

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI**



Cu titlu de manuscris

C.Z.U: 621.315.592

**CIOBANU VLADIMIR**

**REȚELE DE NANO-MEMBRANE ȘI STRUCTURI TUBULARE DIN GaN ȘI  
TiO<sub>2</sub> PENTRU APLICAȚII ÎN SISTEME MEMRISTIVE ȘI BIOMEDICINĂ**

**134.01 - FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR**

**Rezumatul științific al tezei de doctor în fizică**

**CHIȘINĂU, 2022**

Teza a fost elaborată în cadrul **Centrului Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei**. Studiile de doctorat au fost efectuate în cadrul **Școlii Doctorale a Universității Tehnice**.

**Conducător științific:**

**TIGHINEANU Ion** doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, academician, președinte al AȘM.

**Referenți oficiali:**

**CARAMAN Mihail** doctor habilitat, în științe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea de Stat a Moldovei.

**CULIUC Leonid** academician al Academiei de Științe a Moldovei, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Institutul de Fizică Aplicată.

**MONAICO Eduard** doctor, conferențiar cercetător, Universitatea Tehnică a Moldovei.

**Componenta nominală a Consiliului Științific Specializat:**

**ȚÎULEANU Dumitru** membru corespondent al Academiei de Științe a Moldovei, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei, *președintele CD*.

**RAILEAN Serghei** doctor, conferențiar universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei, *secretarul științific al CD*.

**RUSU Emil** doctor habilitat în științe tehnice, conferențiar universitar, Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii "D. Ghițu", *membru al CD*.

**Susținerea tezei va avea loc la 18 ianuarie 2023, ora 15:00, în ședința Comisiei de Doctorat din cadrul Școlii Doctorale a UTM (aprobată prin decizia Consiliului Științific al UTM, din 23 mai 2022, proces verbal nr. 4), strada Studenților 9/7, bl. 3, aud. 3-414, MD-2068, Chișinău, Moldova.**

Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Universității Tehnice a Moldovei și pe pagina web a ANACEC ([www.cnaa.md](http://www.cnaa.md)).

**Secretar științific al Comisiei de Doctorat:**

doctor în tehnică, conferențiar universitar \_\_\_\_\_ RAILEAN Serghei

**Conducător științific:**

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

**Autor:** \_\_\_\_\_ CIOBANU Vladimir

© Ciobanu Vladimir, 2022

## REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

### **Actualitatea temei investigate**

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

Cercetătorii de la Universitatea Carolina de Nord au demonstrat de asemenea că GaN este material non-toxic, ce poate fi utilizat pentru diverse implanturi biomedicale, de la electrozi pentru terapia neuro-stimulativă a pacienților cu Alzheimer, până la tranzistori pentru monitorizarea chimiei sângelui [2].

Oxidul de titan ( $\text{TiO}_2$ ) este un alt semiconductor intens studiat datorită proprietăților fotocatalitice, eficienței în conversia energiei solare, precum și datorită posibilității de utilizare în dispozitivele electronice actuale. Nanomaterialele uni-dimensionale (1D), precum sunt nanotuburile obținute prin anodizarea foliilor de Ti, au demonstrat o eficiență sporită în conversia energiei solare [3], grație efectului de împrăștiere înaltă a luminii în interiorul structurilor. Nanotuburile din  $\text{TiO}_2$  având o suprafață activă enormă și un raport foarte mare al suprafeței la volum, sunt foarte promițătoare pentru purificarea aerului sau apelor reziduale [4], utilizarea acestora ca micro sau nanofiltre, acoperiri cu proprietăți de auto-curățare, precum și pentru conversia energiei solare prin combinarea acestora cu coloranți de sensibilizare [5].

### **Descrierea situației în domeniul de cercetare și identificarea problemelor de cercetare**

Procesul de obținere a nanostructurilor din  $\text{TiO}_2$  este studiat deja de câteva decenii, utilizând diverse tehnici, care la etapa actuală sunt cost-efective pentru producerea la scară largă. Nanotuburile de  $\text{TiO}_2$  au fost de asemenea studiate de-a lungul anilor, tehnica de obținere cea mai eficientă propusă fiind corodarea electrochimică în diferiți electroliți. În dependență de electroliții aleși, nanotuburile pot fi limitate în dimensiuni, precum lungimea acestora, diametrul intern sau extern, sau în posibilitatea de a controla treptat diametrul de-a lungul tuburilor. Acesta este un aspect principal în

studiul nanotuburilor pentru aplicații fotocatalitice, în biomedicină sau în calitate de nanomotoare [6] pentru transport de anumite molecule.

