunea 1 din figura 4.6 (a)), iar maximul la valoarea de 3,42 eV prevalează în structurile insulare (regiunea 3 în figura 4.6 (a)). Astfel, la trecerea de la regiunea 1 spre regiunea 3 distingem deplasarea maximului emisiei UV cu 35 meV spre regiunea frecvențelor mai înalte. Putem observa deplasarea maximului emisiei UV către domeniul de frecvențe mai înalte și la deplasarea de la regiunile luminoase către cele întunecoase ale nanoarhitecturii inelare din regiunea 1.

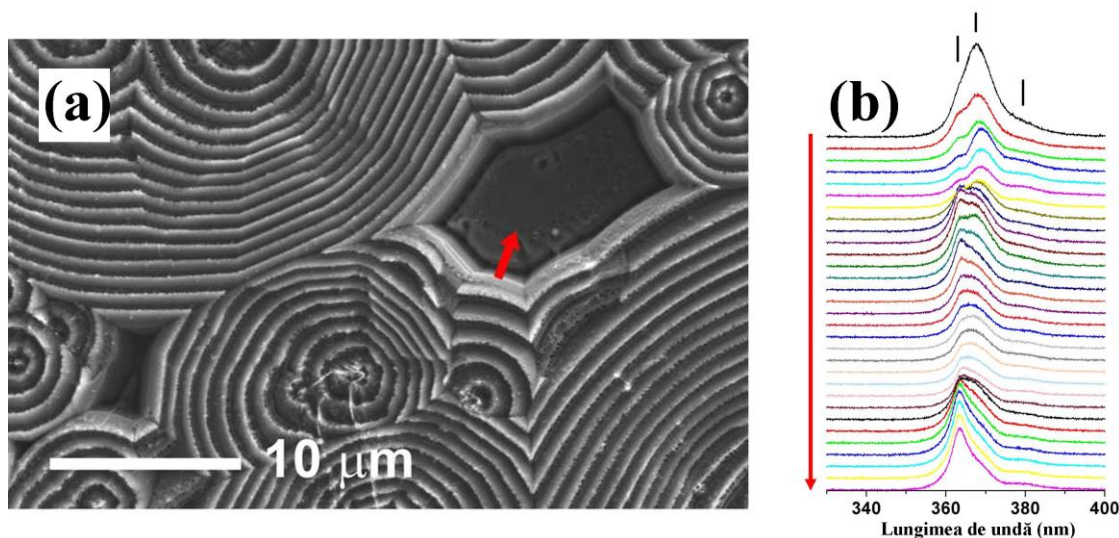


Fig. 4.7. (a) Imaginea SEM a suprafeței N- a probei de GaN decapată PEC, care denotă prezența structurilor inelare concentrice precum și a structurilor netede între ele; (b) ilustrează spectrul CL în regiunea spectrală UV măsurat la un interval de 90 nm de-a lungul liniei roșii așa cum este indicat în (a).

Utilizând microscopia catodoluminescenței, au fost examinate pe suprafață și în secțiunea planului (1-100) probele de GaN supuse decapării PEC. Datele din figura 4.8 ne indică că distribuția spațială și cea spectrală a CL, de-a lungul planului de secționare, corelează perfect cu datele acumulate din analiza probelor de GaN decapate PEC pe suprafețele Ga- și N-. Figura 4.8

(a) ilustrează evoluția morfologiei la trecerea de la suprafața Ga- la suprafața planului de secționare, în timp ce imaginile (b) – (d) ilustrează distribuția spațială a intensității catodoluminescenței pentru UV, galben și imaginea lor compozit. Distribuția spațială a CL arată o trecere lină de la suprafață la planul de secționare. Figura 4.8 (e) și (i) prezintă imagini SEM de la două regiuni secționate în vecinătatea suprafeței N-, iar imaginile (f), (g), (j), (k) corespund distribuției spațiale a emisiei CL în domeniul UV și galben. Cele trei regiuni caracteristice, corespunzătoare regiunilor 1, 2 și 3 (figura 4.6) pot fi distinse și sunt marcate cu 1', 2' și respectiv 3' în figura 4.8 (h). Intensitatea CL în regiunea 2' este mai mică decât în regiunea 1', în timp ce regiunea 3' se caracterizată prin emisia preponderentă a luminescenței galbene. Este remarcabil faptul, că atât imaginile SEM cât și micro-CL demonstrează fără echivoc că proprietățile regiunii 3 sunt modulate spațial în direcția perpendiculară planelor polare ale cristalului [159].

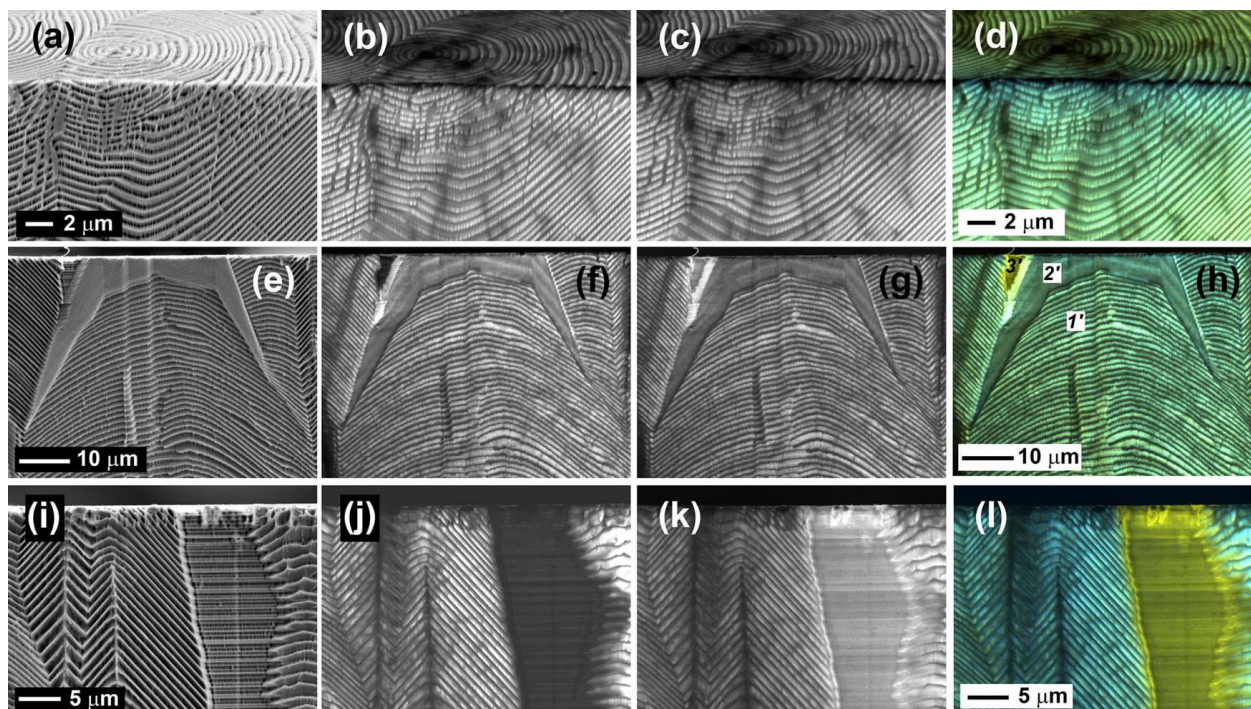


Fig. 4.8. Imaginile SEM ale secțiunii GaN decapate în imediata vecinătate a feței Ga- (a) și N- (e,i); Imaginile monocromatice ale CL la 3,4 eV (b,f,j) și 2,0 eV (c,g,k) și imaginile color-compozit (d,h,l). Probele au fost supuse decapării PEC pe ambele suprafețe și în secțiune.

Diferențele între spectrele de luminescență ale regiunilor 1, 2 și 3 ar putea fi explicate considerând dependența probabilității încorporării impurităților în timpul creșterii în dependență de direcția cristalografică de creștere. S-a stabilit deja că mai multe impurități de O sunt încorporate la creșterea după o direcție nepolară, decât la creșterea în direcția (0001) [160,161]. Astfel, maximul CL de la 3,38 eV, ce predomină în regiunea 1, ar putea fi atribuit recombinării radiative a purtătorilor excitați prin intermediul centrelor de impurități în baza oxigenului [157]. Regiunea 3 este caracterizată de emisia CL cu maximul la valoarea de 3,42 eV, care este atribuit

emisiei în baza tranzițiilor bandă-bandă specifice fazei wurtzite a GaN [162]. Distribuția spectrală a catodoluminescenței în spectrul UV în regiunea 2(2') calitativ este similară celei din regiunea 1(1'), fiind de intensitate mai mică. Regiunea 3(3') însă, emite lumină galbenă, cu maximul la aproximativ 2 eV, mult mai intens decât emisia în baza tranzițiilor bandă-bandă la 3,42 eV. Emisia luminescenței galbene puternice denotă prezența densității mari de defecte native în probă [163].

Decaparea PEC îndelungată duce la nanostructurarea pronunțată în secțiune, așa cum poate fi văzut în figura 4.9, unde se poate distinge formarea membranelor ultrasubțiri de-a lungul planelor cristalografice în regiunea 3. Formarea acestor membrane în GaN de tipul n indică acumularea excesului de sarcină negativă în regiunile unde ulterior se formează membranele ultrasubțiri. După cum a fost descris anterior, membranele ultrasubțiri pot fi create într-o manieră controlată utilizând tratamentul cu ioni, ceea ce permite dezvoltarea aplicațiilor fotonice și senzoriale, pe când auto-ordonarea acestora în urma decapării cristalelor crescute HVPE ar permite dezvoltarea aplicațiilor biomedicale, care necesită cantități sporite de nanomaterial.

Aceste rezultate prezintă indicii asupra intercorelării intrinseci între morfologiile observate de-a lungul diferitor plane cristalografice după procesele de decapare electrochimică și fotoelectrochimică. În particular, observațiile privind tranziția succesivă de la structurile simetrice hexagonale la nanoarhitectura circulară de-a lungul direcției perpendicularei suprafeței N- ne demonstrează că anizotropia creșterii cristalografice are un rol important în creșterea substratelor de GaN prin metoda HVPE.

Analizând rezultatele obținute și cele descrise în literatura de specialitate [164,165,166], a fost propus un model de creștere a GaN în procesul HVPE: Procesul de creștere a substratului de GaN prin metoda HVPE este predominant de formarea și creșterea ulterioară a așa numitelor defecte de tipul "V" sau gropi vizibile la suprafața probei. La originea formării gropilor poate fi orice tip de imperfecțiune a suprafeței capabilă să micșoreze local rata de depunere cum ar fi: dislocațiile elicoidale, fisurile, contaminarea suprafeței, alte tipuri de particule prezente pe suprafața plachetei în timpul creșterii. În figura 4.10 este prezentată schema generală de formare a unei gropi în timpul procesului de creștere. Creșterea GaN are loc perpendicular pe suprafața inițială cu aceeași rată de creștere peste tot, excepție fiind doar regiunile cu imperfecțiuni. Reducerea ratei de creștere a GaN în regiunile cu imperfecțiuni duce la formarea gropilor pe suprafața Ga- (figura 4.10 (a)). În multe cazuri gropile prezintă șase fețe {10-11}, care reflectă simetria cristalografică a fazei wurtzite în GaN. Interesant este ca fețele abrupte {10-11} se termină cu un atom de N-, pe când planul suprafeței cu un atom de Ga-. Rata de creștere a cristalului perpendicular pe planul feței {10-11} în comparație cu creșterea perpendiculară feței

Ga- va duce la lărgirea în timp a gropilor de tipul "V". Totodată, în timpul procesului de creștere, la fundul gropilor, ar putea apărea și alte fețe vicinale, cum ar fi spre exemplu {10-12} care se termină atât cu Ga- cât și cu N-. Deoarece rata de creștere a feței {10-12} este mai mare în comparație cu rata de creștere a feței {10-11} gropile de tipul "V" se vor umple în timp.

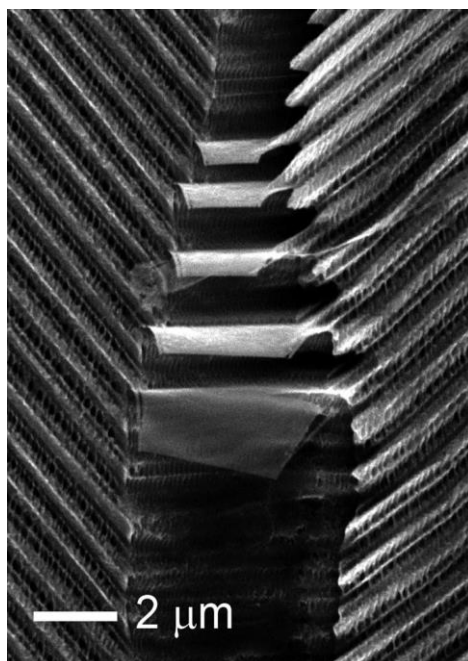


Fig. 4.9. Imaginea SEM a secțiunii GaN decapat PEC la timp îndelungat.

Implicarea în procesul de creștere a gropilor de tipul "V" a fețelor adiacente ce se termină preponderent cu atomi de Ga- decât N- duce la accelerarea procesului de umplere a gropii. De notat că, groapa inițială de tipul "V" înconjurată de șase fețe {10-11} este transformată în timp, astfel încât partea inferioară a gropii se rotungește după cum este prezentat schematic în figura 4.13 (c). La faza intermediară a procesului de transformare, sunt generate fețele mai puțin abrupte, cum ar fi {10-12}, care sunt implicate în procesul de umplere a gropilor. Evoluția procesului de umplere a gropilor în timp odată cu creșterea cristalului este confirmată prin imaginea SEM prezentată în figura 4.10 (d), care a fost înregistrată după decaparea PEC a secțiunii probei.

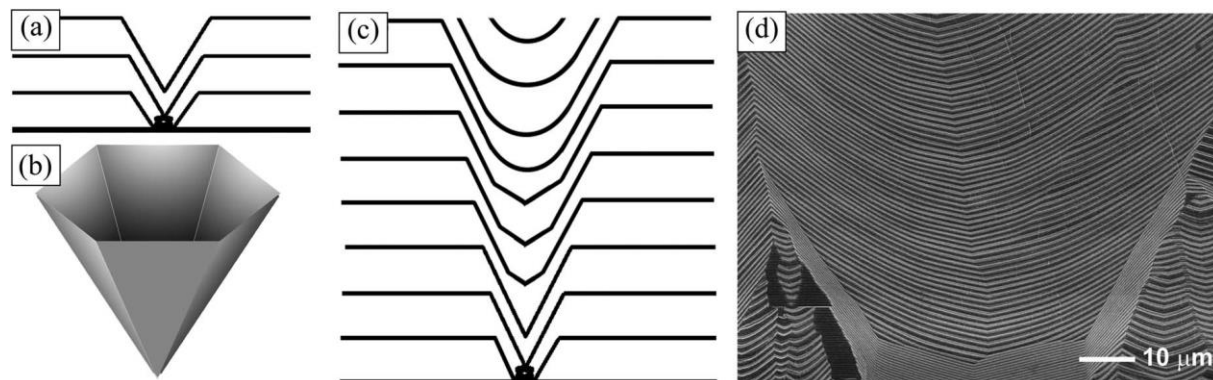


Fig. 4.10. Reprezentarea schematică a formării defectelor de tipul „V” deasupra unei

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).

Procesul de formare al gropilor de tipul „V” ar putea fi inițiat la orice etapă a procesului de creștere din diferite motive, ex.: dislocațiile elicoidale. Într-adevăr, decaparea PEC a suprafeței N- evidențiază dislocațiile sub forma nanofirelor ce pornesc de la centrul structurilor concentrice (figura 4.5 (e)). Pe de altă parte este interesant de remarcat că dezvoltarea și umplerea gropilor de tipul „V” rezultă în facilitarea aglomerării dislocațiilor în regiunea centrală a structurilor concentrice (figura 4.3 (a,b)).

Prin intermediul proceselor de decapare electrochimică și fotoelectrochimică pot fi scoase în evidență efectele de modulare a conductivității electrice a materialului în tot volumul său. Cea mai probabilă sursă a acestor modulații este diferența concentrației dopanților, așa cum poate fi observat în regiunile întunecoase și cele luminoase din imaginile SEM, AFM, micro-CL și KPFM. Modularea spațială a nivelului de dopare poate fi cauzată de către schimbările periodice ale direcției de creștere. Creșterea după direcțiile cristalografice bine definite, ex.: [10-11], este înlocuită cu creșterea în direcție variabilă. Surprinzător este că modulația spațială a conductivității electrice a fost observată și pentru regiunile 3(3'), regiuni care se află în afara zonelor de tipul „V” (figura 4.8, figura 4.9). În acest caz conductivitatea electrică este modulată în direcția axei Z, periodicitatea spațială fiind aceeași ca și în zonele învecinate ce aparțin gropilor de tipul „V” umplute. Se consideră că modularea conductivității electrice în regiunile 3(3') este cauzată de difuzia rapidă a impurităților de oxigen din zonele învecinate în timpul procesului de creștere. Distribuția neomogenă a impurităților de oxigen incorporate în regiunile crescute, duce la modularea sincronă a concentrației impurităților și în consecință la modularea caracteristicilor electrice și de luminescență.

Creșterea cristalului după direcții variabile de creștere ar putea fi utilizată cu scopul de a modifica proprietățile materialului în timpul creșterii. Pentru a testa această posibilitate tehnologică promițătoare microcristale de GaN au fost crescute pe aerografrit, după cum a fost descris în 4.2. În rezultat, au fost sintetizate structuri cristaline de GaN sub forma unor creioane ascuțite, astfel încât vârful acestora este decorat cu diferite plane de creștere (figura 4.11). Așa cum încorporarea impurităților depinde de direcția de creștere, vârful ascuțit al micro-creionului

(microcristalul de GaN) emite lumina CL în diferite culori, care sunt asociate cu planele cristalografice non-polare sau semi-polare.

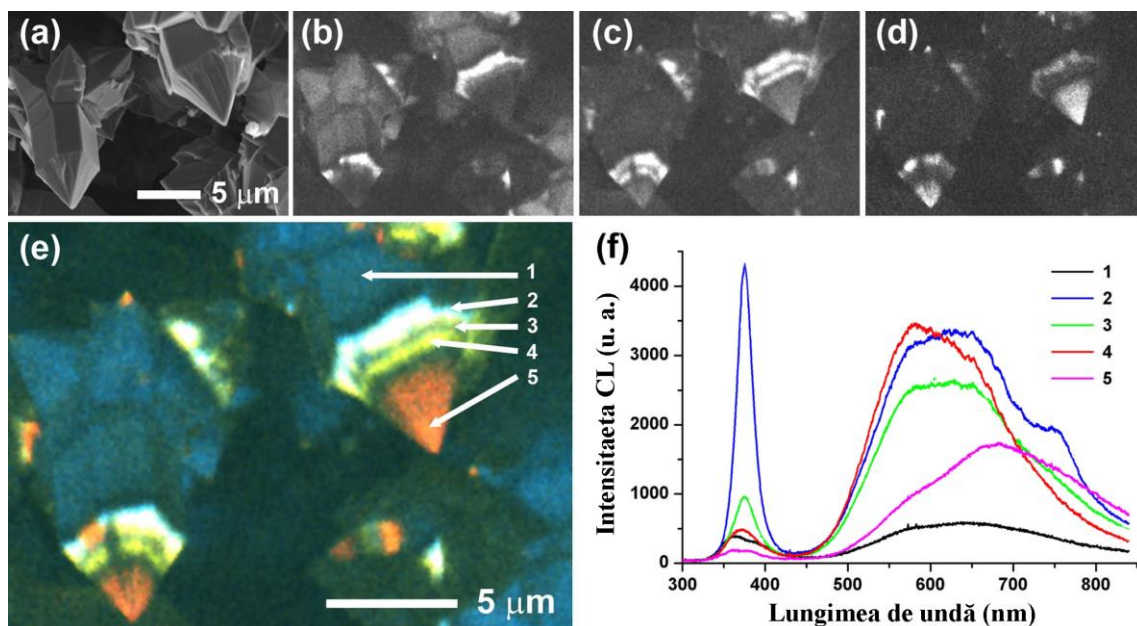


Fig. 4.11. Imaginea SEM (a) și imaginile emisiei CL monocromatice la 3,4 eV (b), 2,0 eV (c) și 1,8 eV (d), precum și imaginea compozit (e) de la un microcristal de GaN crescut pe Aerografit; (f) prezintă o serie de spectre ale CL colectate la diferite poziții de-a lungul vârfului microcristalului, așa cum este prezentat în imaginea (e).

Rezultatele obținute indică asupra unei posibilități unice de a avea controlul spațial asupra proprietăților fizice ale cristalelor de GaN prin modificarea direcției de creștere. Pe lângă modularea spațială a luminescenței și a proprietăților electrice, creșterea cristalelor după direcții cristalografice variabile ar putea duce la controlul tridimensional al proprietăților fotoelectrice, magnetice în cazul dopării cu impurități magnetice, ș.a.

4.2. Structuri spațiale pe baza micro-, nanocristalitelor de GaN crescute pe substrat din Aerografit

În acest paragraf este prezentată obținerea și caracterizarea rețelei hibride 3D din microcristale de GaN crescute pe o rețea spațială de aerografit. 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. Cu toate acestea, există anumite tehnici de creștere a micro- și nanostructurilor de GaN pe substrat cu arhitectura spațială [167,168]. Structurile în baza rețelilor tridimensionale (3D) interconectate dispun de o serie de proprietăți, cum ar fi dimensiunile nanoscopice, flexibilitatea întregii structuri precum și volumul ajustabil în dependență de aplicația practică dorită.

Materialele în baza carbonului, cum ar fi grafenul, nanotuburile de carbon, ș.a. au reușit să capteze atenția cercetătorilor deja de mai bine de un deceniu datorită proprietăților de care dispune materialul la scară nanometrică. De importanță tehnologică deosebită este și structura poroasă interconectată din microtuburi de grafen, material numit Aerografrit (AG), a cărui tehnologie a fost dezvoltată la Universitatea din Kiel, Germania [169]. Rețeaua de Aerografrit utilizată la creșterea microcristalelor de GaN a fost obținută prin depunerea chimică din faza de vapori (CVD) a carbonului peste o rețea 3D din microtetrapozi și multipozi de ZnO. După procesul de depunere, are loc înlăturarea stratului de sacrificiu de ZnO în flux de hidrogen la temperatura de 760°C, iar stratul rămas de carbon repetă cu exactitate forma microtetrapozilor interconecțați. Utilizarea unei astfel de structuri 3D la creșterea GaN ar putea duce la distribuirea uniformă a micro- nanostructurilor, evitând aglomerarea acestora mai ales în aplicațiile ce implică utilizarea lichidelor [170].

Aerografritul este un material foarte ușor, extrem de poros, flexibil mecanic, alcătuit dintr-o rețea 3D din tuburi de grafrit interconectate între ele cu diametrul de ordinul micrometrilor, iar grosimea pereților de ~15 nm. Aerografritul 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 Aerografritului este efectuată utilizând metoda creșterii din faza hidridă de vapori (HVPE). Structura hibridă rezultată în urma creșterii micro- nanocristalitelor de GaN pe Aerografrit combină proprietățile fundamentale ale nanostructurilor de GaN (catodoluminescență) și ale aerografritului (flexibilitate mecanică, conductibilitate electrică ș. a.).