După elaborarea primului memristor experimental [7], tot mai multe grupuri de cercetători tind să elaboreze noi tipuri de astfel de componente în baza diferitor materiale, precum și în diverse configurații, și să dezvolte circuite ce ar asigura viteze de calcul mult mai rapide și un consum de energie mult mai redus decât tehnologia actuală.

Cele mai promițătoare aplicații ale memristorilor sunt memoriile non-volatile [8]. Acestea pot fi elaborate în baza dinamicii rezistenței memristorului. Memoriile non-volatile în baza memristorilor ar putea stoca o cantitate mult mai mare de informație pe o unitate de suprafață în comparație cu tehnologia actuală. O eficiență și mai înaltă poate fi obținută prin utilizarea memristorilor ce pot memoriza mai multe stări logice.

Micro- și nanomotoarele cu propulsie autonomă în mediul lichid este un subiect intens studiat la etapa actuală, având un potențial aplicativ destul de înalt, spre exemplu în biologie și medicină, pentru manipularea celulelor sau bacteriilor patogene circulatorii din corpul uman [9]. Transportul medicamentelor, hipertermia pentru tratarea cancerului și chirurgia autonomă reprezintă la fel subiecte cu perspectivă.

Dezvoltarea materialelor ultra-ușoare în baza semiconductorilor ar putea treptat înlocui materialele masive, în special, când acestea sunt elaborate din materiale cu stabilitate chimică ridicată sau stabilitate la radiație cu energii înalte. Aeromaterialele elaborate în baza GaN ar putea fi folosite pe larg în industria aerospațială [10].

### **Scopul și obiectivele cercetării**

Scopul lucrării constă în elaborarea și optimizarea condițiilor tehnologice de fabricare a structurilor de dimensiuni reduse în baza GaN, TiO<sub>2</sub> și Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu proprietăți unice și stabilirea direcțiilor aplicative ale acestora în domeniul electronicii, mediului ambiant și în medicină.

### **Obiectivele cercetării**

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

2. Studiul fotocatalitic al structurilor nanotubulare din TiO<sub>2</sub> pentru degradarea compușilor organici.

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

4. Elaborarea condițiilor tehnologice de fabricare a aeromaterialelor, precum aero-GaN și aero-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, și caracterizarea fizico-chimică a acestora prin diferite tehnici. Un obiectiv specific este caracterizarea electrodinamică a aeromaterialelor în diapazonul de frecvențe THz, întrucât sistemele de comunicație actuale, precum și cele de viitor, lucrează sau urmează să lucreze în regim THz la frecvențe tot mai mari, ce vor permite transferul de date cu viteze ultra-înalte. Cu toate acestea, radiația THz poate avea efecte adverse asupra sănătății oamenilor sau asupra echipamentelor electronice utilizate în comunicație, datorită interferențelor, de aceea este important de a găsi metode de protecție împotriva la astfel de radiații.

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

### **Metodologia cercetării științifice**

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

Pentru realizarea obiectivelor tezei au fost utilizate următoarele metode tehnologice:

- Pentru obținerea nanotuburilor de oxid de titan a fost utilizată tehnica corodării electrochimice, precum și corodarea uscată în plasmă;
- Microtuburile din GaN și aeromaterialele din GaN și Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au fost obținute prin creșterea epitaxială din faza hidridă de vapori;
- Membranele ultrasubțiri de GaN au fost obținute prin tehnica litografiei cu sarcină de suprafață urmată de corodarea fotoelectrochimică;
- Materialele elaborate au fost caracterizate prin utilizarea următoarelor tehnici: microscopia electronică cu scanare și microscopia de forță atomică pentru studiul morfologiei; difracția razelor X și microscopia electronică prin transmisie pentru caracterizarea structurală; spectroscopia Raman, fotoluminescența, catodoluminescența, spectroscopia de raze X cu dispersie de energie, spectroscopia emisiei fotoelectronice pentru studiul compoziției chimice de suprafață; microscopia optică și spectroscopia UV/Vis pentru studiul absorbției lichidelor.