Principiul de creștere a cristalitelor de GaN în rețeaua 3D din aerografrit este prezentat schematic în figura 4.12 (a). Rețeaua 3D din aerografrit alcătuită din microtuburi interconectate între ele a fost plasată în interiorul camerei reactorului orizontal cu patru zone de temperatură, unde prin metoda HVPE au fost crescute micro- și nanocristalitele de GaN. Galiul metalic, amoniacul (gaz), clorura de hidrogen (gaz) și hidrogenul (gaz) au fost utilizate în calitate de precursori ai reacției și în calitate de gaze de transport. În regiunea sursei, la temperatura de 850°C, la interacțiunea vaporilor de HCl și Ga metalic, are loc formarea clorurii de galiu (GaCl),

care interacționând cu NH_3 inițiază nucleerea GaN la temperatura de 600°C . După 10 min de nucleere a GaN pe Aerografît, are loc mărirea temperaturii până la 950°C pentru creșterea propriuzisă a micro- nanocristalitelor de GaN. Timpul de creștere la temperatura de 950°C este de 10 min, iar fluxul de gaze este de 15 sccm pentru HCl, 500 sccm pentru NH_3 și 3600 sccm pentru H_2 .

Imaginea din figura 4.12 (b) corespunde unei bucăți din AG-GaN, care este practic de culoare neagră, asemănător cu aerografîtul pur. Culoarea compusului hibrid depinde de densitatea micro- nanocristalitelor de GaN, având o nuanță surie atunci când suprafața Aerografîtului este acoperită în totalitate cu particule de GaN. Imagini SEM detaliate de la rețeaua 3D hibridă AG-GaN sunt prezentate în figura 4.12 (c-e). În aceste imagini se demonstrează că arhitectura spațială a aerografîtului nu este afectată în urma creșterii GaN, iar micro- nanocristalitele de GaN sunt prezente pe ambele părți ale microtuburilor transparente pentru electroni. Evoluția microstructurii arhitecturii AG-GaN a fost investigată mai detaliat pentru a scoate în evidență modul de organizare a cristalitelor de GaN în procesul de creștere HVPE, iar rezultatele sunt prezentate în figura 4.13.

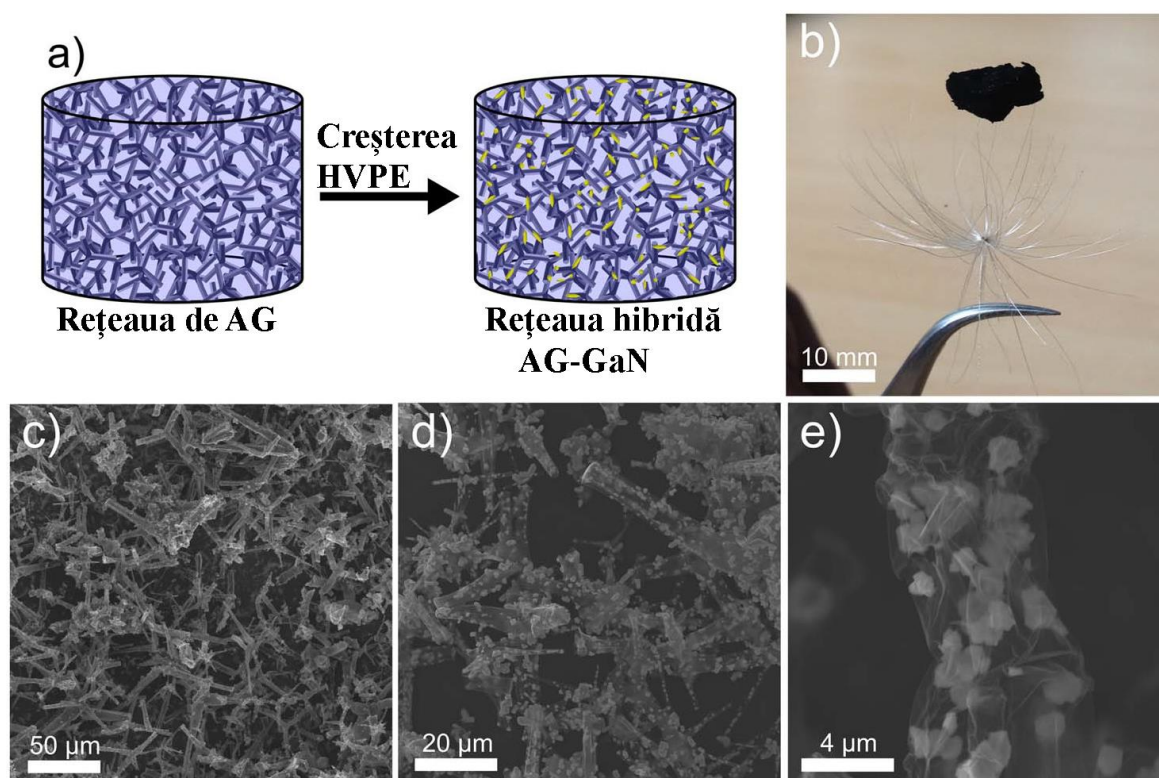


Fig. 4.12. Sinteza rețelei 3D Aerografît-GaN. (a) Reprezentarea schematică a procesului de creștere a micro- nanocristalitelor de GaN pe substrat 3D din Aerografît; (b) Fotografie digitală a unei bucăți din Aerografît pe o semință de păpădie; (c-e) Imagini SEM ale structurii 3D hibride AG-GaN.

În timpul procesului de creștere HVPE, nano- și microstructurile de GaN cresc atât pe suprafața exterioară, cât și pe cea interioară a microtuburilor de Aerografrit. Cu toate că raportul densității GaN către aerografrit este de aproximativ 30000 de ori, integritatea structurală a aerografritului este menținută. Monitorizarea parametrilor experimentali, ex. timpul de creștere, oferă posibilitatea controlului creșterii (suprafața acoperită, morfologia). Imaginile (a-c) din figura 4.13 demonstrează posibilitatea acoperirii suprafeței aerografritului parțial sau în întregime cu micro- nanocristalite de GaN. Timpul îndelungat de creștere duce la interconectarea micro- nanocristalitelor de GaN pe suprafața tuburilor de aerografrit, deoarece odată ce suprafața este acoperită, continuarea procesului de creștere HVPE are loc peste stratul deja existent de nanocristalite. Este important de menționat că creșterea cantității de micro- nanocristalite de GaN nu influențează forma 3D a microtuburilor de Aerografrit.

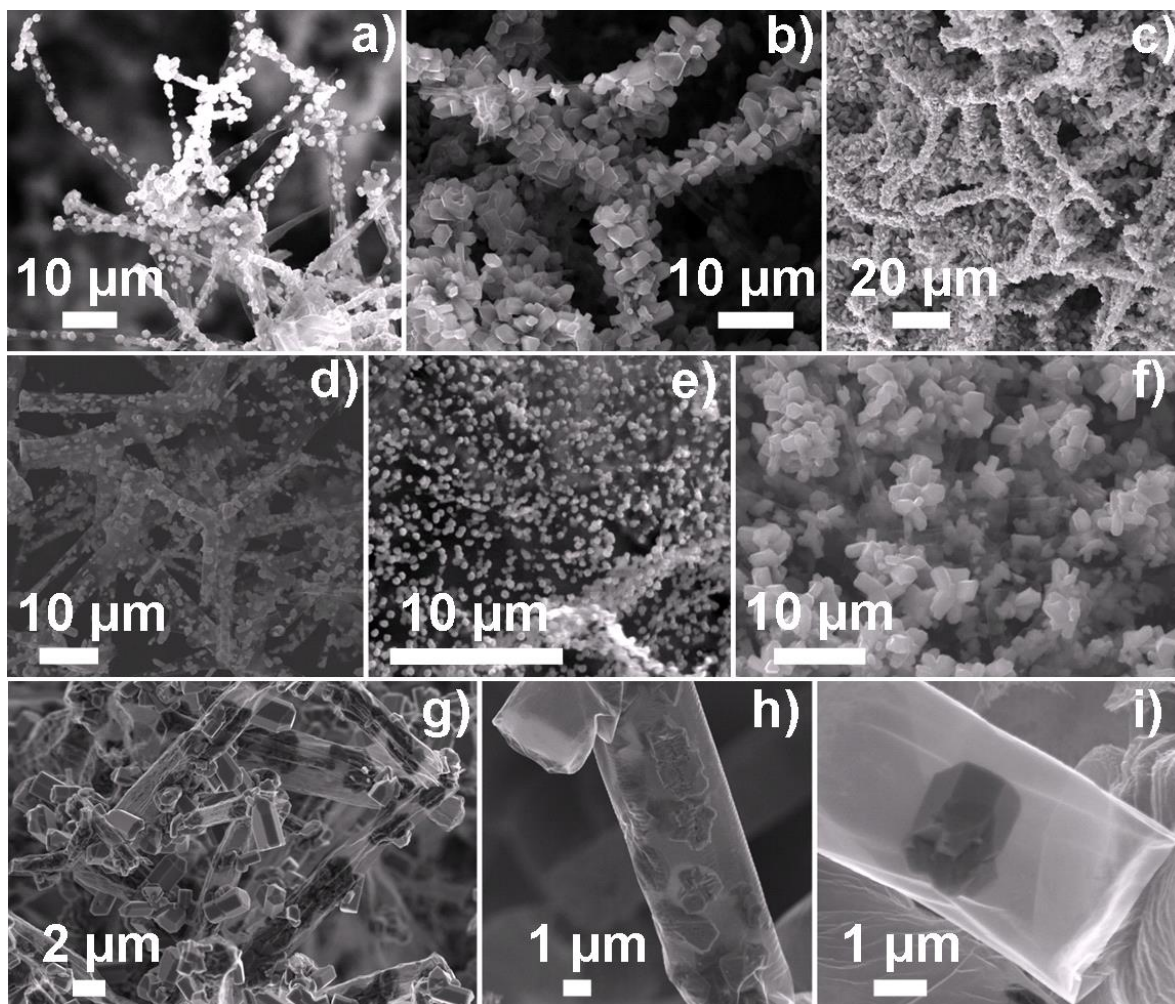


Fig. 4.13. Imagini SEM ale rețelei hibride GaN-Aerografrit. (a-c) Micro- nanocristalite de GaN ce acoperă parțial sau total rețeaua din AG; (d-f) Uniformitatea și morfologia micro- nanostructurilor de GaN crescute pe AG; (g) Cristalite de GaN pe ambele părți ale tuburilor din AG; (h-i) Imagini SEM la diferite scări de magnificare, ce demonstrează forma hexagonală a feței unui microcristal crescut în interiorul unui tub din AG.

Creșterea micro- și nanostructurilor de GaN pe tuburile de AG este foarte interesantă, din moment ce este exclusă necesitatea substratului epitaxial în procesul de creștere epitaxială, fiind totuși posibil controlul morfologiei și uniformității structurilor de GaN în componența compusului hibrid. Controlul uniformității și morfologiei poate fi reglat prin varierea timpului și a temperaturii de depunere a micro- nanocristalitelor de GaN (figura 4.13 (d-f)). Creșterea uniformă a cristalitelor separate este vizibilă în imaginea figura 4.13 (e), iar în figura 4.13 (f) se poate observa influența timpului de creștere asupra aglomerării cristalitelor hexagonale. Din figura 4.13 (h-j) observăm că creșterea microcristalelor de GaN are loc nu doar pe suprafața exterioară a microtuburilor de AG, dar și în interiorul acestora. Creșterea microcristalelor de GaN în interiorul tuburilor de AG se explică prin existența porilor în jurul regiunilor de conexiune a microtuburilor de Aerografrit, care în general nu dispun de pori. Așa cum creșterea nanostructurilor de GaN este inițiată de transportul fazei de vapori, în procesul HVPE, este așteptată creșterea unui strat continuu de GaN pe suprafața aerografritului, însă rezultatele experimentale au demonstrat creșterea aleatorie a micro- nanocristalelor individuale. Datorită penetrării vaporilor precursorilor în interiorul tuburilor de aerografrit, are loc cristalizarea GaN în interiorul microtuburilor așa cum este arătat în figura 4.13 (h). Aceasta este o confirmare a lungimii de difuzie mari a precursorilor utilizați. În figura 4.13 (i) este ilustrată imaginea unei microprisme hexagonale de GaN crescute pe partea interioară a unui tub grafitic.

Rețeaua hibridă Aerografrit-GaN este flexibilă mecanic, astfel rezultând într-o variație controlată a densității micro- nanocristalitelor de GaN în volumul structurii. Un aspect foarte important este că arhitectura 3D a aerografritului nu este afectată la depunerea GaN. Flexibilitatea mecanică, morfologia unică a suprafeței, și posibilitatea creșterii directe, fac ca această rețea poroasă de aerografrit să fie forța motrice în obținerea nanostructurilor uniform distribuite în cantități mari, iar structurile hibride obținute – potențiali candidați în aplicațiile multifuncționale [171].

Natura cristalină a micro- nanostructurilor de GaN crescute în rețeaua hibridă 3D a fost studiată detaliat cu ajutorul investigațiilor XRD. Reflecțiile Bragg obținute $\{(100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004)\}$ în tabloul de difracție al razelor X (figura 4.14 (a)) aparțin GaN [172]. Difractograma razelor X este aproape similară cu cea a cristalelor distribuite aleator [173], asemănător cu micro- și nanostructurile de GaN crescute cu orientări cristalografice diferite pe rețeaua de aerografrit. Difractograma razelor X nu indică prezența maximelor corespunzătoare carbonului grafitic (valorile așteptate pentru $2\theta \sim 42^\circ, 44^\circ, \text{și } 54^\circ$), ceea ce probabil se datorează limitei de detecție a dispozitivului XRD, chiar și la timp de acumulare a datelor relativ mare (aproximativ 10 ore).

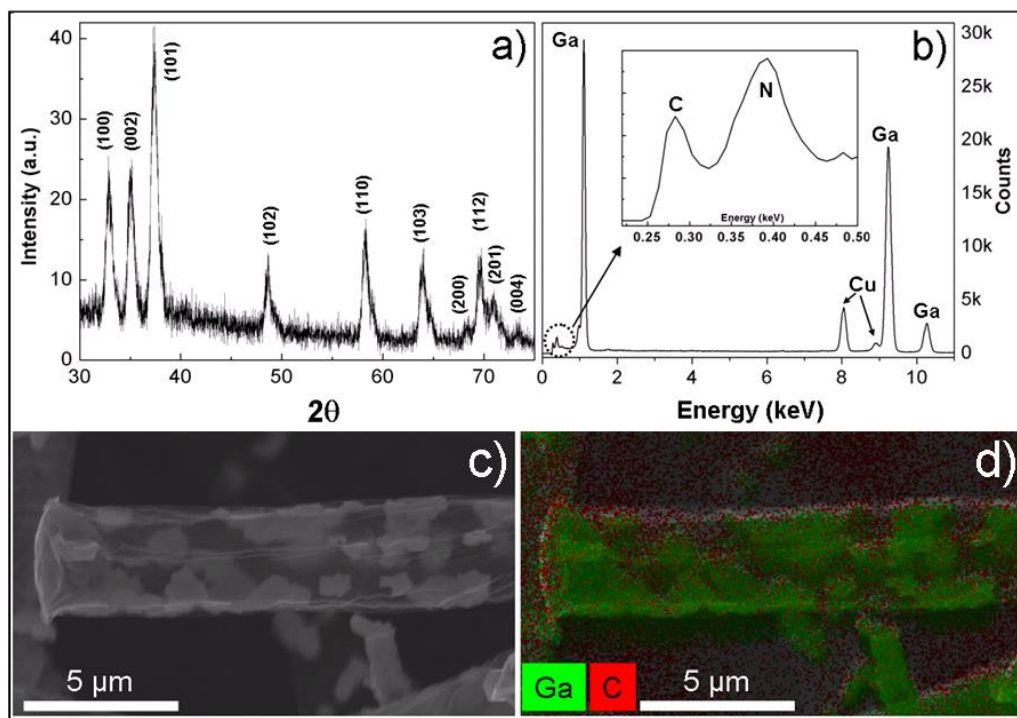


Fig. 4.14. (a) Tabloul de difracție al razelor X (XRD) de la proba de 1 cm³ de GaN-Aerografrit; (b) Măsurările compoziției chimice (EDX) de la aceeași probă; (c) Imaginea SEM de la un microtub individual din Aerografrit umplut cu micro- nanocristalite de GaN; (d) Harta elementelor măsurată cu ajutorul EDX de la regiunea prezentată în (c).

Fabricarea structurii hibride aerografrit-GaN implică executarea anumitor pași tehnologici și anume, conversia rețelei poroase de microtetraepizi interconectați de ZnO în aerografrit în interiorul camerei de creștere CVD, urmat de creșterea micro- nanocristalitelor de GaN pe rețeaua spațială de AG în procesul HVPE. Prin intermediul metodelor EDX și EFTEM, a fost investigată compoziția chimică a rețelei hibride AG-GaN, rezultatele fiind prezentate în figura 4.14. Rezultatele EDX confirmă prezența elementelor C, N, Cu și Ga, precum și absența Zn. Prezența C în spectrul EDX este atribuită tuburilor de grafrit, însă o parte mică apare și de la pelicula de carbon cu care sunt acoperite suporturile pentru investigațiile TEM. Cuprul este detectat datorită utilizării suporturilor TEM din Cu.

Deoarece GaN este un material important pentru aplicațiile optoelectronice, au fost efectuate studii detaliate ale catodoluminescenței rețelei hibride GaN-AG. Din figura 4.15 se poate de observat că micro- nanostructurile de GaN emit lumină preponderent în două benzi energetice: emisia în regiunea UV cu intensitatea maximă la ~365 nm (~3,4 eV) și emisia la ~2 eV. Această emisie de bandă largă la ~2 eV constă din luminescența galbenă, cu un maxim la ~575 nm (~2,2 eV), atribuit defectelor rețelei gazdă și luminescența roșie cu un maxim la ~675 nm (~1,8 eV). Pentru referință, în figura 4.15 (b) este prezentată și caracteristica CL de la

straturile epitaxiale de GaN (linia continuă în figura 4.15b), care de asemenea are două maxime, la $\sim 3,4$ eV și la $\sim 1,7$ eV. Maximul de la $\sim 3,4$ eV corespunde cristalului GaN, iar maximul de la $\sim 1,7$ eV reprezintă un artifact venit de la rețeaua de difracție.

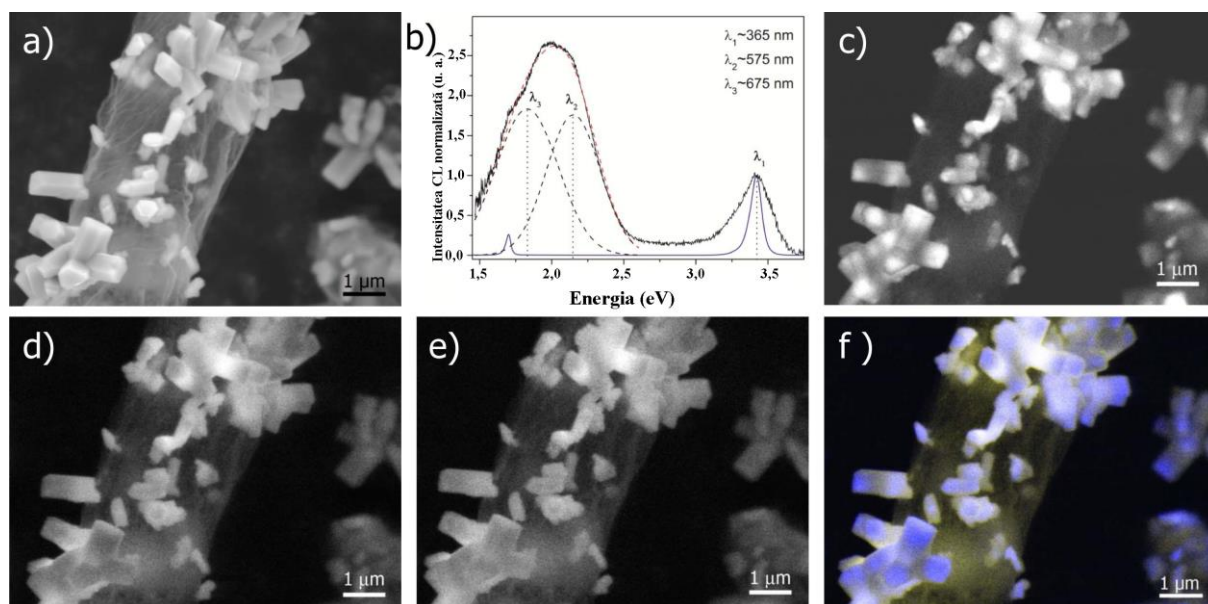


Fig. 4.15. Catodoluminescența structurilor hibride Aerografite-GaN: (a) Imaginea SEM a unui fragment al unui tub de AG acoperit cu cristalite de GaN; (b) Spectrul CL corespunzător regiunii prezentate în (a); (c-e) Emisiile în UV, galben și respectiv roșu ale aceleiași regiuni; (f) Imaginea coloră compozit a micro-CL corespunzătoare regiunii GaN-AG prezentată în (a).

Figura 4.15 (a) ilustrează imaginea SEM a unei regiuni a rețelei hibride 3D de AG-GaN cu creșterea micro- nanocristalelor de GaN atât pe suprafața exterioară cât și cea interioară a microtuburilor grafite. În figura 4.15 (b) este prezentat spectrul CL corespunzător regiunii prezentate în (a), iar micro-CL monocromatică pentru emisiile în UV, galben și respectiv roșu în (c-e). Imaginea coloră compozit a micro-CL cu emisie UV – galben este prezentată în figura 4.15 (f). Atât distribuția spectrală cât și intensitatea catodoluminescenței variază de-a lungul micro-nanostructurilor. Această proprietate specifică micro- nanostructurilor de GaN crescute prin metoda HVPE este atribuită distribuției neuniforme a impurităților și a defectelor în rețeaua cristalină a materialului [174].

Pentru structurile spațiale tridimensionale alcătuite din părți nanoscopice interconectate, stabilitatea mecanică a ansamblului este printre primele și cele mai importante aspecte cercetate înainte de utilizarea practică. Au fost efectuate studii electromecanice detaliate asupra structurilor hibride GaN-AG, rezultatele fiind prezentate în figura 4.16. Răspunsul la măsurările de deformare prin comprimare este prezentat în figura 4.16 (a) (un singur ciclu), de unde observăm că structura este foarte moale și flexibilă mecanic, cu un comportament al modului

elastic asemănător cauciucului. În figura 4.16 (b) este prezentat comportamentul structurii hibride la aplicarea a 100 de cicluri de deformare prin comprimare. Se observă că după câteva cicluri aplicate, rețeaua hibridă denotă o deformare plastică, ceea ce este evident datorită structurii tubulare ierarhice a rețelei de aerografrit utilizată în obținerea structurii hibride AG-GaN. Conductivitatea electrică a micro- nanostructurilor individuale este o proprietate importantă și permite utilizarea acestora în diverse aplicații, iar integrarea în rețeaua flexibilă 3D lărgeste spectrul aplicativ.

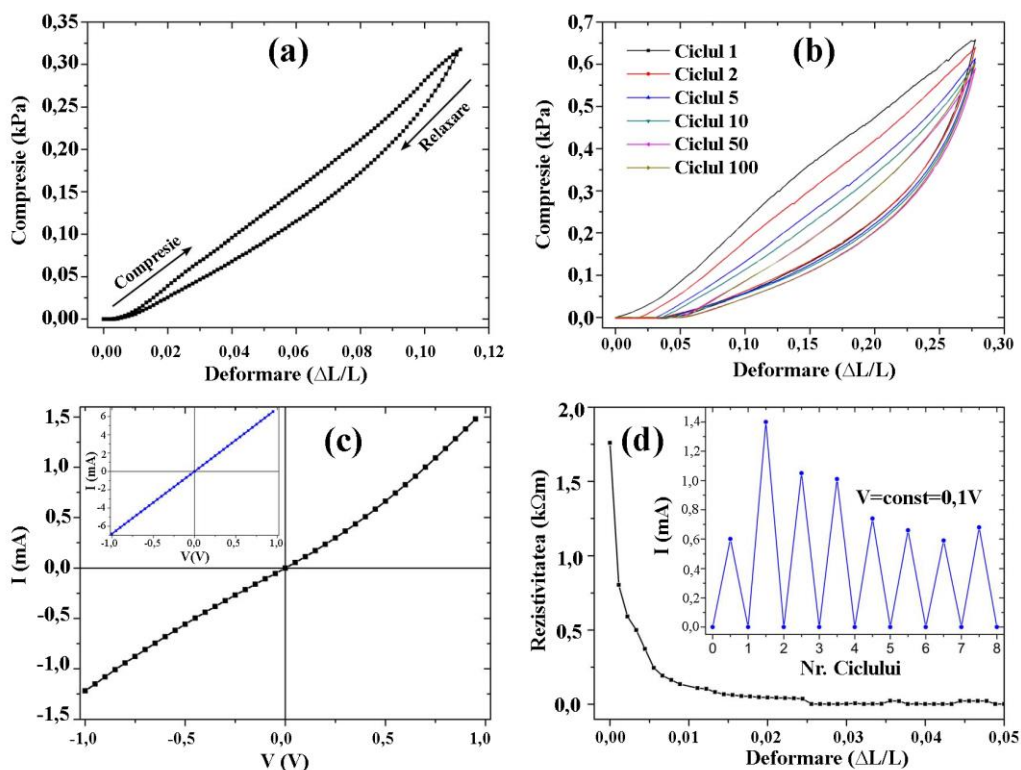


Fig. 4.16. Investigațiile electromecanice ale rețelei hibride GaN-Aerografrit. Răspunsul ciclic la comprimare-relaxare a structurii GaN-AG: (a) un singur ciclu; (b) 100 de cicluri aplicate. (c) Caracteristica curent – tensiune de la structura GaN-AG, cu comportament nelinier, și caracteristica liniară curent – tensiune a Aerografritului pur (insert). (d) Micșorarea rezistivității la comprimare, imaginea inserată reprezintă schimbarea curentului (la extreme) pentru mai multe cicluri de comprimare – relaxare prezentate în (b) [168].

Caracteristica curent-tensiune (I-V) a rețelei 3D hibride AG-GaN este prezentată în figura 4.16 (c) și este comparată cu caracteristica aerografritului pur (imaginea inserată din figura 4.16 (c)). Spre deosebire de aerografritul pur, care posedă un comportament Ohmic, rețeaua hibridă GaN-AG are o caracteristică I-V puțin neliniară, confirmând integrarea micro- nanostructurilor de GaN în rețeaua hibridă. Caracteristica neliniară observată poate fi atribuită formării contactelor punctiforme non-Ohmice între structurile de GaN și Aerografrit. Contribuția micro- și

nanostructurilor de GaN la conductivitatea electrică a materialului hibrid este dependentă de densitatea, dimensiunile sau distribuția acestora pe suprafața microtuburilor grafitice. Deoarece rețeaua hibridă AG-GaN este flexibilă, a fost măsurată dependența rezistivității la comprimarea structurii, rezultatele fiind prezentate în figura 4.16 (d). La comprimare, rezistența rețelei hibride GaN-AG se micșorează și aceasta are loc datorită creșterii numărului de contacte electrice. După înlăturarea stresului, rezistivitatea revine la valoarea inițială. Astfel, flexibilitatea mecanică a rețelei hibride duce la variații ciclice ale curentului electric (figura 4.16 (d)). Aceasta face posibilă monitorizarea distrugerilor mecanice în interiorul rețelei hibride prin monitorizarea curentului electric.

În continuare vor fi discutate mecanismele posibile în procesul de obținere a structurilor poroase hibride din GaN-AG. Procesul de creștere a micro- nanostructurilor de GaN pe rețeaua microtubulară de aerografrit are loc într-o singură etapă a procesului tehnologic. Imaginile SEM precum și rezultatele XRD au demonstrat că nu există o direcție preferențială de creștere. Aceasta indică o creștere directă a structurilor de GaN și exclude creșterea orientată la fel ca în epitaxie. Speculativ, ar fi posibil de afirmat că procesul de nucleere a nanocristalitelor de GaN începe în locurile unde structura grafitică este distribuită după hibridizarea sp^3 a carbonului. Din studiile spectroscopiei energiei pierdute a electronilor (EELS) ale aerografritului, a fost observat că microtuburile de AG conțin hibridizarea sp^3 a carbonului, ceea ce indică la distribuția structurii cristaline pe pereții tubului grafitic [172]. În afara legăturilor sp^3 ale atomilor de carbon, microtuburile de aerografrit denotă și alte tipuri de defecte structurale punctiforme sau liniare, care împreună contribuie la procesul de cristalizare a structurilor de GaN pe suprafața microtuburilor de AG. Lungimea de difuzie mare a reactanților de-a lungul suprafeței tuburilor grafitice permite acestora să migreze până la inițierea procesului de nucleere și creștere. Este important de a accentua din nou, creșterea micro- nanocristalitelor de GaN în interiorul microtuburilor de AG. Aceasta poate fi explicată prin pătrunderea reactanților HVPE în interiorul tuburilor grafitice prin găurile și porii existenți în rețeaua aerografritului. Pătrunderea precursorilor gazoși în procesul HVPE are loc, cu aceeași probabilitate, prin aceleași deschizături responsabile de schimbul de gaze (H_2 , H_2O și Zn) în procesul sintezei aerografritului din rețeaua interconectată a microtetrapozilor de ZnO. Odată ajunși în interior, reactanții pot circula liber până la consumarea totală în procesul de creștere datorită structurii omogene a tuburilor grafitice. Totodată, este remarcabil că densitatea micro- și nanostructurilor de GaN pe suprafața tuburilor grafitice, în special în interiorul acestora este dependentă de tipul rețelei de AG utilizată și de condițiile de obținere sau tratament preliminar ale acesteia. Aceasta poate fi atribuită densității defectelor de suprafață moștenite de la rețeaua de ZnO utilizată pentru sintetizarea AG.

Fabricarea rețelei hibride GaN-AG depinde în mare parte de arhitectura inițială a AG și de parametrii de creștere în procesul HVPE. Arhitectura AG poate fi ușor adaptată pentru a satisface cerințele aplicațiilor dorite prin modificarea arhitecturii rețelei microtetraozilor interconectați de ZnO în procesul de sinteză a AG, iar dimensiunile structurilor sunt limitate de dimensiunile tetraozilor individuali. Astfel, această metodă oferă posibilitatea controlului ambilor parametri, atât arhitectura matricii de aerografrit, cât și procesul de depunere a cristalitelor de GaN. Structurile hibride AG-GaN cu parametrii necesari (așa ca formă, dimensiuni, densitatea micro-sau/și nanocristalitelor de GaN ș.a.) pot fi ușor sintetizate pentru aplicarea în diverse domenii ca fotonica [175] sau aplicațiile biomedicale [176].

4.3. Nanoarhitecturi în baza nanofirelor de Ga₂O₃/GaN:O_x/SnO₂ ultrasensibile la lumina UV

Nanostructurile cuazi-uni-dimensionale (Q1D) în baza oxizilor semiconductori, cum ar fi nanofirele și nanocurelele, au demonstrat că posedă proprietăți fizice și chimice diferite față de materialul cu aceeași compoziție dar în formă masivă. Datorită raportului mare a suprafeței către volum precum și lungimii Debye mari în comparație cu dimensiunile nanofirelor, dispozitivele senzore în baza lor arată performanțe senzore și fotoelectrice pronunțate [177,178]. Nanomaterialele hibride integrează diferite proprietăți fizice și chimice de la două sau mai multe componente sau/și faze cristalografice [179,180]. Spre deosebire de componentele individuale, nanomaterialele hibride și compușii acestora denotă de obicei proprietăți noi, performanțe superioare ale dispozitivelor în baza lor, sau proprietăți multifuncționale în baza combinațiilor sinergetice ale materialelor individuale [181].

Oxidul de staniu (SnO₂) este unul dintre cei mai importanți candidați din familia semiconductoarelor oxizi utilizat pentru o gamă largă de aplicații senzoriale. Mai mult decât atât, în combinație cu nitrurile sau alți oxizi metalici, cum ar fi GaN, GaN:O_x și Ga₂O₃, nanoarhitecturile hibride rezultate devin interesante din punctul de vedere al relației proprietăți-structură, fiind promițătoare pentru aplicațiile senzore. Fotodetectorii de UV și senzorii pot fi utilizați la monitorizarea/detectarea focului, detectarea atacurilor biologice, monitorizarea stratului de ozon, comunicațiile spațiale, etc. În toate aceste situații este nevoie de senzori mici, stabili și de performanță înaltă. În acest context, oxidul de galiu (β-Ga₂O₃) este un material foarte important datorită lărgimii benzii interzise de 4,9 eV la temperatura camerei, stabilității înalte la temperaturi ridicate, aplicațiilor în învelișuri antireflectoare, ș. a. Nitrura de galiu pe de altă parte este un material rezistent la radiații [3], iar oxinitrura de galiu (GaN:O_x) este un material nou, important pentru aplicațiile în domeniul optoelectronicii. Astfel, combinarea diferitor faze a β-

Ga_2O_3 , GaN, $\text{GaN}:\text{O}_x$ cu SnO_2 rezultă într-un material heterogen cu joncțiuni duble și triple, perfect pentru aplicațiile avansate în domeniul micro- nanosenzorilor de radiație. S-a stabilit că învelișul adecvat în nanosenzorii miez-înveliș, poate servi ca sursă adițională de electroni, care ar îmbunătăți substanțial proprietățile senzoriale ale dispozitivului [182].

În continuare vor fi prezentate rezultatele privind sinteza și caracterizarea nanostructurilor Q1D heterogene înveliș-miez în baza $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}:\text{O}_x/\text{SnO}_2$. După creșterea în două etape, nanofirele au fost integrate individual pe chip-uri cu electrozi predefiniți din aur.

Pentru crearea structurilor, a fost utilizată o rețea interconectată din nanofire de SnO_2 , crescută prin metoda descrisă anterior în [183]. Ulterior, la cea de a doua etapă a fost crescut învelișul de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}:\text{O}_x$ prin metoda pulverizării în plasmă. Pulverizarea s-a petrecut la presiunea de 5×10^{-5} Pa, în Ar la fluxul de 60 ml/min, proba fiind plasată pe un suport rotativ la distanța de 8 cm de la țintă. Placheta de 2" din GaN cu grosimea de 300 μm a fost utilizată în calitate de țintă. Depunerea a avut loc la temperatura suportului de $T_s=45^\circ\text{C}$, care a fost rotit în procesul pulverizării pentru a asigura o depunere mai uniformă. Morfologia probelor miez-înveliș este prezentată în figura 4.17.

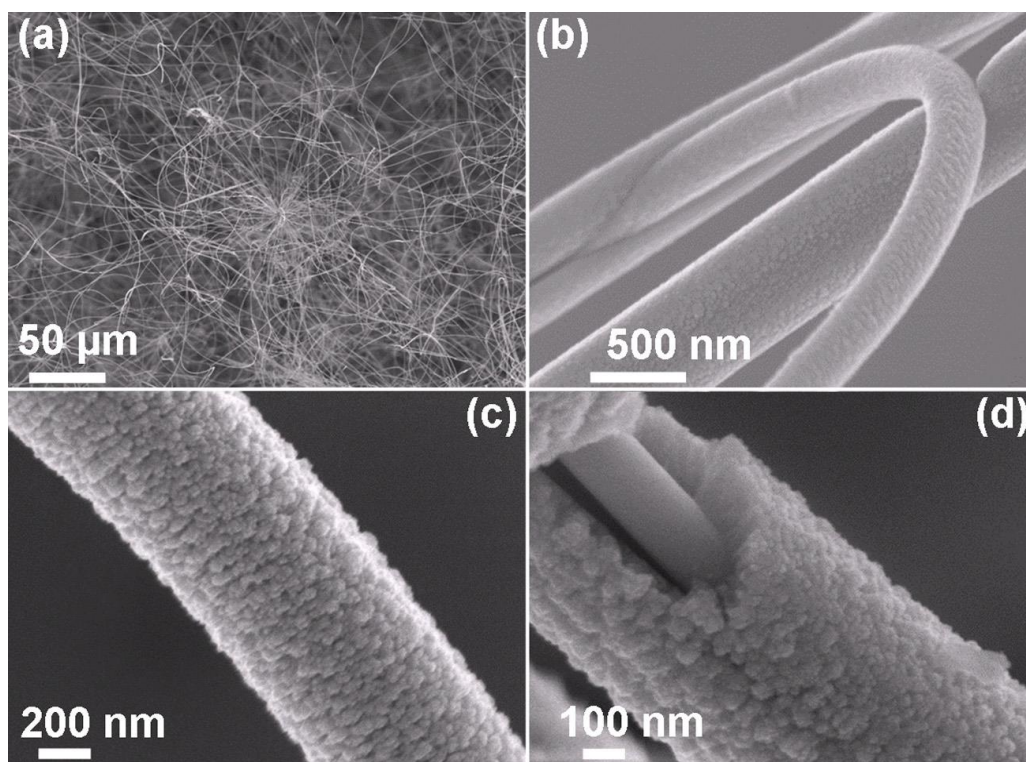


Fig. 4.17. Imagini SEM a nanostructurilor înveliș/miez din $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}:\text{O}_x/\text{SnO}_2$. (a) Imaginea generală a rețelei de nanofire; (b) Imaginea mărită a nanofirelor; (c) Imaginea SEM a unui nanofir individual acoperit cu un strat poros uniform; (d) Imaginea mărită a unei porțiuni de nanofir unde este ușor vizibilă structura miez-înveliș a materialului $\text{SnO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}:\text{O}_x$.

Morfologia și arhitectura spațială a nanofirelor inițiale și celor tratate termic a fost studiată cu microscopia electronică cu scanare. Imaginile prezentate în figura 4.17 demonstrează că micro- nanofirele crescute prin tehnologia transportului termic – FTP și pulverizarea în magnetron sunt interconectate într-o rețea spațială. Învelișul cu grosimea de aproximativ 300 nm, constă dintr-un strat poros de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}:\text{O}_x$, care este distribuit uniform în jurul nanofirelor de SnO_2 .

Cu scopul cristalinizării materialului, după depunerea în magnetron la temperaturi joase ($<100^\circ\text{C}$), probele au fost supuse tratamentului termic la temperatura de 700°C timp de 90 min. Este important de menționat că topologia stratului depus a suferit unele modificări în urma tratamentului termic (vezi figura 4.18).

În figura 4.18 (a) și (b) sunt prezentate imaginile SEM ale nanofirelor de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}:\text{O}_x/\text{SnO}_2$, cu grosimea învelișului de 100 nm, după tratamentul termic la 700°C timp de 90 min în aer. În imaginile (c) și (d) ale figurii 4.18 sunt vizibile nanocristalele formate în structura învelișului din $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}:\text{O}_x$ cu grosimea de 300 nm. Astfel, observăm că dimensiunile cristalitelor apărute în urma tratamentului termic sunt corelate cu grosimea stratului inițial, având cristalite mai mari în straturile mai groase (300 nm față de 100 nm).

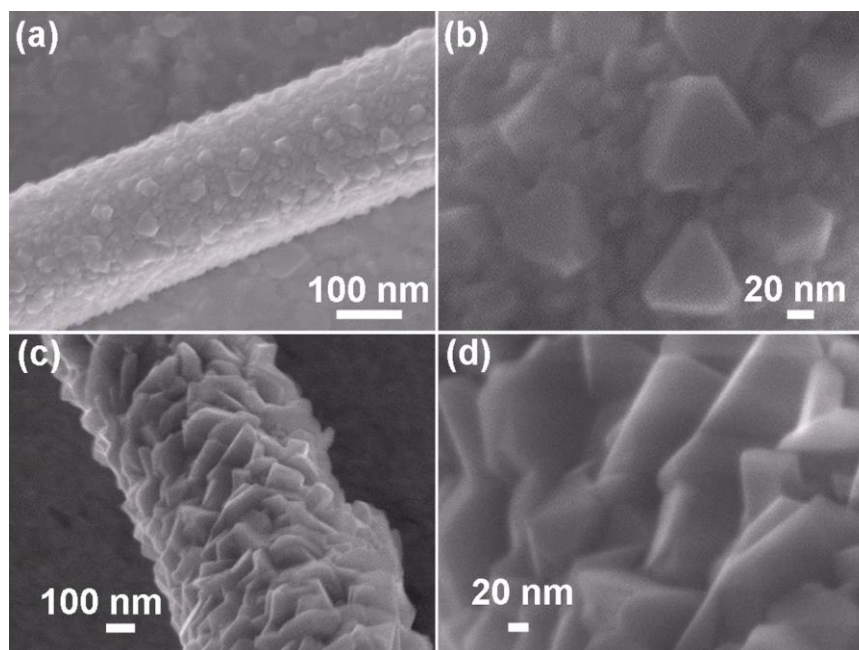


Fig. 4.18. Imagini SEM a nanostructurilor înveliș-miez din $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}:\text{O}_x/\text{SnO}_2$ după tratamentul termic la 700°C timp de 90 min. (a) Vederea de sus a unui nanofir cu grosimea învelișului de aproximativ 100 nm, după tratamentul termic; (b) Imaginea mărită a unei regiuni din (a) a învelișului nanofirului, unde poate fi evidențiată formarea nanocristalitelor; (c) Vederea sub unghi a unui nanofir cu grosimea învelișului de 300 nm, după tratamentul termic; (d) Imaginea mărită a unei regiuni a învelișului nanofirului prezentat în (c).

Cu scopul de a afla mai multe informații despre compoziția chimică și microstructurală a nanostructurilor miez-înveliș au fost utilizate măsurările TEM. Pentru acest studiu, câteva picături a suspensiei cu nanofire au fost picurate pe suportul pentru TEM, care constă dintr-o grilă din Cu acoperită cu o peliculă de C. Probele au fost uscate la temperatura camerei, ulterior fiind investigate cu ajutorul unui dispozitiv TEM Tecnai F30 STwin. În figura 4.19 sunt prezentate imaginile TEM ale materialului inițial. Structura miezului de SnO₂ și a învelișului de Ga₂O₃/GaN:O_x este evidențiată din imaginile analizei chimice. În baza analizei cantitative a prezenței elementelor s-a stabilit că GaN:O_x este în faza amorfă astfel, explicând și surplusul de oxigen detectat prin metoda EDX. Valoarea lui *x* în oxinitrura de galiu a fost calculată ca fiind 1,27 înaintea procesului de tratament termic în aer.

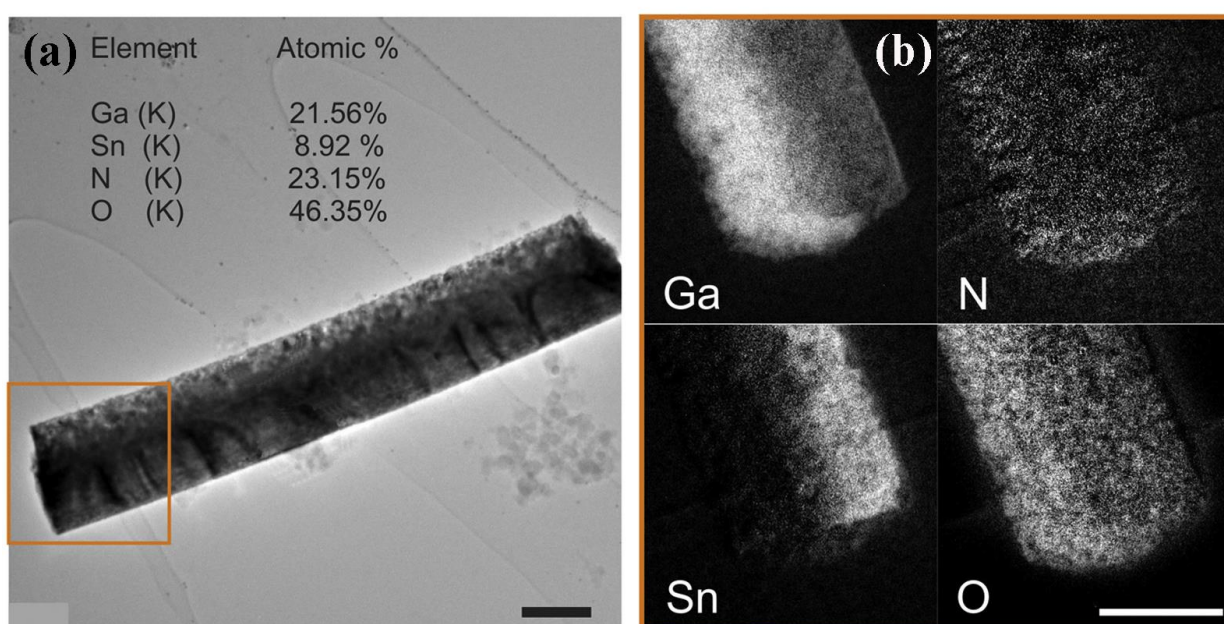


Fig. 4.19. (a) Imaginea TEM a unui nanofir din SnO₂(miez)/GaN:O_x(înveliș)/Ga₂O₃(înveliș) înainte de tratamentul termic; (b) Harta analizei chimice EFTEM corespunzătoare a întregului nanofir.

Grosimea învelișului de Ga₂O₃/GaN:O_x este mai mare într-una din părțile nanofirului cauzată de efectul de umbrire în procesul de pulverizare în vid (figura 4.19 (b)). Distribuția elementelor Ga, N și O în stratul învelișului este evidențiată cu ajutorul măsurărilor EFTEM și denotă prezența unei faze mixte dintre GaN:O_x și Ga₂O₃. Investigațiile TEM de rezoluție înaltă (HRTEM) au arătat prezența unei faze cristaline slab pronunțate în componența stratului Ga₂O₃/GaN:O_x, care este îmbunătățită în urma tratamentului termic.

Măsurările EDX în volumul nanofirului au demonstrat că nu există o separare clară între fazele Ga₂O₃ și GaN:O_x, așa cum Ga, N și O sunt distribuite uniform pe linia transversală a unui nanofir.