### **Noutatea și originalitatea științifică**

- Au fost elaborate structuri nanotubulare din TiO<sub>2</sub> cu diametrul intern al tuburilor ce scade gradual de-a lungul tubului, care este un aspect principal în vederea utilizării acestor structuri în

calitate de micro- sau nanomotoare, inclusiv cu proprietăți Cargo în cazul rețelelor constituite din mai multe nanotuburi, sau pentru creșterea eficienței de degradare a compușilor organici;

- În premieră au fost elaborate structuri tubulare din GaN cu grosimea pereților de dimensiuni nanometrice cu arhitectura internă complexă și a fost demonstrată aplicabilitatea acestora în calitate de micromotoare;

- Pentru prima dată a fost studiat efectul memristiv pe membrane ultrasubțiri de GaN în diverse configurații și a fost demonstrat procesul de învățare a stimulilor externi sau de resetare, un proces identic cu acel observat în sinapsele biologice;

- În premieră au fost elaborate aeromateriale în baza nitrurii de galiu și a oxidului de galiu și investigate proprietățile lor fizico-chimice, fiind identificate posibilități de utilizare a acestora în calitate de senzori de presiune sau materiale pentru ecranarea foarte eficientă a radiației electromagnetice la frecvențe înalte (GHz și THz);

- A fost investigată interacțiunea nanoparticulelor de GaN și ZnO cu proteinele (albumina din ser de bovin – BSA) prin diverse tehnici, precum și efectul citotoxicității acestor complexe asupra celulelor vii.

**Problema științifică soluționată** constă în elaborarea și optimizarea tehnologiei de fabricare a structurilor tubulare din GaN și TiO<sub>2</sub> prin metode cost-efective, fabricarea aeromaterialelor din GaN și Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, studiul proprietăților materialelor elaborate și identificarea aplicațiilor în domeniile medicinei, mediului ambient și electronicii.

### **Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării**

- Elaborarea micro- și nanomotoarelor în baza materialelor GaN și TiO<sub>2</sub>, materiale care anterior s-au dovedit a fi biocompatibile, precum și demonstrarea efectului Cargo, deschide calea spre aplicații în biomedicină și anume în transportul dirijat al medicamentelor, proteinelor specifice sau chiar al celulelor.

- Nanotuburile din TiO<sub>2</sub>, inclusiv și cele funcționalizate sau dopate cu metale nobile, cu ambele capete deschise, demonstrează o eficiență sporită în degradarea compușilor organici. Aceste demonstrații permit utilizarea acestor structuri pe larg în curățirea apelor reziduale sau pentru purificarea aerului.

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

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

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

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

- Caracterizarea electrodinamică, optică și chimică a aeromaterialelor din GaN și Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> demonstrează posibilele mecanisme de absorbție, reflexie sau transmisie în material într-un diapazon larg de frecvențe.

- A fost demonstrat că aero-GaN este efectiv în ecranarea radiației electromagnetice cu frecvențe înalte, pe când aeromaterialul în baza aero-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> posedă o reflectivitate ultra-joasă și transparență înaltă într-un diapazon ultra-larg de frecvențe ce ar permite utilizarea materialului în diverse aplicații în electronică sau IoT.

### **Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere**

1. Rețelele de nanotuburi din TiO<sub>2</sub> cu diametrul extern de 200 nm și cel intern ce variază de-a lungul tubului de la 120 nm la 50 nm sunt capabile de autopropulsie prin soluție apoasă la iradierea cu lumină UV cu densitatea puterii minime de 0,02 mW/cm<sup>2</sup>.

2. Viteza de propulsie a micromotoarelor pe baza rețelilor de nanotuburi din TiO<sub>2</sub> este de în jur de 5,4 μm/s în cazul soluției ce conține H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> și scade de aproximativ 5 ori în cazul utilizării apei deionizate.

3. Micromotoarele din TiO<sub>2</sub> ce presupun efectul colectiv a mai multor nanotuburi, sunt capabile de a transporta microparticule prin lichid în urma activării fotocatalitice cu lumina UV, viteza de propulsie rămânând nemodificată, iar timpul de răspuns la pornirea/oprirea luminii fiind scurt.

4. Tratamentul termic al nanotuburilor din TiO<sub>2</sub> la 450 °C, 650 °C și 850 °C duce la modificarea structurii cristaline a materialului (rutil, faza mixtă, anatas) și respectiv la activitatea fotocatalitică mai intensă, acestea fiind capabile să degradeze circa 85 % din compusul organic MB

timp de 25 min sub iradierea cu lumină UV în cazul probelor tratate la 650 °C și circa 50 % în 25 min din MB la iradierea cu lumină vizibilă în cazul probelor tratate la 850 °C.