Nanofirele obținute au fost desprinse de pe substratul inițial cu ajutorul ultrasunetului și au fost transferate pe substrat de SiO_2/Si cu regiuni predefinite din Cr/Au pentru electrozi. Cu ajutorul sistemului FIB-SEM au fost depuse contacte rigide la marginile nanofirelor individuale fără utilizarea măștii, după cum este descris în [184,185]. Toate dispozitivele investigate în continuare conțin câte un singur nanofir cu lungimea de $\sim 10 \mu\text{m}$, iar grosimea firelor variază în dependență de grosimea stratului de înveliș (50 – 300 nm) și grosimea miezului (200 – 400 nm).

Pentru excitarea fotocurentului a fost utilizată radiația luminoasă de la lampa de Hg cu puterea de $5 \text{ mW}/\text{cm}^2$. Valoarea curentului prin probă a fost înregistrată cu ajutorul dispozitivului Keithley Source Meter 2400 conectat la computer prin interfața IEEE-488. Experimentele au fost efectuate atât la temperatura camerei cât și la temperaturi joase în sistemul criogenic de tip închis ARS-DE-202.

În figura 4.20 sunt prezentate caracteristicile fotosensibilității ale nanofirelor individuale înainte și după tratamentul termic. Sensibilitatea la lumina UV la temperaturi mai mici decât temperatura camerei a fost de asemenea investigată. Caracteristicile tranzitorii au fost înregistrate la $U=10 \text{ V}$, iar radiația UV a fost conectată periodic pentru 60 s cu ajutorul unui obturator mecanic. Din datele prezentate în figura 4.20 este evident că răspunsul dinamic al fotodetectorilor în baza nanofirelor cu structura înveliș/miez de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}:\text{O}_x/\text{SnO}_2$ este stabil în timp atât la temperatura camerei cât și la temperaturi joase. Timpul de răspuns și timpul de recuperare al nanosenzorului sunt de $\sim 0,1 \text{ s}$, ceea ce indică că astfel de nanomateriale reprezintă o soluție bună pentru dispozitivele ultra-rapide ce ar putea funcționa în condiții extreme.

În figura 4.20 și 4.21 sunt prezentate caracteristicile tranzitorii ale fotodetectorilor la tensiunea aplicată de 10 V și timpul de iradiere periodică de 60 s. Datele reprezentative sunt ridicate de la o heterostructură cu grosimea stratului de înveliș $\sim 100 \text{ nm}$, grosimea totală a firului de 300 nm și lungimea de $\sim 20 \mu\text{m}$. Din figura 4.20 (b) se poate de observat că raportul $I_{\text{UVON}}/I_{\text{OFF}}$ pentru structura miez-înveliș abia crescută descrește odată cu micșorarea temperaturii.

Caracteristicile fotoelectrice înregistrate la aplicarea potențialului electric de 10 V pe proba tratată termic la 700°C timp de 90 min în aer, sunt prezentate în figura 4.20 (c). Dispozitivul constă dintr-un singur microfir cu grosimea stratului învelișului de $\sim 200 \text{ nm}$, grosimea totală a firului fiind de $\sim 450 \text{ nm}$, iar lungimea de $\sim 20 \mu\text{m}$. Din figură se vede că dispozitivul funcționează stabil până la temperaturi $< 50 \text{ K}$, utilizând aceleași setări experimentale în procesul măsurărilor fotoelectrice. Raportul curenților $I_{\text{UVON}}/I_{\text{OFF}}$ se mărește la micșorarea temperaturii, observând și micșorarea timpului de răspuns al fotodetectorului.

Măsurările fotosensibilității unui singur nanofir de SnO_2 pur [183] au arătat un raport $I_{\text{UVON}}/I_{\text{OFF}} < 10$, inferior performanțelor înregistrate în baza heterostructurilor miez-înveliș. În

conformitate cu rezultatele prezentate, putem afirma că pentru a crește raportul I_{UVON}/I_{OFF} până la 10^4 și mai mult, este importantă utilizarea nanomaterialelor noi în fază mixtă. Din figura 4.20 (c) și figura 4.21 observăm importanța tratamentului termic la modificarea parametrilor de fotosensibilitate a nanomaterialului.

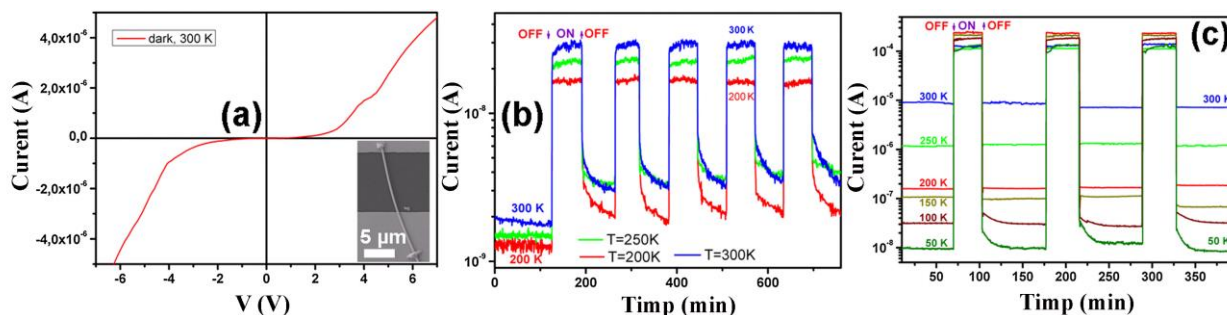


Fig. 4.20. (a) Caracteristica curent-tensiune măsurată la temperatura de 300 K a sensorului în baza unui singur nanofir de $Ga_2O_3/GaN:O_x/SnO_2$ tratat termic, conectat cu ajutorul FIB-ului pe un suport conform insertului; (b) Caracteristicile tranzitorii în intervalul de temperaturi 300 – 200 K, la iluminarea cu UV a sensorului în baza unui nanofir înaintea tratamentului termic; (c) - caracteristicile tranzitorii în diapazonul de temperaturi 300 – 50 K, la iluminarea cu UV a sensorului în baza unui nanofir tratat termic la $700^\circ C$ timp de 90 min în aer;

Creșterea performanțelor generale ale nanosensorului după tratamentul termic poate fi explicată utilizând modelele existente în baza SnO_2 [186,187]. Este pe larg vehiculat, că răspunsul la UV și timpul de restabilire a senzorilor în baza nanostructurilor oxizilor metalici este influențat de către adsorbția fizică sau/și chimică, și desorbția oxigenului de la suprafață [188]. Totodată, în cazul investigat, analizând măsurările în vid poate fi observată o schimbare în mecanismul de fotodetecție, de la controlul suprafeței la modularea volumului canalului conductiv în nanofirele miez-înveliș. Învelișul din $Ga_2O_3/GaN:O_x$ protejează suprafața nanofirelor de SnO_2 de la adsorbția/desorbția speciilor gazoase din aer, astfel și de la formarea regiunii sarcinilor spațiale. În acest caz, nanofirul de SnO_2 poate participa în întregime la procesele de fotodetecție. În cazul nanodetectorilor în baza SnO_2 pur, separarea sarcinilor din cauza existenței regiunii de sarcină spațială duce la recombinarea lentă a golurilor cu electronii liberi, iar timpul de viață al purtătorilor de sarcină este mărit considerabil.

În figura 4.21 sunt prezentate caracteristicile de fotodetecție în aer și în vid a unui nanofir inițial și unul tratat termic. Poate fi observat că, curentul de întuneric este mai mic în vid decât în aer, însă atunci când lumina UV este conectată valoarea fotocurentului în vid depășește valoarea fotocurentului în aer. Raportul I_{UVON}/I_{OFF} pentru dispozitiv, în aer și în vid este aproximativ 3 și 10 respectiv.

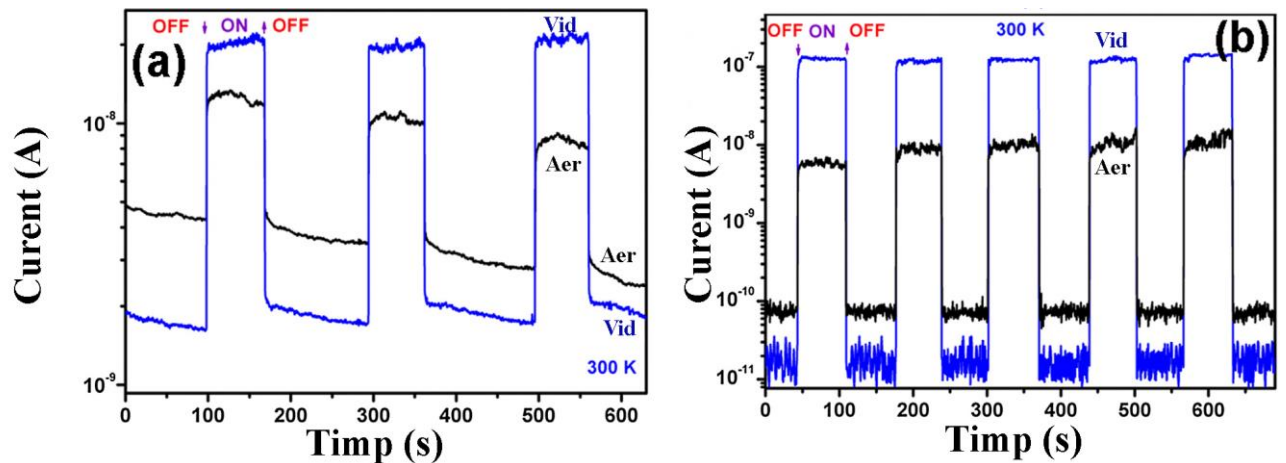


Fig. 4.21. Comutarea reversibilă a curentului electric la iluminarea timp de 60 s a nanosenzorilor de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}:\text{O}_x$ în aer (curba de culoare neagră) și în vid (curba de culoare albastră) pentru probele inițiale (a) și cele tratate termic la 700°C timp de 90 min în aer (b).

În conformitate cu graficele prezentate în figura 4.20 și 4.21 fotosensibilitatea în vid este mai mare decât în aer, proprietățile dispozitivelor fiind în continuare îmbunătățite prin tratamentul termic la heterostructurilor fotosensibile la UV [189].

4.4. Interacțiunea celulelor endoteliale cu nanoparticulele în baza materialelor semiconductoare

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. Există mai multe studii, unde este abordată posibilitatea de tratare a celulelor endoteliale cu nanoparticule funcționalizate prin acoperirea cu un strat de peptide, iar rezultatul final este mai degrabă ghidat de surfactantul nanoparticulelor decât de nanoparticule [190,191]. Se propune utilizarea materialelor inteligente pentru astfel de scopuri. Nitrura de galiu, datorită inerției sale chimice ar putea fi un candidat potrivit ținând cont mai ales că proprietățile piezoelectrice ale materialului ar deschide posibilitatea de a transmite un semnal electric la celule printr-o simplă activare a nanoparticulelor din exterior, folosind spre exemplu ultrasunetul (vezi paragraful 3.4).

Spre deosebire de alte materiale semiconductoare intens studiate în acest domeniu, cum ar fi nanotuburile de nitrură de bor (BN) [192], titanat de bariu (BaTiO_4) [193], sau hidroxiapatită [194], nanostructurile de GaN pe lângă biocompatibilitate posedă și proprietăți piezoelectrice mai pronunțate decât materialul la scară micrometrică [195,196]. 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 4.22.

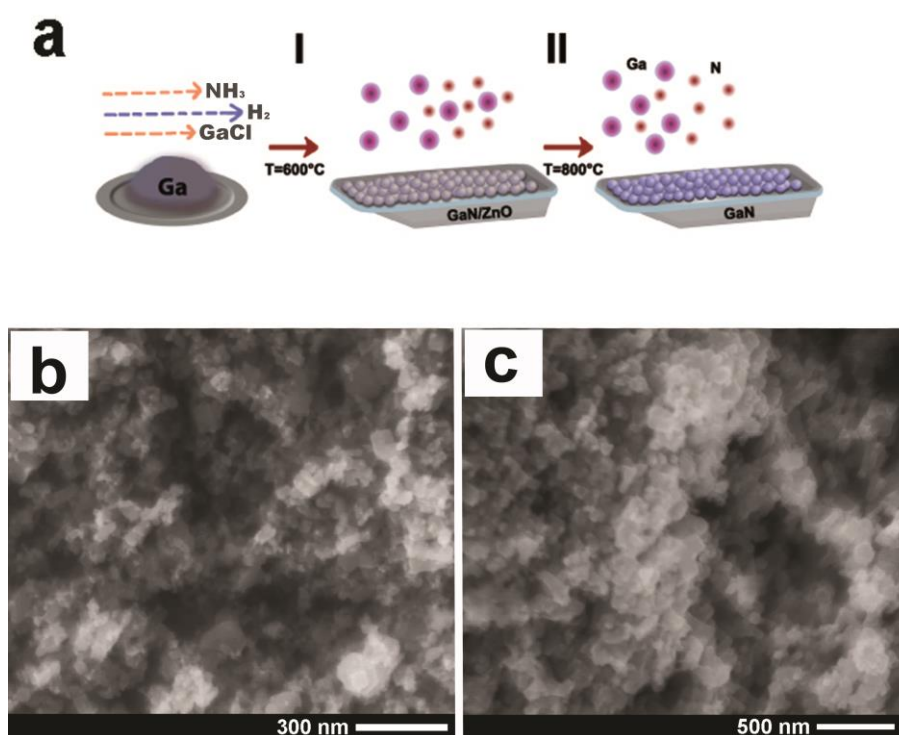


Fig. 4.22. Reprezentarea schematică a obținerii nanoparticulelor de GaN pe nanoparticule de sacrificiu de ZnO (a): I – procesul de nucleere a GaN la temperaturi joase și II – creșterea stratului de GaN la temperaturi ridicate cu descompunerea nucleului de ZnO; (b) și (c) reprezintă imagini SEM a nanoparticulelor din ZnO și GaN respectiv.

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 (NH₃) gaz, acidul clorhidric (HCl) gaz și hidrogenul (H₂) 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 NH₃ 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 structural și chimic 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. Figura 4.23 ilustrează imagini TEM ale nanoparticulelor de GaN după procesul de creștere.

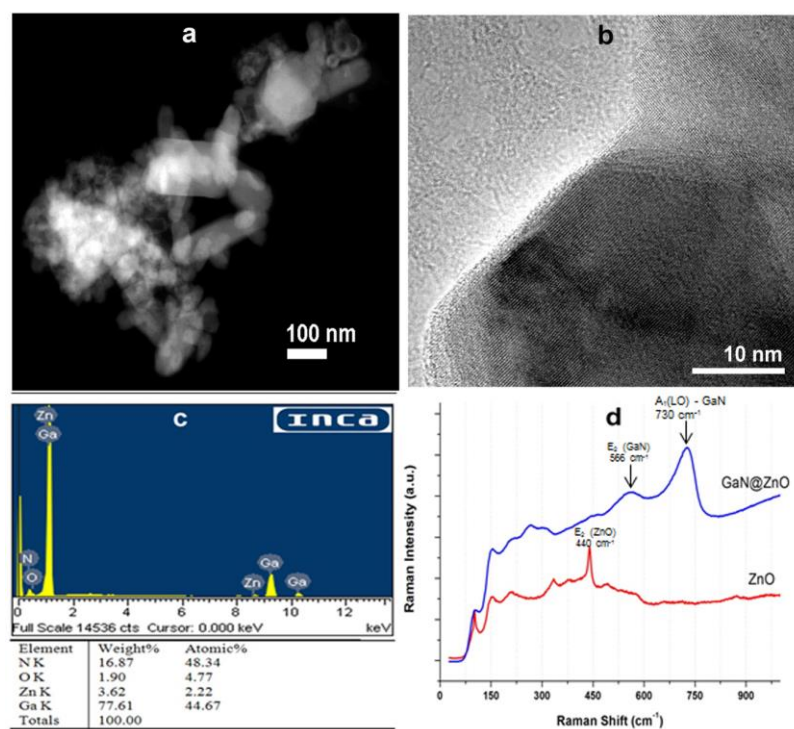


Fig. 4.23. Imaginea TEM (a) ale nanoparticulelor de GaN; (b) imaginea HRTEM a unei singure nanoparticule de GaN; (c) tabelul analizei chimice obținut la măsurările EDX; (d) măsurările Raman comparative ale nanoparticulelor de GaN obținute și ale nanoparticulelor de ZnO utilizate în calitate de strat de sacrificiu.

Analiza chimică a mediului de cultură în care au fost incubate celulele endoteliale cu nanoparticulele de GaN au arătat o concentrație foarte mică de Zn, ceea ce indică stabilitatea înaltă a compusului rezultat. Astfel, eliberarea zincului din compusul rezultat este exclusă. În

figura 4.24 este prezentată analiza mediului de cultură în care au fost incubate timp de 24 ore nanoparticulele de ZnO și cele de GaN crescut pe ZnO. În calitate de control negativ a fost utilizat mediul de cultură, iar în calitate de control pozitiv am utilizat o concentrație similară de clorură de zinc (ZnCl_2). S-a observat că concentrația ionilor de Zn^{2+} detectată în proba de mediu unde au fost incubate nanoparticulele de ZnO este aproape egală cu cea detectată în proba de control pozitiv. Analizând aceste rezultate putem afirma că nanoparticulele utilizate de ZnO sunt instabile chimic și se descompun în mediul de cultură folosit pentru cultivarea celulelor endoteliale. De asemenea a fost cercetată concentrația ionilor de zinc în mediul de cultură unde au fost incubate diferite concentrații ale nanoparticulelor de GaN. S-a stabilit, că concentrația ionilor de zinc identificată în mediul de cultură după 24 ore de incubare a nanoparticulelor de GaN este comparativă cu eroarea dispozitivului de măsură și poate fi neglijată. Aceste rezultate corelează cu măsurările EDX și confirmă cantitatea foarte redusă de ZnO în componența nanoparticulelor de GaN crescute pe substrat de sacrificiu.

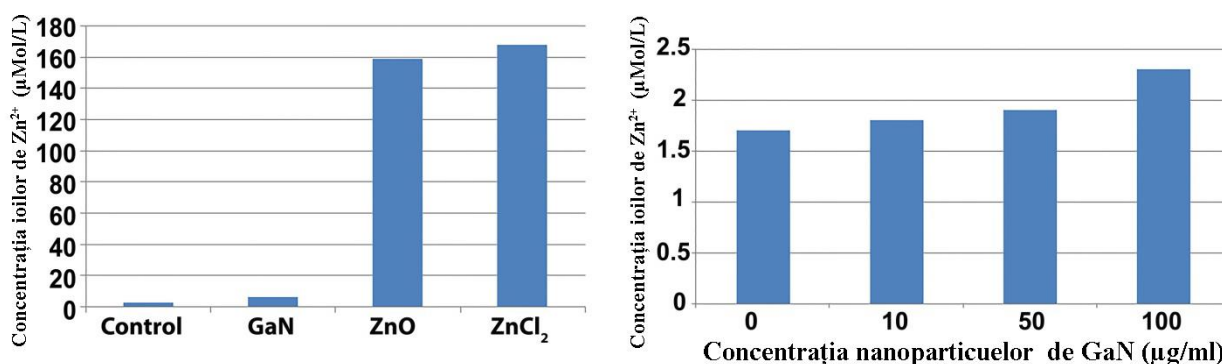


Fig. 4.24. (a) Concentrația ionilor de zinc în mediul de cultură după 24 ore de incubare cu aceeași concentrație de nanoparticule de GaN și ZnO. (b) Concentrația ionilor de Zn^{2+} la incubarea diferitor concentrații de nanoparticule de GaN.

Nanomaterialul rezultat (GaN) a fost utilizat în cultură cu celulele endoteliale de origine porcine. Celulele endoteliale porcine au fost izolate prin răzuirea lor de pe aortă în condiții sterile după cum este descris în [197]. Celulele au fost cultivate în mediu de cultură celulară EGM-2 (Lonza) și incubate într-un incubator standard la 37°C și 5% CO_2 . Toate experimentele au fost efectuate cu celule cu vârsta cuprinsă între pasajarea a 5-a și a 9-a. Înainte de efectuarea experimentelor celulele au fost marcate fluorescent prin transducție lentivirală [198], astfel încât emisia fluoroforă să fie în domeniul spectral verde.

Au fost testate două abordări diferite ale interacțiunii celulelor vii cu nanoparticulele semiconductoare. În prima abordare nanoparticulele de GaN suspendate în mediu de cultură celulară EGMTM-2 au fost incubate cu celulele endoteliale (25000 celule/godeu în 1 ml de mediu) în cutii de creștere celulară cu 24 de godeuri. Celulele endoteliale porcine au fost

incubate timp de trei zile cu diferite concentrații de nanoparticule de GaN (10 $\mu\text{g/ml}$, 50 $\mu\text{g/ml}$ și 100 $\mu\text{g/ml}$). Aceleași concentrații de nanoparticule de ZnO inițial, de aceeași dimensiuni ca și nanoparticulele de GaN, servesc drept control pozitiv, iar celulele incubate în mediu fără nanoparticule - control negativ.

Ca prim pas, a fost cercetat efectul concentrației nanoparticulelor de GaN asupra proceselor de creștere a celulelor endoteliale de proveniență porcină (figura 4.25). 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 ne semnificativă a numărului de celule viabile în godeurile expuse la nanoparticule de GaN cu concentrația de 10, 50 sau 100 $\mu\text{g/ml}$.

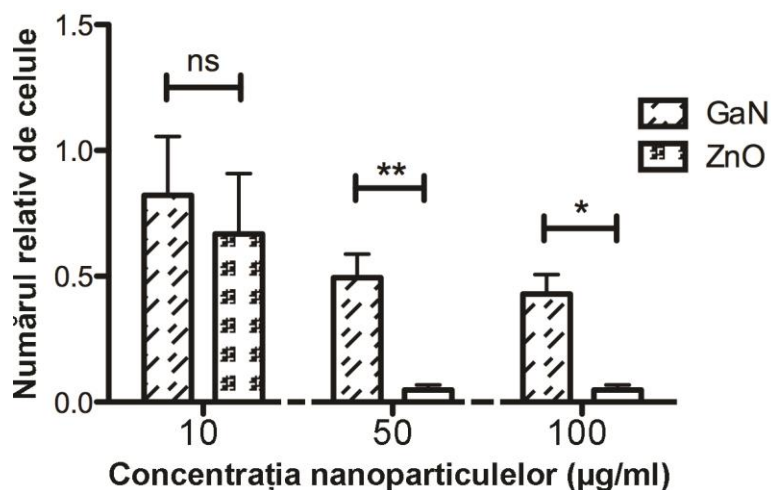


Fig. 4.25. Numărul relativ de celule endoteliale după 3 zile de incubare cu nanoparticule de GaN și ZnO cu concentrația de 10 $\mu\text{g/ml}$, 50 $\mu\text{g/ml}$ sau 100 $\mu\text{g/ml}$. Datele sunt exprimate ca valoare medie \pm deviația standard de la 3 experimente independente a câte 3 replici fiecare, ns: ne semnificativ, * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$.

Asimilarea nanoparticulelor de către celule a fost vizualizată utilizând microscopia cu fluorescență și microscopia electronică (vezi figura 4.26). Asimilarea nanoparticulelor de către celule corelează cu creșterea concentrației nanoparticulelor în mediu de cultură, totodată la concentrații mai mari este observată conservarea morfologiei celulelor.

Morfologia celulelor endoteliale cultivate în prezența nanoparticulelor de GaN a fost studiată cu ajutorul microscopului electronic cu scanare (SEM) Philips-505. Înainte de analiză, celulele au fost fixate, deshidratate, uscate, apoi a fost pulverizat un strat metalic subțire pe partea de sus a lor pentru a evita efectele de acumulare a sarcinilor în timpul scanării. În detaliu, procesele de fixare au fost efectuate la 4°C în soluție de glutaraldehidă 2,5% timp de 12 ore după

ce probele au fost ținute în soluție tampon 0,2 M cacodilat de sodiu timp de 24 ore. Procesul de deshidratare a fost realizat prin creșterea gradată (în cinci trepte) a concentrației de acetonă de la 30 la 100%, fiecare ciclu având durată de 10 min. Pentru a aduce proba din faza lichidă în faza gazoasă fără o trecere de fază abruptă, probele au fost aduse la condițiile de "punct supercritic". Presiunea și temperatura au fost ridicate deasupra "punctului critic", caz în care distincția între gaz și lichid încetează să mai existe. La scăderea presiunii, cu menținerea temperaturii în continuare peste nivelul critic, lichidul se transformă în gaz fără a trece o interfață. Procesul a fost realizat în instalația de tip BAL-TEC 030 CPD, unde 100% acetonă a fost treptat înlocuit cu CO₂ lichid la temperatura de 10°C, după care la temperatura de 40°C și presiunea 70 bar, CO₂ lichid a fost lansat la o viteză controlată. Înainte de investigațiile SEM ~10 nm de Au au fost pulverizate pe suprafața probelor cu ajutorul unui sistem de pulverizare la presiuni joase (Polaron SEM Coating System).

Toate nanoparticulele libere și grupurile de nanoparticule au fost atrase de celule și păstrate aglomerate chiar și în timpul diviziunii (figura 4.26). Experimentul în timp arată cum celulele incubate cu nanoparticule de ZnO devin sferice și sunt desprinse de pe suprafață după câteva ore după ce s-au adăugat nanoparticulele, pe când celulele incubate cu nanoparticule de GaN își continuă activitatea prin asimilarea nanoparticulelor din zonele adiacente.

După incubarea celulelor endoteliale cu nanoparticule de GaN am observat că grupul de control negativ, celulele incubate care nu au fost în contact cu nanoparticule, denotă mobilitate sporită și un grad de proliferare mai mare comparativ cu celulele ce au fost în contact cu nanoparticulele de GaN. O ipoteză ar fi că celulele ar putea fi afectate de către încărcătura mecanică a nanoparticulelor asimilate, astfel procesul de migrație este încetinit, iar rata de proliferare este micșorată odată cu mărirea cantității de nanoparticule încorporate [199]. Cu adăugarea nanoparticulelor, după ce confluența stratului a ajuns la 50%, se poate observa ușor cum aceeași cantitate de nanoparticule de ZnO distruge celulele într-o perioadă relativ scurtă de timp, pe când aceeași cantitate de nanoparticule de GaN este asimilată de către celule, care își continuă procesul de proliferare. Se consideră că toxicitatea nanoparticulelor de ZnO este datorată instabilității chimice a materialului și creșterii concentrației ionilor de Zn²⁺ în mediul de cultură celulară [200].

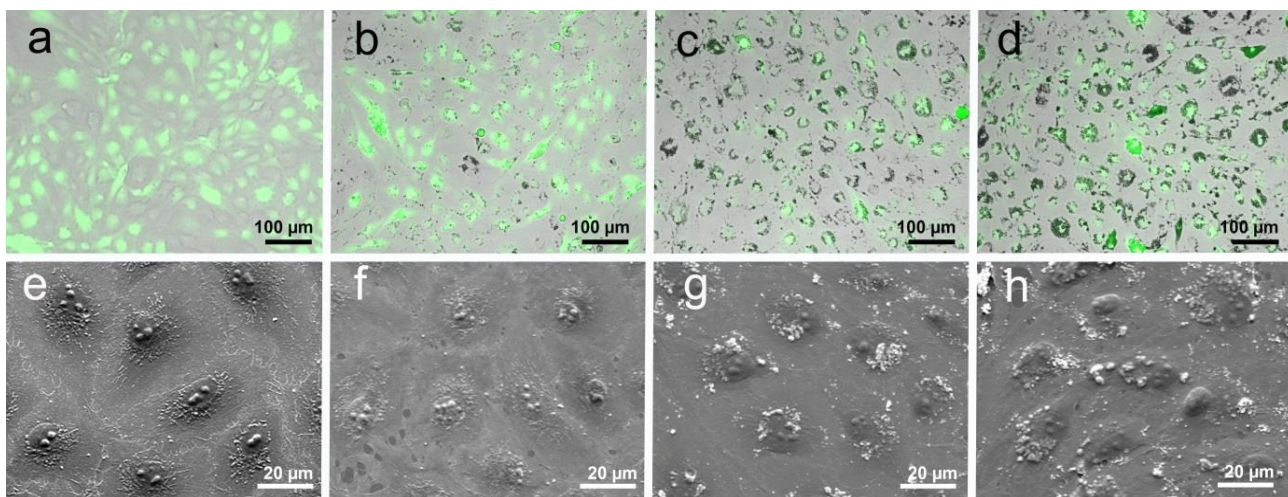


Fig. 4.26. Imaginile optice (a) – (d) și cele preluate cu ajutorul microscopului electronic (e) – (h) ale celulelor endoteliale cultivate cu diferite concentrații de nanoparticule de GaN; (a) și (e) control negativ; (b) și (f) 10 $\mu\text{g/ml}$ GaN NPs; (c) și (g) 50 $\mu\text{g/ml}$ nanoparticule de GaN; (d) și (h) 100 $\mu\text{g/ml}$ de nanoparticule de GaN

A doua abordare constă în cultivarea celulelor endoteliale (25000 celule/godeu în 1 ml de mediu) pe suprafața funcționalizată cu nanoparticule de GaN. Spre deosebire de prima abordare, nanoparticulele au fost fixate pe partea de sus a suprafeței substratului (sticlă) în concentrația de 0,5 $\mu\text{g/cm}^2$, 5 $\mu\text{g/cm}^2$, 50 $\mu\text{g/cm}^2$ și 250 $\mu\text{g/cm}^2$. Această abordare a interacțiunii nanoparticulelor semiconductoare cu celulele vii constă în aderența și proliferarea celulelor endoteliale porcine pe suprafețe funcționalizate cu nanoparticule de GaN. Astfel, plachete de sticlă au fost acoperite cu un strat de silicon biocompatibil, Rema®Sil, dar pe care celulele nu aderă, fiind folosit în calitate de control pozitiv, iar nanoparticulele de GaN au fost fixate în densități diferite pe stratul de silicon. Procesul de fixare a nanoparticulelor de GaN include câteva etape. Inițial, cele două componente ale siliconului s-au amestecat într-un raport de 1:1, amestecul a fost răspândit în mod egal pe suprafața de sticlă prin centrifugare la 300g. Imediat după acoperire, nanoparticule suspendate în apă deionizată s-au adăugat pe partea de sus a sticlei acoperite cu silicon. Apa a fost evaporată timp de 24 ore la 60°C, apoi probele au fost sterilizate la 180°C timp de 4 ore. Înainte de implantarea celulelor, probele au fost spălate cu apă deionizată pentru a îndepărta nanoparticulele neatașate. Figura 4.27 prezintă schematic conceptul procesului de funcționalizare a suprafeței de sticlă cu nanoparticule de GaN.

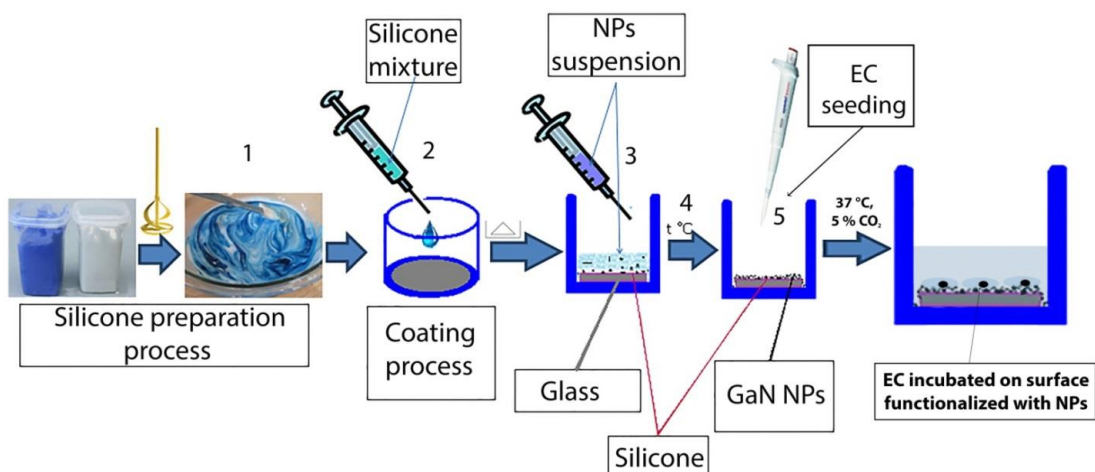


Fig. 4.27. Schematica procesului de funcționare a suprafețelor cu nanoparticule semiconductoare.

Densitatea nanoparticulelor de GaN pe partea exterioară a stratului continuu de silicon variază de la 0,5 până la 250 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Un număr de celule endoteliale de 12500 celule/ cm^2 , pasajarea a 7-a, au fost incubate pe suprafața sticlei acoperite cu silicon biocompatibil și funcționată cu nanoparticule. Plachetele de sticlă cu diametrul 12 mm au fost plasate în cutii cu 24 de godeuri și incubate în incubator timp de trei zile în mediu de cultură EGM-2. Celulele incubate pe sticle curate au fost utilizate ca control negativ, în timp ce drept control pozitiv am folosit sticlute acoperite cu Rema®Sil.

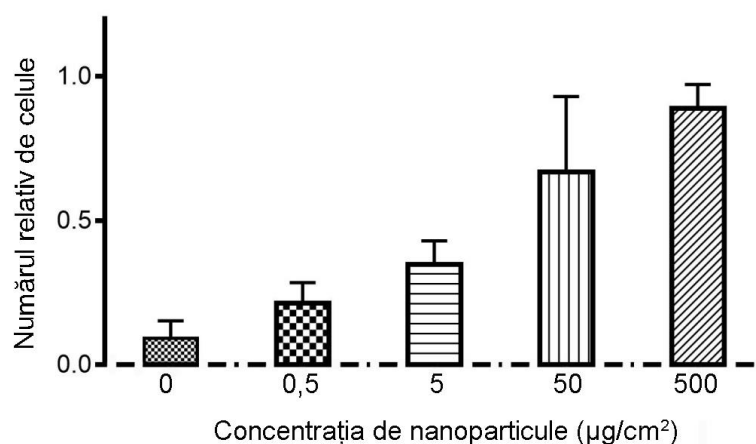


Fig. 4.28. Numărul de celule endoteliale aderente după 3 zile de incubare pe suprafețe funcționale cu nanoparticule de GaN în comparație cu numărul de celule cultivate în grupul de control, ce reprezintă cutii Petri tradiționale netratate cu nanoparticule de GaN sau RemaSil.

În procesul de incubare, au fost captate imagini optice la fiecare 15 min în decursul a 24 de ore de pe aceeași locație. S-a identificat aderența bună a celulelor pe suprafețele cu densitate mare de nanoparticule. Migrarea activă a celulelor a fost observată pe probele cu o densitate scăzută a nanoparticulelor și foarte puține celule aderente au fost depistate pe suprafețele

acoperite doar cu silicon. În figura 4.28 se prezintă numărul de celule după trei zile de incubare pe suprafețe funcționalizate cu nanoparticule de GaN raportat la numărul de celule cultivate pe sticlă curată (control negativ). Datele sunt exprimate ca valoarea medie \pm deviația standardă a 3 experimente independente a câte 2 replici fiecare. Imaginile optice ale celulelor endoteliale porcine crescute timp de trei zile pe suprafețe funcționalizate cu nanoparticule de GaN sunt prezentate în figura 4.29.

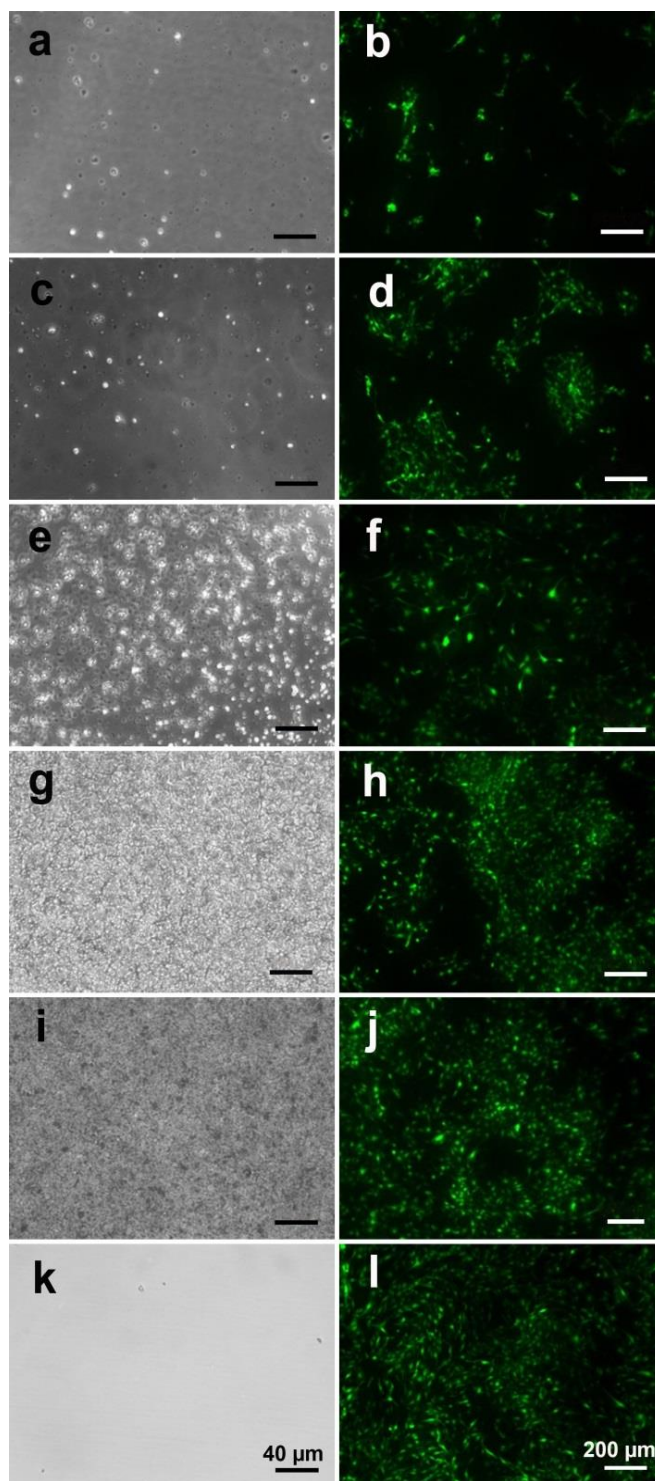


Fig. 4.29. Celulele endoteliale porcine cultivate pe suprafețe de sticlă acoperite cu silicon

biocompatibil și funcționalizate cu nanoparticule de GaN. Imaginile (a,c,e,g,i) reprezintă plachetele de sticlă acoperite cu silicon Rema®Sil și tratate cu 0, 0,5, 5, 50 și 250 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de nanoparticule de GaN respectiv. (b,d,f,h și j) imagini fluorescente ale celulelor endoteliale cultivate pe suprafețele funcționalizate cu 0, 0,5, 5, 50, și 250 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de nanoparticule de GaN. Imaginile k și l reprezintă grupul de control negativ (plachete de sticlă neacoperite cu silicon sau nanoparticule).

După ce grupul de control negativ (celule cultivate pe suprafețe de sticlă curată) a atins 100% din confluență, experimentul a fost stopat, iar celulele au fost numărate. Pentru o analiză statistică a fost necesar să se stabilească o metodă de cuantificare a celulelor după rularea experimentului. Inițial, celulele au fost fixate în 4% paraformaldehidă timp de 10 min, apoi se marchează cu DAPI (1:7500 diluat în PBS) timp de încă 10 min. Trei imagini aleatorii au fost luate de la fiecare probă cu o cameră de înaltă rezoluție instalată pe microscopul optic (Zeiss). Numărul total de celule a fost calculat utilizând software-ul DotCount v1.2 [201].

Creșterea celulelor pe suprafețele funcționalizate cu nanoparticule, contribuie la evitarea procesului de asimilare a nanoparticulelor de către celule. Funcționalizarea suprafețelor este importantă pentru a preveni formarea agregatelor de celule și microorganisme (biopeliculă) pe suprafața implantelor sau a protezelor și ar putea îmbunătăți procesele de endotelializare pentru alte aplicații. Recent, a fost demonstrat că nanoparticulele de GaN contribuie la inhibarea formării biopeliculelor, având cel mai mare efect asupra speciilor de bacterii Gram-negative [202]. Celulele cultivate pe suprafețe funcționalizate cu nanoparticule de GaN au demonstrat un comportament diferit față de celulele incubate cu nanoparticule de GaN libere în mediul de cultură. Celulele endoteliale aderă cu ușurință la stratul de nanoparticule fixat de suprafața siliconului biocompatibil și nu par a fi influențate de concentrația ridicată a nanoparticulelor. Pe suprafața siliconului curat a fost observată o aderență minimală a celulelor endoteliale după trei zile de incubare, în timp ce odată cu creșterea densității de nanoparticule de GaN pe suprafață și numărul de celule aderente crește corespunzător, fără a observa careva semne de toxicitate (vezi figura 4.28 și 4.29). Un comportament diferit a fost observat la incubarea celulelor endoteliale cu nanoparticule libere în mediu de cultură, unde numărul total de celule după trei zile de incubare tinde să descrească la creșterea concentrației nanoparticulelor în mediu. Mecanismele descreșterii numărului de celule la mărirea concentrației nanoparticulelor libere în mediul de cultură încă nu a fost pe deplin înțeles. Se consideră că raportul mare al suprafeței nanoparticulelor față de volumul lor influențează celulele să genereze specii reactive de oxigen,

care au un rol în moartea celulelor la concentrații ridicate ale nanoparticulelor chiar dacă materialul în sine este biocompatibil și chimic stabil [203,204].

Astfel, topografia suprafeței pe care celulele endoteliale sunt cultivate pare să fie mai puțin importantă decât chimia suprafeței. În experimentele adiționale efectuate am observat că celulele endoteliale proliferază bine atât pe suprafața inițială a plăchetei de GaN cât și pe GaN nanostructurat prin decaparea PEC. Fixarea nanoparticulelor de GaN pe suprafața siliconului permite adeziunea celulelor la suprafața funcționalizată, iar în situația când nanoparticulele sunt libere în soluție, celulele le asimilează, iar odată cu asimilarea nanoparticulelor, în procesele de endocitoză, se pierde din resursele energetice ale celulelor, micșorându-se astfel rata de proliferare a acestora [205].

4.5. Ghidarea celulelor vii cu ajutorul nanostructurilor de GaN/ZnFe₂O₄ cu proprietăți magnetice și piezoelectrice

În acest paragraf vor fi prezentate rezultatele cu privire la posibilitățile de ghidare a celulelor endoteliale marcate cu nanoparticule în baza materialelor semiconductoare. Pentru aceasta am utilizat procesul de creștere a unui strat foarte subțire de GaN peste nanoparticulele de ZnFe₂O₄ cu proprietăți paramagnetice. Procesul este similar celui de creștere a GaN pe ZnO, prezentat în paragraful 4.4 și ilustrat în figura 4.22. După obținere nanoparticulele au fost incubate cu celule endoteliale de proveniență porcină, obținute prin razierea de pe aortă. Cutiile cu celule marcate cu nanoparticule au fost plasate în câmp magnetic continuu și incubate timp de 24 ore, după care au fost investigate la microscopul optic cu fluorescență. În figura 4.30 sunt prezentate imaginile optice ale celulelor endoteliale după 3 zile de incubare în mediu de cultură EGM-2 suplimentat cu 100 μg/ml de nanoparticule de ZnFe₂O₄ (a) și GaN/ZnFe₂O₄ (b).

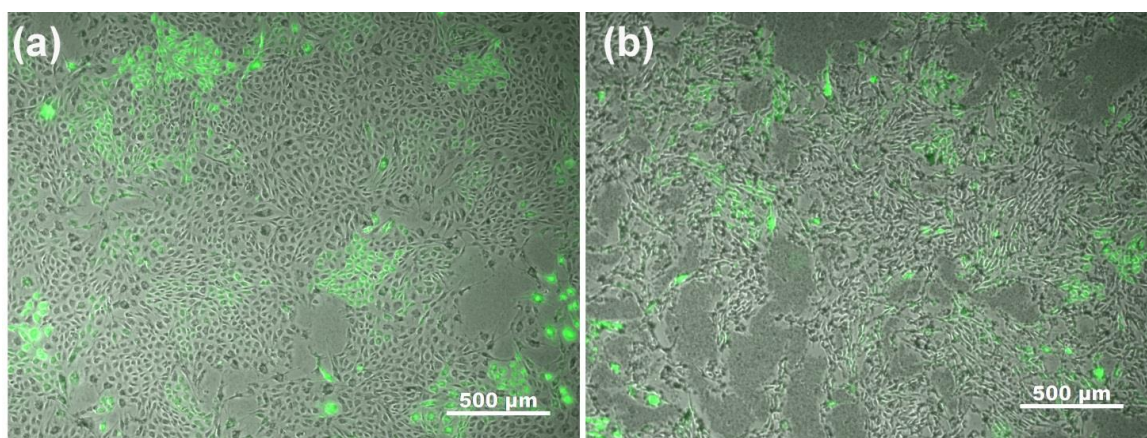


Fig. 4.30. Imaginea optică a celulelor endoteliale incubate timp de 3 zile în mediu de cultură suplinit cu nanoparticule de ZnFe₂O₄ (a) și GaN/ZnFe₂O₄ (b).

Analizând imaginile din figura 4.30 observăm că celulele endoteliale porcine sunt afectate mai puternic de aceeași concentrație a nanoparticulelor de GaN/ZnFe₂O₄ decât cele incubate cu nanoparticulele de ZnFe₂O₄ inițiale. Morfologia celulelor este afectată, însă ele continuă să prolifereze, ceea ce face posibilă utilizarea acestui material pentru ghidarea celulelor cu ajutorul câmpului magnetic.

În figura 4.31 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 4.31 (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 4.31 (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.