5. Doparea nanotuburilor din TiO<sub>2</sub> cu Ag rezultă în eficiență mai mare de degradare a compusului organic Rhodamina B timp de 5h în comparație cu materialul inițial cu faza anatas, dopat cu alte metale nobile (Au sau Pt), sau materialul funcționalizat cu metale nobile.

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

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

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

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

### **Aprobarea rezultatelor științifice**

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

1. „The 5<sup>th</sup> International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering”, November 3 - 5, 2021, Chisinau, Moldova.

2. Bristol Center for Functional Nanomaterials Annual Conference, September 17 - 18, 2020, Bristol, UK.

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

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

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



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

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

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

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

10. International Scientific Conference Light and Photonics: Science and Technology, 22<sup>th</sup> May, 2015, Alecu Russo Balti State University, Bălți, Moldova.

- Medalie de argint la expoziția “EUROINVENT” - 2022. Large-Sized Nanocrystalline Ultrathin  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Membranes Fabricated by Surface Charge Lithography, Iași, Romania, 26 – 28 May 2022.

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

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

### **Publicații la tema tezei**

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

### **Volumul și structura lucrării**

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

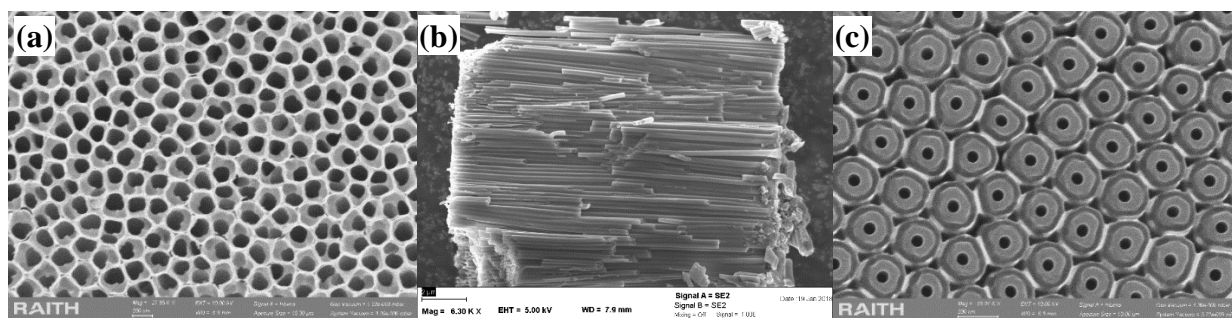
**Cuvinte cheie:** GaN, TiO<sub>2</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aeromateriale, micromotoare, memristori, sinapse artificiale, senzori de presiune, ecranare THz, coroană de protein.

## CONȚINUTUL TEZEI

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

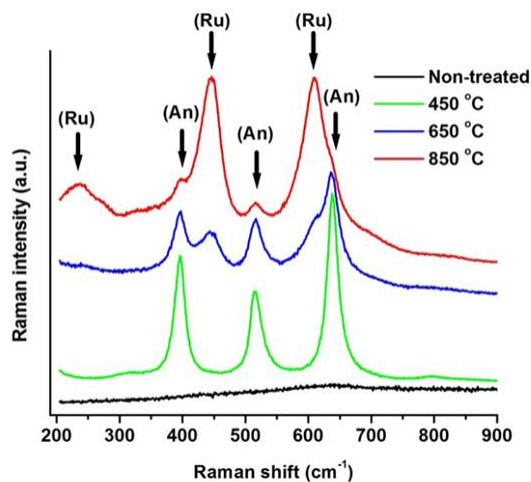
În **capitolul 2** sunt descrise succint tehnicile utilizate pentru elaborarea și caracterizarea nanomembranelor din nitrură de galiu, nanotuburilor din oxid de titan, precum și a aeromaterialelor elaborate în baza nitrurii de galiu și a oxidului de galiu. Sunt ilustrate schematic majoritatea echipamentelor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

În **capitolul 3** sunt descrise detaliat caracterizările nanotuburilor de oxid de titan și nitrură de galiu utilizate ca micro- și nanomotoare. Folosind tehnica corodării electrochimice și a procesului de corodare uscată în plasmă reactivă de Ar și SF<sub>6</sub>, a fost posibil de a obține rețele din nanotuburi de oxid de titan cu ambele capete deschise (figura 1).