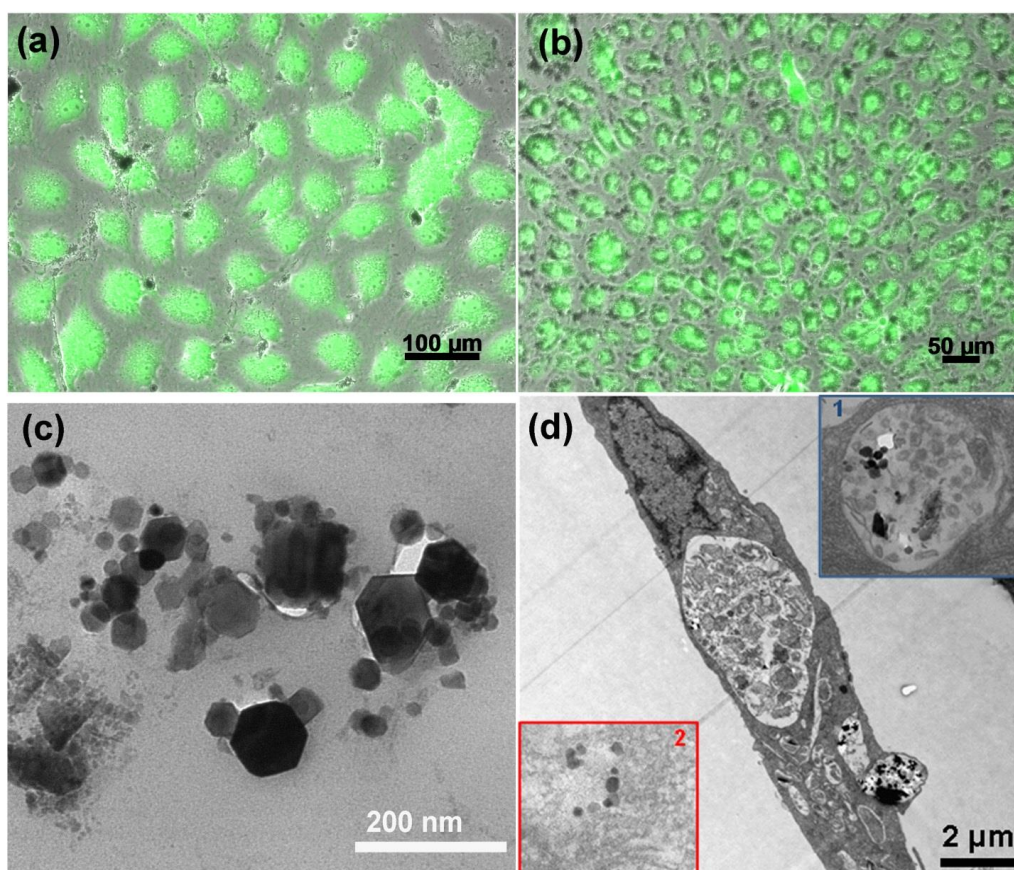


Fig. 4.31. (a) Imaginea optică a celulelor endoteliale după 3 zile de incubare în grupul de control și (b) în grupul cu nanoparticule în bază de GaN și ZnFe₂O₄; (c) Imaginea TEM a nanoparticulelor și (d) reprezintă imaginea TEM a secțiunii transversale a unei celulele endoteliale după incubarea cu nanoparticule timp de 24 de ore.

Asimilarea nanoparticulelor de către celulele endoteliale a fost observată și investigată în dinamică. Pentru aceasta celulele endoteliale au fost cultivate timp de 2 zile în mediul de cultură fără nanoparticule, iar când stratul de celule de pe suprafața vasului de cultură a atins 50% din confluență, mediul de cultură a fost înlocuit cu mediu proaspăt suplimentat cu nanoparticule în baza materialelor semiconductoare (ZnO, GaN și ZnFe₂O₄). Imediat după ce mediul nou a fost adăugat, au fost captate imagini optice ale celulelor la fiecare 15 min. Din investigațiile efectuate s-a stabilit că nanoparticulele libere din mediul de cultură au fost absorbite de către celulele endoteliale la scurt timp după precipitarea acestora. Astfel, în decurs de 2 – 4 ore de la schimbul de medii, toate nanoparticulele sunt asimilate de către celulele endoteliale.

În figura 4.31 (d) este prezentată imaginea TEM de la o celulă endotelială incubată timp de 24 ore în mediu cu nanoparticule de GaN/ZnFe₂O₄. Pentru efectuarea măsurărilor TEM ale celulelor cultivate în mediu cu nanoparticule a fost realizat următorul protocol:

1. Celulele endoteliale se cultivă în cutii cu suprafața de 75 cm² în decursul unui interval de timp până când stratul de celule are confluența de ~50%;
2. Se înlocuiește mediul de cultură cu mediu suplinit cu nanoparticule și se incubează timp de 24 ore în incubator la 5% CO₂ și 37°C;
3. Se înlocuiește mediul de cultură cu soluție de 2% de aldehydă glutarică timp de 2 ore la temperatura de 4°C pentru fixarea celulelor, apoi se clătește de trei ori cu soluție de cacodilat de sodiu pH=7,2;
4. Soluția de cacodilat este înlocuită cu ferocianură de potasiu de 2,5% și tetraoxid de ostmiu 1% pentru 1 oră la temperatura camerei;
5. Spălarea și dehidratarea în acetonă la mărirea concentrației de la 30 la 100% în 5 trepte câte zece minute fiecare;
6. Incubarea peste noapte în soluție de acetonă și rășină epoxidică 50:50;
7. Incubarea timp de 4-5 ore în rășină epoxidică de 100%;
8. Uscarea timp de 2 zile la temperatura de 60°C;
9. Tăierea feliilor subțiri de ~50 nm grosime și fixarea lor pe suporturile pentru TEM, care constau din plasă de Cu acoperită cu o peliculă ultrasubțire de carbon.

Analizând figura 4.31 (d) observăm că nanoparticulele sunt asimilate în interiorul celulei prin încapsularea lor în vezicule. În imaginea inserată 1 din figura 4.31 (d) este prezentată o veziculă tipică în care sunt prezente nanoparticulele de GaN/ZnFe₂O₄ și distribuția acestora. Totodată, au fost identificate și nanoparticule libere în citoplasmă (imaginea inserată 2 din figura 4.31 (d)), însă cu mult mai puține în comparație cu nanoparticulele încapsulate în vezicule.

Careva semne de penetrare a nanoparticulelor în nucleul celulelor endoteliale nu au fost observate.

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 4.32).

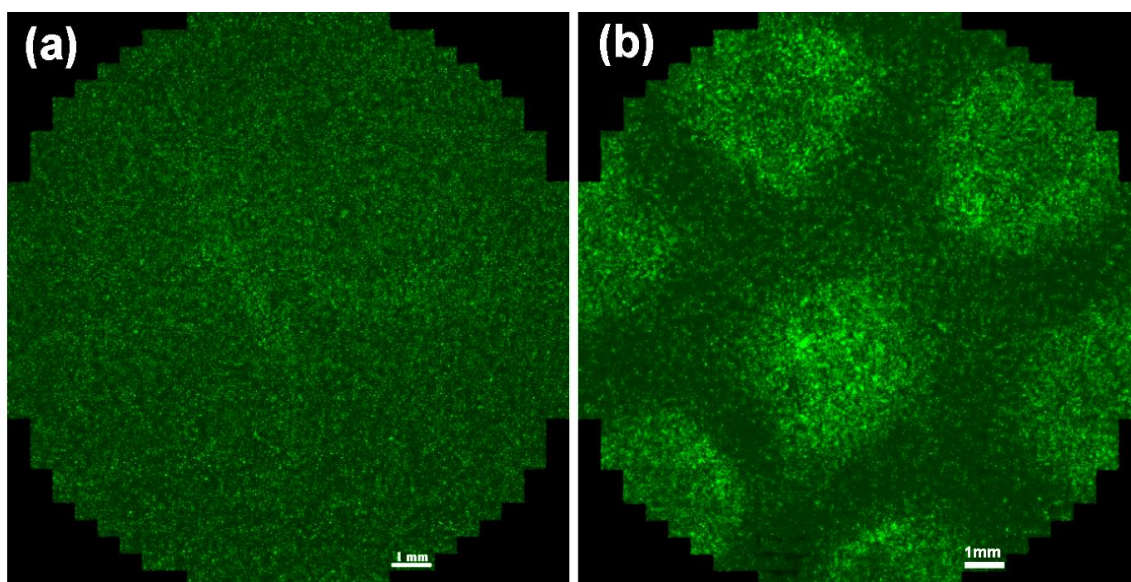


Fig. 4.32. (a) Imaginea celulelor endoteliale marcate cu nanoparticule magnetice în baza GaN și $ZnFe_2O_4$ și incubate în lipsa câmpului magnetic; (b) - distribuția celulelor endoteliale marcate cu nanoparticule magnetice și incubate în gradient al câmpului magnetic.

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 4.32 este prezentată influența câmpului magnetic continuu asupra celulelor endoteliale marcate cu nanoparticule de GaN/ $ZnFe_2O_4$. 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/ $ZnFe_2O_4$, 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 TripLE™ și resuspendarea acestora în mediul de cultură.

După pasajarea celulelor marcate cu nanoparticule de GaN/ $ZnFe_2O_4$, cutiile cu celule sunt plasate pe o rețea de magneți permanenți ce creează un gradient continuu al câmpului magnetic. În decursul a câtorva ore după pasajare, a fost observat că celulele se aranjează pe suprafața cutiei de creștere în conformitate cu distribuția câmpului magnetic.

Cu scopul determinării dacă celulele aderente la substrat pot fi influențate cu ajutorul câmpului magnetic pentru a fi mișcate și ghidate spre direcția dorită a fost efectuat următorul experiment: după pasajarea celulelor endoteliale marcate cu nanoparticule cu proprietăți paramagnetice și incubarea lor timp de 24 ore în câmp magnetic continuu, a fost modificată poziția magneților permanenți cu scopul de a transfera celulele în timpul proceselor de diviziune sau chiar de a le detașa de pe suprafața vasului. În figura 4.33 sunt prezentate imaginile optice ce confirmă imposibilitatea ghidării celulelor aderente la substrat cu aceeași intensitate a câmpului magnetic ca și în cazul celulelor libere în mediul de cultură. Observăm că odată aranjate pe suprafața cutiei de cultură, celulele nu mai pot fi mișcate cu ajutorul câmpului magnetic de aceeași intensitate ca și în cazul celulelor libere din mediul de cultură. Astfel, intensitatea câmpului magnetic necesară pentru a ghida o celulă ce plutește în lichid este cu mult mai mică decât intensitatea câmpului magnetic necesară pentru a deplasa o celulă care a aderat la substrat.

În rezultat, putem afirma că este posibilă ghidarea celulelor endoteliale marcate cu nanoparticule cu proprietăți paramagnetice. Aceste rezultate indică posibilitatea utilizării unei astfel de metode la ghidarea celulelor marcate prin fluidele organismului, cum ar fi sângele și direcționarea lor spre regiunile afectate ale organismului cu scopul efectuării tratamentului pe cale biologică în detrimentul celei chimice.

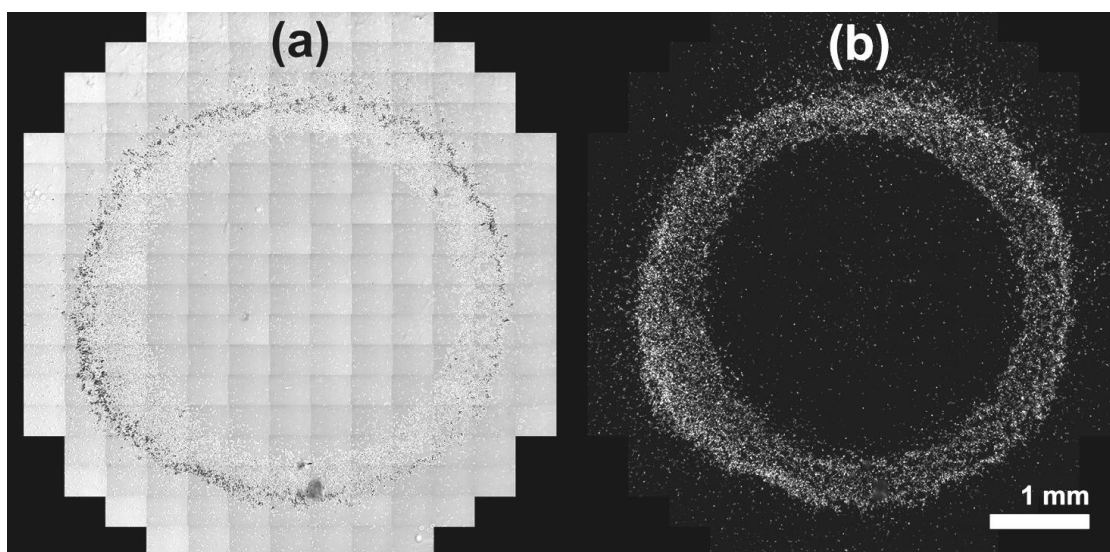


Fig. 4.33. Imagini optice ale celulelor endoteliale după 24 ore de incubare în câmp magnetic.

(a) Microscopia optică cu contrast de fază; (b) Microscopia cu fluorescență.

Rezultatele sunt promițătoare pentru aplicațiile privind marcarea celulelor cu nanoparticule și manipularea ulterioară a funcționalității acestora sau ghidarea celulelor în organism [206]. 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 [207,208]. 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.

4.6. Concluzii la capitolul 4

În acest capitol au fost prezentate rezultatele principale privind sinteza și aplicarea nanoarhitecturilor tridimensionale în baza GaN.

1. 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. 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.
2. 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. S-a demonstrat stabilitatea micro- și nanostructurilor de GaN fixate pe pereții Aerografitului ce previne aglomerarea lor în aplicațiile biomedicale.
3. În rezultatul investigației impactului nanoparticulelor semiconductoare asupra celulelor endoteliale s-a stabilit că activitatea celulelor endoteliale este influențată atât de tipul materialului, cât și de concentrația acestuia în mediul de cultură. Astfel, nanoparticulele de ZnO (<50 nm) sunt extrem de toxice la concentrații ce depășesc 50 μg/ml, iar nanoparticulele de GaN crescute pe substrat de sacrificiu de ZnO sunt tolerate de către celulele endoteliale, fără a le fi influențată proliferarea la concentrații mici sau cu încetinirea proceselor de proliferare celulară la creșterea concentrației nanoparticulelor în mediul de cultură. S-a dovedit, că nanoparticulele de ZnFe₂O₄ au un grad mediu de toxicitate atât în faza inițială cât și după creșterea stratului de GaN pe suprafața acestora.

4. S-a demonstrat că interacțiunea nanoparticulelor de GaN cu celulele endoteliale depinde de starea nanoparticulelor: fie că sunt fixate de suprafața substratului, fie că sunt libere și plutesc în mediul de cultură. Celulele endoteliale asimilează nanoparticulele libere în mediu și, în dependență de concentrația nanoparticulelor, activitatea celulară este încetinită rezultând și în micșorarea mobilității celulelor. Cu toate acestea, celulele continuă procesul de proliferare celulară chiar și atunci când au asimilate cantități mari de nanoparticule. Prin fixarea nanoparticulelor pe siliconul biocompatibil, neaderent pentru celule, s-a demonstrat îmbunătățirea adeziunii celulelor pe suprafețele funcționalizate și nu au fost observate semne de toxicitate la creșterea concentrației nanoparticulelor, astfel indicând biocompatibilitatea nanostructurilor de GaN.
5. A fost demonstrată posibilitatea ghidării celulelor endoteliale prin marcarea prealabilă a acestora cu nanoparticule cu proprietăți magnetice și plasarea acestora în gradientul continuu al câmpului magnetic. Cercetările au demonstrat posibilitatea ghidării celulelor suspendate în mediul de cultură fără a fi influențată viabilitatea celulelor ca urmare a acționării câmpului magnetic asupra acestora.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Gama structurilor cu arhitectură spațială 2D și 3D în baza GaN a fost diversificat 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 rețelilor de nanomembrane de GaN a fost elaborat și demonstrat experimental dispozitivul electronic cu memorie nonvolatilă - 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 [129].
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 [148].
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 [159]. 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 rețelilor 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 [168]. 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 Ga_2O_3 pe nanofire din SnO_2 s-a demonstrat sensibilitatea sporită la lumina UV, comparativ cu sensibilitatea nanofirelor de SnO_2 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 [189].

7. În rezultatul studierii interacțiunii celulelor vii cu nanoparticule în baza materialelor semiconductoare de GaN, ZnO și $ZnFe_2O_4$ 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 indicând biocompatibilitatea nanostructurilor de GaN [205].
8. A fost demonstrat efectul de asimilare al nanoparticulelor libere în mediul de cultură de către celulele endoteliale, fără a le influența activitatea de proliferare celulară. 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. 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. Accesibil la:
<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., Saggi 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. Ursaki V.V., Tiginyanu I. M., Volciuc O. ș. a. Nanostructuring induced enhancement of radiation hardness in GaN epilayers. În: Applied Physics Letters, 2007, nr. 90, 161908.
8. Bougrov V., ș.a. Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe. Wiley, 2001, 216 p.
9. Lagerstedt O., Monemar A. Variation of lattice parameters in GaN with stoichiometry and doping. În: Physical Review B, 1979, vol. 19, nr. 6, p. 3064 - 3071.
10. Bessolov V.N., Konenkova E.V., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Rodin S.N. Semipolar gallium nitride on silicon: technology and properties. În: Reviews on Advanced Materials Science, 2014, vol. 38, p. 75-93.

11. Honda Y., Kameshiro N., Yamaguchi M., Sawaki N. Growth of (1101) GaN on a 7-degree off-oriented (001) Si substrate by selective MOVPE. *Journal of Crystal Growth*, 2002, vol. 242, p. 82-86.
12. Romanov A., Young E., Wu F., Tyagi A., Gallinat C., Nakamura S., Denbaars S., Speck J. Basal plane misfit dislocations and stress relaxation in III-nitride semipolar heteroepitaxy. *Journal of Applied Physics*, 2011, vol. 109, 103522.
13. Ma B., Jinno D., Miyake H., Hiramatsu K., Harima H. Orientation dependence of polarized Raman spectroscopy for nonpolar, semi-polar, and polar bulk GaN substrates. *Applied Physics Letters*, 2012, vol. 100, 011909 (3p).
14. Tanikawa T., Hikosaka T., Honda Y., Yamaguchi M., Sawaki N. Growth of semi-polar (11-22) GaN on a (113) Si substrate by selective MOVPE. *Physica Status Solidi C*, 2008, vol. 5, p. 2966-2974.
15. Motoki K. Development of Gallium Nitride Substrates. *SEI Technical Review*, 2010, p. 70-78.
16. Moustakas T.D., Molnar R.J. Mater. Growth and Doping of GaN Films by ECR-Assisted MBE. *Materials Research Society Symposium*, 1993, 281, p. 753.
17. Wang C., Davis R.F. Deposition of highly resistive, undoped, and p-type, magnesium-doped gallium nitride films by modified gas source molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 1993, vol. 63, p. 990.
18. Lin M.E., Xue G., Zhou G.L., Green J.E. Morkoc H. p-type zinc-blende GaN on GaAs substrates. *Applied Physics Letters*, 1993, vol. 63, p. 932.
19. <http://www.uni-magdeburg.de/ahe/lab/mocvd.html> (accesat la 16.10.2016)
20. Ozgit C., Donmez I., Alevli M, Biyikli N. Atomic layer deposition of GaN at low temperatures. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 2012, vol. 30, p. 01A124.
21. Dylewicz, R., Hogg, R. A., Fry, P. W., Parbrook, P. J., Airey, R., Tahraoui, A. and Patela, S. Inductively coupled plasma etching of GaN using SiCl₄/Cl₂/Ar for submicron-sized features fabrication. *Physica Status Solidi (c)*, 2007, vol. 4: p. 2634–2637.
22. Lo M. –H., Tu P. –M., Wang C. –H., Cheng Y. –J., Hung C. –W., Hsu S. –C., Kuo H. –C., Zan H. –W., Wang S. –C., Chang C. –Y., Liu C. –M. Defect selective passivation in GaN epitaxial growth and its application to light emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 2009, vol. 95, 211103.
23. Jung Y., Baik K.H., Mastro M.A., Hite J.K., Eddy C.R., Kim J. Chemical etching behaviors of semipolar (11-22) and nonpolar (11-20) gallium nitride films. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, vol. 16, p. 15780-15783.

24. Johnson J.C., Choi H.J., Knutsen K.P., Schaller R.D., Yang P.D., Saykally R. Single gallium nitride nanowire lasers. *În: Nature Materials*, 2002, vol. 1, p. 106–110.
25. Qian F., Gradecak S., Li Y., Wen C.Y., Lieber C.M. Core/multishell nanowire heterostructures as multicolor, high-efficiency light-emitting diodes. *În: Nano Letters*, 2005, vol. 5, p. 2287–2291.
26. Wen-Chi Hou, Liang-Yih Chen, Wei-Che Tang, and Franklin C. N. Hong. Control of seed detachment in Au-assisted GaN nanowire growths. *În: Crystal Growth & Design*. 2011, vol. 11(4), p. 990-994.
27. Kim H.M., Kim D.S., Park Y.S., Kim D.Y., Kang T.W., Chung K. S. Growth of GaN nanorods by a hydride vapor phase epitaxy method. *În: Advanced Materials* 2002, vol. 14, p. 991–993.
28. Park Y.S., Park C.M., Fu D.J., Kang T.W., Oh J.E. Photoluminescence studies of GaN nanorods on Si (111) substrates grown by molecular-beam epitaxy. *În: Applied Physics Letters*, 2004, vol. 85, p. 5718–5720.
29. Calarco R., Meijers R.J., Debnath R.K., Stoica T., Sutter E., Luth H. Nucleation and growth of GaN nanowires on Si (111) performed by molecular beam epitaxy. *În: Nano Letters*, 2007, vol. 7, p. 2248–2251.
30. Kim H.-M., Kim D.S., Park Y.S., Kim D.Y., Kang T.W., Chung K.S. Growth of GaN nanorods by a hydride vapor phase epitaxy method. *În: Advanced Materials*, 2002, vol. 14, p. 991–993.
31. Hersee S.D., Sun X., Wang X. The controlled growth of GaN nanowires. *În: Nano Letters*, 2006, vol. 6, p. 1808–1811.
32. Yang P.D., Goldberger J., He R.R., Zhang Y.F., Lee S.W., Yan H.Q., Choi H.J. Single-crystal gallium nitride nanotubes. *În: Nature*, 2003, vol. 422, p. 599–602.
33. Zhang J., Zhang L.D., Wang X.F., Liang C.H., Peng X.S., Wang Y.W. Fabrication and photoluminescence of ordered GaN nanowire arrays. *În: Journal of Chemical Physics*, 2001, vol. 115, p. 5714–5717.
34. Deb P., Kim H., Rawat V., Oliver M., Kim S., Marshall M., Stach E., Sands T. Faceted and Vertical aligned GaN nanorod arrays fabricated without catalysts or lithography. *În: Nano Letters*, 2005, vol. 5, p. 1847–1851.
35. 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 – 601.
36. Disponibil la: <http://www.graphene-info.com/graphene-products> (vizitat la 03.10.2016).

37. Zhuang H.L., Singh A.K., Hennig R.G. Computational discovery of single-layer III-V materials. *In: Physical Review B*, 2013, vol. 87, p. 165415.
38. Singh A.K., Zhuang H.L., Hennig R.G. Ab initio synthesis of single-layer III-V materials. *In: Physical Review B*, 2014, vol. 89, p. 245431.
39. Tasker P.W. The stability of ionic crystal surfaces. *In: Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1979, vol. 12, p. 4984.
40. Noguera C. Polar oxide surfaces. *In: Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000, vol. 12, p. R367.
41. Zakaria Y., Balushi A., Wang K., Ghosh R.K., Vilá R.A., Eichfeld S.M., Caldwell J.D., Qin X., Lin Y.-C., DeSario P.A., Stone G., Subramanian S., Paul D.F., Wallace R.M., Datta S., Redwing J.M., Robinson J.A. Two-dimensional gallium nitride realized via graphene encapsulation. *In: Nature Materials (Letter)*, 2016, p. 4742.
42. Cho C.Y., Park I.K., Kwon M.K., Kim J.Y., Park S.J. et al. InGaN/GaN multiple quantum wells grown on microfacets for white-light generation. *In: Applied Physics Letters*, 2008, vol. 93, 241109.
43. Wunderer T., Wang J., Lipski F., Schwaiger S., Chuvilin A. et al. Semipolar GaInN/GaN light-emitting diodes grown on honeycomb patterned substrates. *In: Physica Status Solidi C*, 2010, vol. 7, p. 2140–2143.
44. Kim J.H., Ko Y.H., Cho J.H., Gong S.H., Ko S.M. et al. Toward highly radiative white light emitting nanostructures: a new approach to dislocation-eliminated GaN/InGaN core-shell nanostructures with a negligible polarization field. *In: Nanoscale*, 2014, vol. 6, p. 14213 – 14220.
45. Ko Y.H., Song J., Leung B., Han J., Cho Y. H. Multi-color broadband visible light source via GaN hexagonal annular structure. *In: Scientific Reports*, 2014, vol. 4, p. 5514.
46. Wu K., Wei T.B., Zheng H.Y., Lan D., Wei X.C. et al. Fabrication and optical characteristics of phosphor-free InGaN nanopyramid white light emitting diodes by nanospherical-lens photolithography. *In: Journal of Applied Physics*, 2014, vol. 115, p. 123101.
47. Lee S.-H., Young-Ho K., Rodriguez C., Gong S.-H. și Cho Y.-H. Electrically driven, phosphor-free, white light-emitting diodes using gallium nitride-based double concentric truncated pyramid structures. *In: Light: Science & Applications*, 2016, vol. 5, p. 16030.
48. Ryu J.H., Kim H.Y., Kim H.K., Katharria Y.S., Han N., Kang J.H., Park Y.J., Han M., Ryu B.D., Ko K.B., Suh E.-K., Hong C.-H. High performance of InGaN light-emitting diodes

- by air-gap/GaN distributed Bragg reflectors. În: *Optics Express*, 2012, vol. 20, nr. 9, p. 9999.
49. Altoukhov I., Levrat J., Feltin E., Carlin J.-F., Castiglia A., Butté R., și Grandjean N. High reflectivity airgap distributed Bragg reflectors realized by wet etching of AlInN sacrificial layers. În: *Applied Physics Letters*, 2009, vol. 95(19), p. 191102.
 50. Zhang C., Park S.H., Chen D.C., Lin D.-W., Xiong W., Kuo H.-C., Lin C.-F., Cao H., Han J. Mesoporous GaN for Photonic Engineering – Highly Reflective GaN Mirrors as an Example. În: *ACS Photonics*, 2015, vol. 2, p. 980–986.
 51. Wierer J.J., Krames M.R., Epler J.E., Gardner N.F., Craford M.G., Wendt J.R., Simmons J.A., Sigalas M.M. În: *Applied Physics Letters*, 2004, vol. 84, p. 3885.
 52. David A., Meier C., Sharma R., Diana F.S., DenBaars S.P., Hu E., Nakamura S., Weisbuch C., Benisty H. Photonic bands în two-dimensionally patterned multimode GaN waveguides for light extraction. În: *Applied Physics Letters*, 2005, vol. 87, p. 101107.
 53. Matioli E., Keller S., Wu F., Choi Y.-S., Hu E., Speck J., Weisbuch C. Growth of embedded photonic crystals for GaN-based optoelectronic devices. În: *Journal of Applied Physics*, 2009, vol. 106, p. 024309.
 54. Fu X., Zhang B., Kang X.N., Deng J.J., Xiong C., Dai T., Jiang X.Z., Yu T.J., Chen Z.Z., Zhang G.Y. GaN-based light-emitting diodes with photonic crystals structures fabricated by porous anodic alumina template. În: *Optical Express*, 2011, vol. 19, p. A1104-A1108.
 55. Furth M.E., Atala A., Van Dyke M.E. Smart biomaterials design for tissue engineering and regenerative medicine. În: *Biomaterials*, 2007, vol. 28(34), p. 5068-5073.
 56. Accesibil pe: http://www.researchandmarkets.com/research/s2n9td/global_bioactive, accesat la 20.08.2016
 57. Sensenig R., Sapir Y., MacDonald C., Cohen S., Polyak B. Magnetic nanoparticle-based approaches to locally target therapy and enhance tissue regeneration in vivo. În: *Nanomedicine*, 2012, vol. 7(9), p. 1425–1442.
 58. Jozic I., Daunert S., Tomic-Canic M., Pastar I. Nanoparticles for fidgety cell movement and enhanced wound healing. În: *Journal of Investigative Dermatology*, 2015, vol. 135, p. 2151-2153.
 59. Gratton S.E.A., Ropp P.A., Pohlhaus P.D., Luft J.C., Madden V.J., Napier M.E., DeSimone J.M. The effect of particle design on cellular internalization pathways. În: *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, 2005, vol. 105, p. 11613–11618.

60. Landgraf L., Müller I., Ernst P., Schäfer M., Rosman C., Schick I., Köhler O., Oehring H., Breus V.V., Basché T., Sönnichsen C., Tremel W., Hilger I. Comparative evaluation of the impact on endothelial cells induced by different nanoparticle structures and functionalization. *În: Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2015, vol. 6, p. 300–312.
61. Dobrovolskaia M.A., Patri A.K., Zheng J. Clogston J.D., Ayub N., Aggarwal P., Neun B.W., Hall J.B., McNeil S.E. Interaction of colloidal gold nanoparticles with human blood: effects on particle size and analysis of plasma protein binding profiles. *În: Nanomedicine*, 2009, vol. 5, p. 106–117.
62. Zheng C., Sacks F.M., Aikawa M. Apolipoproteins and Cell Adhesion Molecules. *În Adhesion Molecules*; Preedy, V. R., Ed.; Science Publishers, 2010, p. 429–445.
63. Sumpio B.E., Riley J.T., Dardik A. Cells in focus: Endothelial cell. *În: The International Journal of Biochemistry & Cell Biology* 2002, vol. 34, p. 1508–1512.
64. Alberts B., Johnson A., Lewis J., ş.a. Blood Vessels and Endothelial Cells. *În: Molecular Biology of the Cell*; New York, Garland Science, 2002, 3786 p.
65. Wang A.Z., Langer R., Farokhzad O.C. Nanoparticle delivery of cancer drugs. *În: Annual Review of Medicine*, 2012, vol. 63, p. 185–198.
66. Rawat M., Singh D., Saraf S. Nanocarriers: promising vehicle for bioactive drugs. *În: Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 2006, vol. 29, p. 1790–1798.
67. Ochekepe, N.A., Olorunfemi P.O., Ngwuluka N. Nanotechnology and Drug Delivery Part 2: Nanostructures for Drug Delivery. *În: Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 2009, vol. 8, p. 275–287.
68. Doria G., Conde J., Veigas B., Giestas L., Almeida C., Assunção M., Rosa J., Baptista P.V. Noble metal nanoparticles for biosensing applications. *În: Sensors*, 2012, vol. 12, p. 1657–1687.
69. Qian X., Peng X.H., Ansari D.O., Yin-Goen Q., Chen G.Z., Shin D.M., Yang L., Young A.N., Wang M.D., Nie S. In vivo tumor targeting and spectroscopic detection with surface-enhanced Raman nanoparticle tags. *În: Nature Biotechnology*, 2008, vol. 26, p. 83–90.
70. Quinto C.A., Mohindra P., Tong S., Bao G. Multifunctional superparamagnetic iron oxide nanoparticles for combined chemotherapy and hyperthermia cancer treatment. *În: Nanoscale*, 2015, vol. 7(29), p. 12728-36.
71. Giustini A.J., Petryk A.A., Cassim S.M., Tate J.A., Baker I., Hoopes P.J. Magnetic Nanoparticle Hyperthermia in Cancer Treatment. *În: Nano Life*, 2010, vol 1(01n02), p. 17 – 32.

72. Muthana M., Kennerley A.J., Hughes R., Fagnano E., Richardson J., Paul M., Murdoch C., Wright F., Payne C., Lythgoe M.F., Farrow N., Dobson J., Conner J., Wild J.M., Lewis K. Directing cell therapy to anatomic target sites in vivo with magnetic resonance targeting. În: Nature Communications, 2015, vol. 6, p. 8009.
73. Youtsey C., Romano L.T., Adesida I. Rapid evaluation of dislocation densities in n-type GaN films using photoenhanced wet etching. În: Applied Physics Letters, 1999, vol. 73, p. 797.
74. Nowak G., Xia X. H., Kelly J.J., Weyher J. L., Porowski S. Electrochemical etching of highly conductive GaN single crystals. În: Journal of Crystal Growth, 2001, vol. 222, p. 735-740.
75. Park J., Song K. M., Jeon S. –R., Baek J. H., Ryu S. –W. Doping selective lateral electrochemical etching of GaN for chemical lift-off. În: Applied Physics Letters, 2009, vol. 94, 221907.
76. Volciuc O. Fabricarea și studiul structurilor de dimensionalitate redusă în baza GaN. Teză de doctor în științe tehnice. Chișinău, 2011. 120 p.
77. Popa V. Morfologia, luminescența și proprietățile electrofizice ale meso- și nanostructurilor în baza GaN. Teză de doctor în științe tehnice. Chișinău, 2005. 118 p.
78. Tiginyanu I., Popa V., Stevens-Kalceff M.A. Ultra-thin semiconductor membrane nanotechnology based on surface charge lithography. În: SPIE Bioelectronics, Biomedical, and Bioinspired Systems and Nanotechnology, 2011, p. 806814.
79. Disponibil pe: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cl-scheme.svg>. Accesat la 07.10.2016.
80. Disponibil pe: <http://resources.montanainstruments.com/help/understanding-the-gifford-mcmahon-cryocooler-cycle>. Accesat la 07.10.2016
81. Disponibil la <http://www.tek.com/keithley-source-measure-units/keithley-smu-2400-series-sourcemeter> accesat la 07.10.2016.
82. Nonnenmacher M., O'Boyle M.P., Wickramasinghe H.K. Kelvin probe force microscopy. În: Applied Physics Letters, 1991, vol. 58(25), p 2921.
83. Melitz W., Shen J., Kummel A.C., Lee S. Kelvin probe force microscopy and its application. În: Surface Science Reports, 2011, vol. 66(1), p. 1–27.
84. Disponibil pe: https://en.wikipedia.org/wiki/Kelvin_probe_force_microscope; accesat la 11.08.2016

85. Tiginyanu I., Popa V., Stevens-Kalceff M.A. Membrane-assisted revelation of the spatial nanoarchitecture of dislocation networks. *În: Materials Letters*, 2011, vol. 65(2), p. 360–362.
86. 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)*, 2012, vol. 6(4), p. 148–150.
87. Tiginyanu I.M., Popa V., Volciuc O. Surface-charge lithography for GaN microstructuring based on photoelectrochemical etching techniques. *În: Applied Physics Letters*, 2005, vol. 86(17), p. 174102.
88. Tiginyanu I., Popa V., Sarua A., Heard P.J., Volciuc O., Kuball M. Surface charge lithography for GaN micro- and nanostructuring. *În: Tezele conf. SPIE Nanotechnology V*, 2009, p. 72160.
89. Zhuang D., Edgar J. H. Wet etching of GaN, AlN and SiC: a review. *În: Materials Science and Engineering: Reports*, 2005, vol. 48(1), p. 1–46.
90. Drouin D. CASINO a powerful simulation tool for cathodoluminescence applications. *În: Microscopy and Microanalysis*, 2006, vol. 12, p. 1512–1513.
91. Drouin D., Couture A.R., Gauvin R., Hovington P., Horny P., Demers H., Joly D., Drouin P., Poirer-Demers N. Monte-Carlo simulation of electron trajectory in solids, CASINO V3.3. disponibil gratuit la www.gel.usherbrooke.ca/casino. Accesat la 16.03.2016.
92. Perlin P., Suski T., Teisseyre H., Leszczynski M., Grzegory I., Jun J., Porowski S., Bogusławski P., Bernholc J., Chervin J.C., Polian A., Moustakas T. D. Towards the identification of the dominant donor in GaN. *În: Physical Review Letters*, 1995, vol. 75(2), p. 296–299.
93. Smith M., Lin J.Y., Jiang H. X., Khan M. A. Room temperature intrinsic optical transition in GaN epilayers: The band-to-band versus excitonic transitions. *În: Applied Physics Letters*, 1997, vol. 71(5), p. 635–637.
94. Lethy K.J., Edwards P.R., Liu C., Wang W.N., Martin R.W. Cross-sectional and plan-view cathodoluminescence of GaN partially coalesced above a nanocolumn array. *În: Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 112(2), p. 023507.
95. Tiginyanu I.M., Ursaki V.V., Zalamai V.V., Langa S., Hubbard S., Pavlidis D., Foll H. Luminescence of GaN nanocolumns obtained by photon-assisted anodic etching. *În: Applied Physics Letters*, 2003, vol. 83(8), p. 1551–1553.

96. Vajpeyi A.P., Chua S.J., Tripathy S., Fitzgerald E.A., Liu W., Chen P., Wang L.S. High optical quality nanoporous GaN prepared by photoelectrochemical etching. *În: Electrochemical Solid-State Letters*, 2005, vol. 8(4), p. G85–G88.
97. Perlin P., Mattos L., Shapiro N.A., Kruger J., Wong W.S., Sands T., Cheung N.W., Weber E. R. Reduction of the energy gap pressure coefficient of GaN due to the constraining presence of the sapphire substrate. *În: Journal of Applied Physics*, 1999, vol. 85(4), p. 2385–2389.
98. Rodina A.V., Dietrich M., Goldner A., Eckey L., Hoffmann A., Efros A.L., Rosen M., Meyer B.K. Free excitons in wurtzite GaN. *În: Physical Review B*, 2001, vol. 64(11), p. 115204.
99. Kisielowski C., Kruger J., Ruvimov S., Suski T., Ager J. W., Jones E., Liliental-Weber Z., Rubin M., Weber E.R., Bremser M.D., Davis R.F. Strain-related phenomena in GaN thin films. *În: Physical Review B*, 1996, vol. 54(24), p. 17745–17753.
100. Zhao D.G., Xu S.J., Xie M.H., Tong S.Y., Yang H. Stress and its effects on optical properties of GaN epilayers grown on Si (111), 6H-SiC(0001) and c-plane sapphire. *În: Applied Physics Letters*, 2003, vol. 83(4), p. 677–679.
101. Pezzotti G., Porporati A.A., Leto A., Zhu W. Spatially resolved residual stress assessments of GaN film on sapphire substrate by cathodoluminescence piezospectroscopy. *În: Journal of Applied Physics*, 2008, vol. 104, nr. 2, p. 023514.
102. Keckes J., Gerlach J.W., Rauschenbach B. Residual stresses in cubic and hexagonal GaN grown on sapphire using ion beam – assisted deposition. *În: Journal of Crystal Growth*, 2000, vol. 219(1–2), p. 1–9.
103. Perlin P., Mattos L., Shapiro N.A., Kruger J., Wong W.S., Sands T., Cheung N.W., Weber E.R. *În: Journal of Applied Physics*, 1999, vol. 85, nr. 4, p. 2385–2389.
104. Reddy C.V., Balakrishnan A., Okumura H., Yoshida S. The origin of persistent photoconductivity and its relationship with yellow luminescence in beam epitaxy grown undoped GaN. *În: Applied Physics Letters*, 1998, vol. 73, p. 244.
105. Chen H.M., Chen Y.F., Lee M.C., Feng M.S. Yellow luminescence in n-type GaN epitaxial films. *În: Physical Review B*, 1997, vol. 56, p. 6942.
106. Chen H.M., Chen Y.F., Lee M.C., Feng M.S. Persistent photoconductivity in n-type GaN. *În: Journal of Applied Physics*, 1997, vol. 82, p. 899.
107. Huang Z.C., Mott D.B., Shu P.K., Zhang R., Chen J.C., Wickenden D. K. Optical quenching of photoconductivity in GaN photoconductors. *În: Journal of Applied Physics*, 1997, vol. 82, p. 2707.

108. Lin T.Y., Yang H.C., Chen Y.F. Optical quenching of the photoconductivity in n-type GaN. *Journal of Applied Physics*, 2000, vol. 87, p. 3404-3408.
109. Popa V., Braniste T., Stevens-Kalceff M.A., Gerthsen D., Brenner P., Postolache V., Ursaki V., Tiginyanu I.M. Yellow luminescence and optical quenching of photoconductivity in ultrathin suspended GaN membranes produced by surface charge lithography. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. 2012, vol. 7, p. 730-734.
110. Ursaki V.V., Tiginyanu I.M., Ricci P.C., Anedda A., Hubbard S., Pavlidis D. Persistent photoconductivity and optical quenching of photocurrent in GaN layers under dual excitation. *Journal of Applied Physics*, 2003, vol. 94, p. 3875.
111. Cai S., Parish G., Umana-Membreno G. A., Dell J. M., Nener B. D. Optical quenching of photoconductivity in undoped n-GaN. *Journal of Applied Physics*, vol. 95, nr. 3, p. 1081-1088.
112. Stevens-Kalceff M.A., Tiginyanu I.M., Popa V., Braniste T., Brenner P. Cathodoluminescence characterization of suspended GaN nanomembranes. *Journal of Applied Physics*, 2013, vol. 114, p. 043516.
113. Tiginyanu I., Popa V., Stevens-Kalceff M.A. Membrane assisted revelation of the spatial nanoarchitecture of dislocation networks. *Materials Letters*, 2011, vol. 65, p. 360-362.
114. Li Q., Wang G.T. Spatial distribution of defect luminescence in GaN nanowires. *Nano Letters*, 2010, vol. 10, p. 1554–1558.
115. 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. *Physical Review B*, 2011, vol. 84, p. 205443.
116. 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. *Nano Letters*, 2005. vol. 5, p. 981.
117. 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. *Applied Physics Letters*, 1997, vol. 71, p. 870.
118. Sanford N.A., Robins L.H., Blanchard P.T., Soria K., Klein B., Eller B.S., Bertness K.A., Schlager J.B., Sanders A.W. Studies of photoconductivity and field effect transistor behavior in examining drift mobility, surface depletion, and transient effects in Si-doped GaN nanowires in vacuum and air. *Journal of Applied Physics*, 2013, vol. 113, p. 174306.

119. Pfuller C., Brandt O., Grosse F., Flissikowski T., Cheze C., Consonni V., Geelhaar L., Grahn H.T., Riechert H. Unpinning the Fermi level of GaN nanowires by ultraviolet radiation. *În: Physical Review B*, 2010, vol. 82, p. 045320.
120. Chen R.S., Lu C.Y., Chen K.H., Chen L.C. Molecule-modulated photoconductivity and gain-amplified selective gas sensing in polar GaN nanowires. *În: Applied Physics Letters*, 2009, vol. 95, 233119.
121. Reshchikov M.A., Foussekis M., Baski A.A. Surface photovoltage in undoped n-type GaN. *În: Journal of Applied Physics*, 2010, vol. 107, p. 113535.
122. Volciuc O., Braniste T., Tiginyanu I., Stevens-Kalceff M.A., Ebeling J., Aschenbrenner T., Hommel D., Ursaki V., Gutowski J. The impact of nanoporation on persistent photoconductivity and optical quenching effects in suspended GaN nanomembranes. *În: Applied Physics Letters*, 2013, vol. 103, 243113.
123. Xia Q. Memristor device engineering and CMOS integration for reconfigurable logic applications. *În: Memristors and Memristive Systems* ed R Tetzlaff. New York: Springer, 2010, p. 195–221.
124. 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. 1297–301.
125. Obreja A.C., Cristea D., Mihalache I., Radoi A., Gavrilă R., Comanescu F., Kusko C. Charge transport and memristive properties of graphene quantum dots embedded in poly(3-hexylthiophene) matrix. *În: Applied Physics Letters*, 2014, vol. 105, 083303.
126. Chen Y., Song H., Jiang H., Li Z., Zhang Z., Sun X., Li D., Miao G. Reproducible bipolar resistive switching in entire nitride AlN/n-GaN metal-insulator semiconductor device and its mechanism. *În: Applied Physics Letters*, 2014, vol. 105, 193502.
127. 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*, 2012, vol. 6, p. 149–50.
128. Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R., Williams R.S. The missing memristor found. *În: Nature*. 2008, vol. 453, p. 80–83.
129. 1. Dragoman M., Tiginyanu I., Dragoman D., Braniste T. și Ciobanu V. Memristive GaN ultrathin suspended membrane array. *În: Nanotechnology*, 2016, nr. 27, 295204.
130. Stomeo T., Epifani G., Tasco V., Massaro A., Tarantini I., Campa A., De Vittorio M., Passaseo A., Braccini M., Larciprete M.C., Sibilă C., Bovino F.A. Photonic Crystal Materials and Devices. *În: Tezele conf: SPIE*, 2010, p. 771316.

131. Lai F.I., Yang J.F. Enhancement of light output power of GaN-based light-emitting diodes with photonic quasi-crystal patterned on p-GaN surface and n-side sidewall roughing. *În: Nanoscale Research Letters*, 2013, vol. 8, p. 244.
132. Truong T.A., Campos L.M., Matioli E., Meinel I., Hawker C.J., Weisbuch C., Petroff P.M. Light extraction from GaN-based light emitting diode structures with a noninvasive two-dimensional photonic crystal. *În: Applied Physics Letters*, 2009, vol. 94, 023101.
133. Neel D., Sergent S., Mexis M., Sam-Giao D., Guillet T., Brimont C., Bretagnon T., Semond F., Gayral B., David S., Checoury X., Boucaud P. AlN photonic crystal nanocavities realized by epitaxial conformal growth on nanopatterned silicon substrate. *În: Applied Physics Letters*, 2011, vol. 98, 261106.
134. Lin C.H., Wang J.Y., Chen C.Y., Shen K.C., Yeh D.M., Kiang Y.W. Yang C.C. A GaN photonic crystal membrane laser. *În: Nanotechnology*, 2011, vol. 22, p. 025201.
135. 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 Tezele conf. SPIE-Nanotechnology-VII 2015*, vol. 9519, p. 951904-1.
136. Joannopoulos J.D., Meade R.D. *În: Photonic Crystals: Modeling the Flow of Light*, Editor: Winn J.N. Princeton Univ. Press. 1995, 304 p.
137. Slepian G.Ya., Maksimenko S.A., Lakhtakia A., Yevtushenko O., Gusakov A.V. Electrodynamics of carbon nanotubes: Dynamic conductivity, impedance boundary conditions, and surface wave propagation. *În: Phys. Rev. B*. 1999, vol. 60, p. 17136-171149.
138. Ushakov D., Nemilentsau A.M., Slepian G.Ya., Maximenko S.A., Sergentu V.V. Scattering of the electromagnetic field by dielectric nanotube covered by a thin metal layer. *Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures: Reviews and Short Notes*. *În: Tezele conf. International Conference Nanomeeting*, 2011, p. 315–318.
139. Jackson J.D. *În: Classical Electrodynamics*, Wiley. 1998, 832 p.
140. Datta S., Chan C.T., Ho K.M., Soukoulis C.M. Photonic band gaps in periodic dielectric structures: The scalar-wave approximation. *În: Physical Review B*, 1992, vol. 46, p. 10650-10656.
141. Ebbesen T.W., Lezec H.J., Ghaemi H.F., Thio T., Wolff P.A. Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays. *În: Nature*. 1998, vol. 391, p. 667-669.
142. 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: Proceedings SPIE Nanotechnology VII*, 2015, vol. 9519, 951904.

143. Hanani M. Introduction to interstitial cells of Cajal. În: *Microscopy Research and Technique*, 1999, vol. 47, nr. 4, p. 221–222.
144. Hotineanu V., Bortă E., Hotineanu A., Cazac A., Ferdohleb A., Hurmuzache, A., Bujor S. Modification of gastric pH in the malrotation of the duodenum with the duodenostazis. În: *Chirurgia*, 2013, vol.108, p.S256.
145. Hotineanu V., Bortă E., Hotineanu A., Cazac A.. Starea morfofuncțională a duodenului și impactul ei în patologia gastroduodenobiliopancreatică. În: *Arta Medica*, 2010, nr. 3, p. 42.
146. 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.
147. Ördög T., Ward S.M., Sanders K.M. Interstitial cells of Cajal generate electrical slow waves in the murine stomach. În: *The Journal of Physiology*, 1999; vol. 518, p. 257-269.
148. 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.
149. Wang X., Bu X., Feng P. Porous Inorganic Materials. În: *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. Wiley, 2011, p. 1-21.
150. Chevtchenko S., Ni X., Fan Q., Baski A.A., Morkoc H. Surface band bending of *a*-plane GaN studied by scanning Kelvin probe microscopy. În: *Applied Physics Letters*, 2006, vol. 88, 122104.
151. Wu C.I., Kahn A., Taskar N., Dorman D., Gallagher D.J. GaN (0001)-(1x1) surfaces: Composition and electronic properties. În: *Journal of Applied Physics*, 1998, vol. 83, p. 4249.
152. Lin S.-C., Kuo C.-T., Liu X., Liang L.-Y., Cheng C.-H., Lin C.-H., Tang S.-J., Chang L.-Y., Chen C.-H., Gwo S. Experimental determination of electron affinities for InN and GaN polar surfaces. În: *Applied Physics Express*, 2012, vol. 5, p. 031003.
153. Cho S.-J., Dogan S., Sabuktagin Sh., Reshchikov M.A., Johnstone D.K., Morkoc H. Surface band bending in as-grown and plasma-treated n-type GaN films using surface potential electric force microscopy. În: *Applied Physics Letters*, 2004, vol. 84, p. 3070-3072.
154. Barbet S., Aubry R., Di Frote-Poisson M.-A., Jacquet J.-C., Deresmes D., Melin T., Theron D. Surface potential of *n*- and *p*-type GaN measured by Kelvin force microscopy. În: *Applied Physics Letters*, 2008, vol. 93, p. 212107.

155. Hsu J.W.P., Ng H.M., Sergent A.M., Chu S.N.G. Scanning Kelvin force microscopy imaging of surface potential variations near threading dislocations in GaN. *În: Applied Physics Letters*, 2002, vol. 81, p. 3579-3581.
156. Koley G., Spencer M.G. Surface potential measurements on GaN and AlGaIn/GaN heterostructures by scanning Kelvin probe microscopy. *În: Journal of Applied Physics*, 2001, vol. 90, p. 337.
157. Simpkins B.S., Schaadt D.M., Yu E.T., Molnar R.J. Scanning Kelvin probe microscopy of surface electronic structure in GaN grown by hydride vapor phase epitaxy. *În: Journal of Applied Physics*, 2002, vol. 91, p. 9924.
158. Lewandowska R., Weyher J.L., Kelly J.J., Konczewics L., Lucznik B. The influence of free-carrier concentration on the PEC etching of GaN: A calibration with Raman spectroscopy. *În: Journal of Crystal Growth*, 2007, vol. 307, nr. 2, p. 298-301.
159. 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.
160. Tuomisto F., Saarinen K., Lucznik B., Grzegory I., Teisseyre H., Suski T., Porowski S., Hageman P.R., Likonen J. Effect of growth polarity on vacancy defect and impurity incorporation in dislocation-free GaN. *În: Applied Physics Letters*, 2005, vol. 86, p. 031915.
161. Cruz S.C., Keller S., Mates T.E., Mishra U.K., Den-Baars S.D. Crystallographic orientation dependence of dopant and impurity incorporation in GaN films grown by metalorganic chemical vapor deposition. *În: Journal of Crystal Growth*, 2009, vol. 311, nr. 15, p. 3817-3823.
162. Tian Y., Shao Y., Wu Y., Hao X., Zhang L., Dai Y., Huo Q. Direct growth of freestanding GaN on C-face SiC by HVPE. *În: Scientific Reports*, 2015, vol. 5, 10748.
163. Xu F.J., Shen B., Lu L., Miao Z.L., Song J., Yang Z. J., Zhang G.Y., Hao X.P., Wang B.Y., Shen X.Q., Okomura H. Different origins of the yellow luminescence in as-grown high-resistance GaN and unintentional-doped GaN films. *În: Journal of Applied Physics*, 2010, vol. 107, p. 023528.
164. Lee W., Watanabe K., Kumagai K., Park S., Lee H., Yao T., Chang J., Sekiguchi T. Cathodoluminescence study of nonuniformity in hydride vapor phase epitaxy-grown thick GaN films. *În: Journal of Electron Microscopy*, 2012, vol. 61, nr. 1, p. 25-30.

165. Lee W., Lee H.J., Park S.H., Watanabe K., Kumagai K., Yao T., Chang J.H., Sekiguchi T. Cross sectional CL study of the growth and annihilation of pit type defects in HVPE grown (0001) thick GaN. *În: Journal of Crystal Growth*, 2012, vol. 351, nr. 1, p. 83-87.
166. Voronenkov V.V., Bochkareva N.I., Gorbunov R.I., Latyshev P.E., Lelikov Y.S., Rebane Y.T., Tsyuk A.I., Zubrilov A.S., Popp U.W., Strafela M., Strunk H.P., Shreter Y.G. Two modes of HVPE growth of GaN and related macrodefects. *În: Phys. Stat. Sol. C*. 2013, vol.10, nr. 3, p. 468-471.
167. Shi W.S., Zheng Y.F., Wang N., Lee C.S., Lee S.T. A General Synthetic Route to III–V Compound Semiconductor Nanowires. *În: Advanced Materials*, 2001, vol. 13, p. 591–594.
168. 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.
169. Mecklenburg M. *ș. a.* Aerographite: Ultra Lightweight, Flexible Nanowall, Carbon Microtube Material with Outstanding Mechanical Performance. *În: Advanced Materials*, 2012, vol. 24, p. 3486–3490.
170. Eggersdorfer M.L., Pratsinis S.E. Agglomerates and aggregates of nanoparticles made in the gas phase. *În: Advanced Powder Technology*, 2014, vol. 25, p. 71–90.
171. Lupan O., Postica V., Mecklenburg M., Mishra Y.K., Schulte K, Fiedler B., Adelung R. Low powered, tunable and ultra-light aerographite sensor for climate relevant gas monitoring. *În: Journal of Materials Chemistry A*, 2016, vol. 4, p. 16723-16730.
172. Miura A., Shimada S. Vapor Phase Growth of GaN Crystals with Different Morphologies and Orientations on Graphite and Sapphire Substrates. *În: Materials Research Bulletin*, 2006, vol. 41, p. 1775–1782.
173. Wright A.F. Consistent Structural Properties for AlN, GaN, and InN. *În: Physical Review B*, 1995, vol. 51, p. 7866–7869.
174. Motoki K., *ș. a.* Growth and Characterization of Freestanding GaN Substrates. *În: Journal of Crystal Growth*, 2002, vol. 237, p. 912–921.
175. Braun P.V. Materials Chemistry in 3D Templates for Functional Photonics. *În: Chemistry of Materials*, 2014, vol. 26, p. 277–286.
176. Xu L., *ș. a.* 3D Multifunctional integumentary membranes for spatiotemporal cardiac measurements and stimulation across the entire epicardium. *În: Nature Communications*, 2014, vol. 5, p. 3329.

177. Lupan O., Chow L., Pauporté T., Ono L., Roldan Cuenya B., Chai G. Highly sensitive and selective hydrogen single-nanowire nanosensor. *In: Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, vol. 173, p. 772-780.
178. Hu L., Yan J., Liao M., Wu L., Fang X. Ultrahigh external quantum efficiency from thin SnO₂ nanowire ultraviolet photodetectors. *In: Small*, 2011, vol. 7, p. 1012-1017.
179. Lou X.W.D., Archer L.A., Yang Z. Hollow micro-/nanostructures: Synthesis and applications. *In: Advanced Materials*, 2008, vol. 20, p. 3987-4019.
180. Niu M., Huang F., Cui L., Huang P., Yu Y., Wang Y. Hydrothermal synthesis, structural characteristics, and enhanced SnO₂/*α*-Fe₂O₃ semiconductor nanoheterostructures. *In: ACS Nano*, 2010, vol. 4, p. 681-688.
181. Zhou W., Cheng C., Liu J., Tay Y.Y., Jiang J., Jia X., Zhang J., Gong H., Hng H.H., Yu T., Fan H.J. Epitaxial growth of branched *α*-Fe₂O₃/SnO₂ nano-heterostructure with improved lithium-ion battery performance. *In: Advanced Functional Materials*, 2011, vol. 21, p. 2439-2445.
182. Kar A., Patra A. Recent development of core-shell SnO₂ nanostructures and their potential applications. *In: Journal of Materials Chemistry C*, 2014, vol. 2, p. 6706-6722.
183. Paulowicz I., Hrkac V., Kaps S., Cretu V., Lupan O., Braniste T., Duppel V., Tiginyanu I., Kienle L., Adelung R., Mishra Y.K. Three-dimensional SnO₂ nanowire networks for multifunctional applications: from high-temperature stretchable ceramics to ultrasensitive sensors. *In: Advanced Electronic Materials*, 2015, p. 1500081.
184. Lupan O., Chow L., Pauporté T., Ono L., Roldan Cuenya B., Chai G. Highly sensitive and selective hydrogen single-nanowire nanosensor. *In: Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, vol. 173, p. 772-780.
185. Gedamu D., Paulowicz I., Kaps S., Lupan O., Wille S., Haidarschin G., Mishra Y.K., Adelung R. Rapid fabrication technique for interpenetrated ZnO nanotetrapod networks for fast UV Sensors. *In: Advanced Materials*, 2014, vol. 26, p. 1541-1550.
186. Kohl D. Function and applications of gas sensors. *In: Journal of Physics D*, 2001, vol. 34, p. R125.
187. Barsan N., Weimar U. Conduction model of metal oxide gas sensors. *In: Journal of Electroceramics*. 2001, vol. 7, p. 143-167.
188. Wu Y., Chang S.-J., Weng W., Liu C., Tsai T., Hsu C., Chen K. Ga₂O₃ nanowires photodetector prepared on SiO₂/Si template. *In: Sensors Journal, IEEE* 2013, vol. 13, p. 2368-2373.

189. 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.
190. Folkman J., Shing Y.J. Angiogenesis. *În: Journal of Biological Chemistry*, 1992, vol. 267, p. 10931–10934.
191. Bartczak D., Muskens O.L., Sanchez-Elsner T., Kanaras A.G., Millar T.M. Manipulation of *in Vitro* angiogenesis using peptide-coated gold nanoparticles. *În: ACS Nano*, 2013, vol. 7(6), p. 5628–5636.
192. Ciofani G., Danti S., D’Alessandro D., Ricotti L., Moscato S., Bertoni G., Falqui A., Berrettini S., Petrini M., Mattoli V., Menciassi 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.
193. 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.
194. 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.
195. 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.
196. 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.
197. Andree B., Bela K., Horvath T., Lux M., Ramm R., Venturini L., Ciubotaru A., Zweigerdt R., Haverich A., Hilfiker A. Successful re-endothelialization of a perfusable biological vascularized matrix (BioVaM) for the generation of 3D artificial cardiac tissue. *În: Basic Research of Cardiology*, 2014, vol. 109, p. 441.
198. Vukadinovic-Nikolic Z., Andree B., Dorfman S.E., Pflaum M., Horvath T., Lux M., Venturini L., Bar A., Kensah G., Lara A.R., Tudorache I., Cebotari S., Hilfiker-Kleiner D., Haverich A., Hilfiker A. Generation of bioartificial heart tissue by combining a three-dimensional gel-based cardiac construct with decellularized small intestinal submucosa. *În: Tissue Engineering Part A*, 2014, vol. 20, p. 799–809.

199. Chicurel M.E., Chen C.S., Ingber D.E. Cellular control lies in the balance of forces. În: *Current Opinion in Cell Biology*, 1998, vol. 10, p. 232–239.
200. Vandebriel R.J., Jong W.D. A review of mammalian toxicity of ZnO nanoparticles. În: *Nanotechnology, Science and Applications*, 2012, vol. 5, p. 61-71.
201. Analiza imaginilor: DotCount v1.2. Laboratory for Computational Longitudinal Neuroimaging (LCLN) MIT, 2012. Disponibil on-line la: <http://reuter.mit.edu/software/dotcount/> accesat la 01.02.2016.
202. Sahoo P., Murthy S., Dhara S., Venugopalan V.P., Das A., Tyagi A.K. Probing the damage in bacterial cells induced by GaN nanoparticles using confocal Raman spectroscopy. În: *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, vol. 15, p. 1841.
203. Fu P.P., Xia Q., Hwang H.M., Ray P.C., Yu H. Mechanisms of nanotoxicity: Generation of reactive oxygen species. În: *Journal of Food and Drug Analysis*, 2014, vol. 22, nr. 1, p. 64–75.
204. Minai L., Yeheskely-Hayon D., Yelin D. High levels of reactive oxygen species in gold nanoparticle-targeted cancer cells following femtosecond pulse irradiation. În: *Scientific Reports*, 2013, vol. 3, p. 2146.
205. 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.
206. Souza G.R., Molina J.R., Raphael R.M., Ozawa M.G., Stark D.J., Levin C.S., Bronk L.F., Ananta J.S., Mandelin J., Georgescu M.M., Bankson J.A., Gelovani J.G., Killian T.C., Arap W., Pasqualini R. Three-dimensional tissue culture based on magnetic cell levitation. În: *Nature Nanotechnology*, 2010, vol. 5, p. 291–296.
207. Dobson J. Remote control of cellular behaviour with magnetic nanoparticles. În: *Nature Nanotechnology*, 2008, vol. 3, p. 139–143.
208. Riegler J., Liew A., Hynes S.O., Ortega D., O'Brien T., Day R.M., Richards` T., Sharif F., Pankhurst Q.A., Lythgoe M.F. Superparamagnetic iron oxide nanoparticle targeting of MSCs in vascular injury. În: *Biomaterials*. 2008, vol. 34(8), p. 1987–1994.

Anexa 1. Lista publicațiilor 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.**, Monaico 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 (4p);

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: The 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, 2013, 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.

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.

Mulțumiri

Autorul aduce mulțumiri conducătorului științific, prim-vice-președinte AȘM, academician Ion Tighineanu, care prin entuziasmul și încurajarea dumnealui a contribuit enorm la elaborarea tezei prin organizarea conceptuală a lucrului și receptivitatea promptă la rezultatele obținute.

Mulțumiri echipei de cercetători de la Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, UTM, în particular, dl dr. Veaceslav Popa, care este pentru mine primul îndrumător în lucrul științific experimental; dr Eduard Monaico, dr. hab. Ursachi Veaceslav, dr. Mihai Enachi, colaboratorilor științifici Vitalie Postolache și Sergiu Gangan, doctoranzilor Irina Pleșco și Vladimir Ciobanu.

Sincere mulțumiri colectivului catedrei Microelectronica și Inginerie Biomedicală, conducător dl. Prof. Victor Șontea, al căror discipol sunt la studiile de licență, masterat și doctorat. Mulțumiri dlui dr. hab. Oleg Lupan pentru suportul acordat la obținerea și caracterizarea dispozitivelor în baza nanosenzorilor pe un singur nanofir.

Pentru colaborarea științifică fructuasă în domeniul creșterii materialelor aduc sincere mulțumiri doamnei dr. Lidia Ghimpu IEN,,D.Ghițu”, AȘM și domnului dr. Simion Raevschi Universitatea de Stat din Moldova.

Mulțumiri colaboratorilor USFM,,N.Testemițanu” dl prof. univ., m.c. AȘM Vladimir Hotineanu, dr. hab., prof. univ. Viorel Nacu.

Mulțumiri dl. dr.hab. șt.med. Serghei Cebotari pentru discuțiile constructive și suportul acordat în timpul vizitei la Universitatea de Medicină din Hannover. Mulțumiri dr. șt. med Alexandru Mogâldea și dl Tibor Horvath pentru inițierea în lucrul cu celulele vii.

Mulțumiri doamnei dr. Olesea Volciuc, Philips Photonics, Ulm, Germania pentru colaborare fructuasă în domeniul obținerii și caracterizării membranelor poroase de GaN.

Mulțumiri dlui Prof. Mircea Dragoman pentru suportul în domeniul caracterizării SEM și a caracterizării electrice a rețelelor de nanomembrane în baza GaN.

I would like to express my gratitude to the German Academic Exchange Service (DAAD) for the periodic scholarships at the Hannover Medical School in the period 2014 – 2016. It is my pleasure to thank Dr. Andres Hilfiker, head of the Tissue Engineering group at LEBAO, MHH, for teaching the way of scientific research work.

Many thanks to Prof. Rainer Adelung and his research group from Kiel University, Germany and to Prof. Nicolas Grandjean from EPFL, Lausanne, Switzerland.

Aș vrea să mulțumesc organizațiilor care au susținut financiar realizarea cu succes a tezei de doctorat și anume: Universitatea Tehnică a Moldovei, Academia de Științe a Moldovei, Guvernul Republicii Moldova, Federația Mondială a Savanților, Serviciul de Schimb Academic German, ș.a.

Cu deosebită considerație,
Tudor Braniste

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.

Braniște Fiodor

Semnătura:

Data:

Curriculum Vitae

Numele: Braniște

Prenumele: Fiodor

Cetățenia: Moldovenească, Română



Studii:

2013 – 2016 – Doctorat. Catedra Microelectronică și Inginerie Biomedicală; Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei;

2013 – Masterat în Microelectronică și Nanotehnologii. Universitatea Tehnică a Moldovei;

2011 – Licențiat în Electronică și Comunicații. Universitatea Tehnică a Moldovei.

Stagieri:

Ianuarie – Martie 2016 – Stagiul de cercetare la Universitatea de Medicină din Hannover, Germania;

Februarie – Iunie 2015 – Stagiul de cercetare la Universitatea de Medicină din Hannover, Germania;

August – Octombrie 2014 – Stagiul de cercetare la Universitatea de Medicină din Hannover, Germania;

Noiembrie 2014, Martie 2016, Septembrie 2016 – LASPE, Universitatea Politehnică din Lausanne, Elveția;

16 – 27 Iunie 2014 – UNAM, Universitatea Bilkent, Ankara, Turcia

Septembrie – Noiembrie 2012 – Universitatea de Medicină din Hannover, Germania;

Iulie – August 2010, Februarie 2011 – Universitatea Tehnică din Darmstadt, Germania;

Domenii de interes științific:

Nanotehnologii, nanomateriale, ingineria semiconductorilor, GaN, nanomedicina, ingineria tisulară și celulară, optoelectronica, fotonica.

Participări în proiecte științifice naționale și internaționale:

1. Proiect instituțional “Nanomateriale multifuncționale și dispozitive nanoelectronice în bază de nitruri, oxizi și calcogenizi pentru biomedicină”. Funcția: Cercetător Științific Stagiar

2. Proiect în cadrul programului de stat „Design-ul substanțelor chimice și dirijarea arhitecturii materialelor pentru diverse aplicații”: Proiectul „Nanoarhitecturi tridimensionale cu proprietăți piezoelectrice și magnetice pentru ghidarea celulelor vii în medii biologice”. Funcția: Cercetător Științific Stagiari
3. Proiect în cadrul programului de stat 15.06 PA „Senzori magnetoelectrice în baza materialelor nanocompozite din piezoelectric (GaN) și metale magnetostrictive pentru aplicații biologice”.
4. Proiect internațional STCU grant 5933: „Development of maskless lithography for three-dimensional nanostructuring of GaN”.
5. Proiect internațional SCOPES „Development and characterization of ultra-thin membranes of GaN and related nitride materials for sensor and piezo/acoustophotonic applications” . Funcția: Cercetător Științific Stagiari

Participări la foruri științifice naționale și internaționale:

6-7 Octombrie 2016 –The 3rd International Conference on Health Technology Management. Prezentarea raportului: „Guiding of endothelial cells targeted with semiconductor material nanoparticles”, Chișinău, Moldova.

26 - 28 Noiembrie 2015 – Conferința anuală a Studenților, Masteranzilor, Doctoranzilor și cercetătorilor științifici ai UTM. Prezentarea „Cultivarea celulelor endoteliale pe suprafețe funcționalizate cu nanoparticule în baza GaN”.

24 – 25 Septembrie 2015 – Humboldt Kolleg „Science and Society: The Use of Light”. Prezentarea lucrării: „Behaviour of endothelial cells on surfaces functionalized by GaN nanoparticles”, Chișinău, Moldova.

23 – 26 Septembrie 2015 – The 3rd International Conference on Nanotechnology and Biomedical Engineering. Prezentarea lucrării: „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”. Chișinău, Moldova.

1 – 4 Septembrie 2015 – ROMOPTO 2015. Prezentarea lucrării: „Optoelectronic properties of gallium nitride thin membranes”, București, Romania.

10 – 11 Aprilie 2014 – 2nd Regional Workshop on Health Technology Management. Prezentarea lucrării: „Fabrication of nanoporous GaN nanomembranes”. Chișinău, Moldova.

Lucrări științifice:

13 lucrări științifice publicate în reviste recenzate;

26 de publicații la conferințe naționale și internaționale;

1 brevet de invenție.

Premii, mențiuni, distincții, titluri onorifice:

Bursa de excelență a Guvernului – anul 2015

Bursa Federației Mondiale a Savanților – Iulie 2014 – Iunie 2015

Bursa Serviciului de Schimb Academic German pentru stagii de cercetare științifică la Universitatea de Medicină din Hannover în perioada 2014 – 2016.

Medalia de aur la expoziția EIS Infoinvent 2015 cu lucrarea „Metodă de stimulare a motilității tractului gastrointestinal”

Medalia de argint la salonul internațional de invenții Geneva 2016 cu lucrarea „Nanotechnology for artificial stimulation of the motility of gastrointestinal tract”

Apartenența la societăți/asociații științifice naționale, internaționale:

1. 2015 – prezent: membru în calitate de student al organizației internaționale de optică și fonică SPIE

Cunoașterea limbilor:

Limba maternă: Limba română;

Limba rusă: Nivel intermediar;

Limba engleză: Nivel avansat;

Limba franceză: Nivel elementar;

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. +37322509920

e-mail: tudor.braniste@cnstm.utm.md, braniste_tudor@yahoo.com