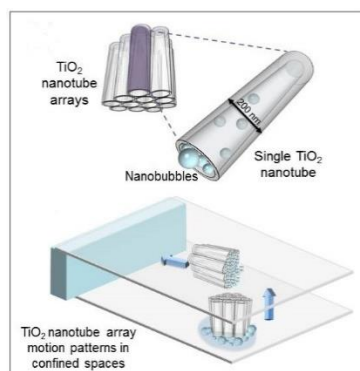
**Fig. 1. Imagini SEM ale unei membrane compusă din nanotuburi de TiO<sub>2</sub>: (a) vedere de sus, (b) vedere în secțiune transversală, (c) capătul de jos deschis după corodarea uscată în plasmă [4].**

Deoarece nanotuburile inițiale din TiO<sub>2</sub> au structura cristalină amorfă, acestea posedă o activitate fotocatalitică foarte slabă. Pentru posibila utilizare a acestora în aplicațiile propuse, este necesar de a trata termic materialul în scopul cristalizării. În funcție de regimul de tratament termic, materialul poate fi transformat în faza anatas, rutil sau un amestec al acestor faze. În urma caracterizărilor structurale cu ajutorul tehnicii TEM sau al spectroscopiei Raman, prezentată în figura 2, a fost demonstrat procesul de transformare a materialului în diferite faze cristaline.



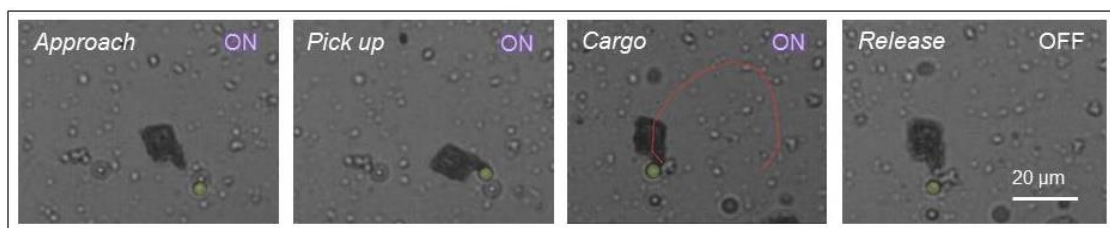
**Fig. 2. Caracterizarea Raman a nanotuburilor de TiO<sub>2</sub> tratate termic la diferite temperaturi care demonstrează structuri cristaline distincte ale acestor nanotuburi în dependență de temperatura tratamentului termic [6].**

S-a demonstrat că nanotuburile individuale de TiO<sub>2</sub> cu diametrul intern ce scade gradual de la 120 nm la 50 nm, se pot autopropulsa prin lichid cu un conținut redus de peroxid de hidrogen atunci când acestea sunt iradiate cu lumină UV. Efectul dat este observat și în apă pură, însă, viteza de propulsie în acest caz este mai mică. Autopropulsia prin lichid este cauzată de reacțiile chimice ce au loc la interfața materialului cu lichidul prin descompunerea H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> și formarea bulelor de gaz odată cu activarea fotocatalitică, care, datorită geometriei tuburilor, vor tinde să migreze către capătul cu diametru mai mare. Astfel, eliberarea acestor bule va crea o forță care va împinge nanotuburile prin lichid. Schematica micromotoarelor formate din câteva nanotuburi din TiO<sub>2</sub> și design-ul celulei în care au fost investigate micromotoarele sunt reprezentate în figura 3.



**Fig. 3. Ilustrarea schematică a unui cluster format din nanotuburi de TiO<sub>2</sub> cu forma conică precum și ilustrarea schematică a platformei utilizate pentru studiul mișcării clusterelor și nanotuburilor de TiO<sub>2</sub> în lichid sub acțiunea luminii UV [6].**

Un alt efect interesant observat constă în posibilitatea de transport a microparticulelor prin lichid de către rețelele de nanotuburi ce lucrează colectiv în scopul captării, transportului particulei la conectarea luminii UV și eliberarea acestora în momentul stingerii luminii UV, timpul de răspuns fiind foarte scurt (a se vedea figura 4).

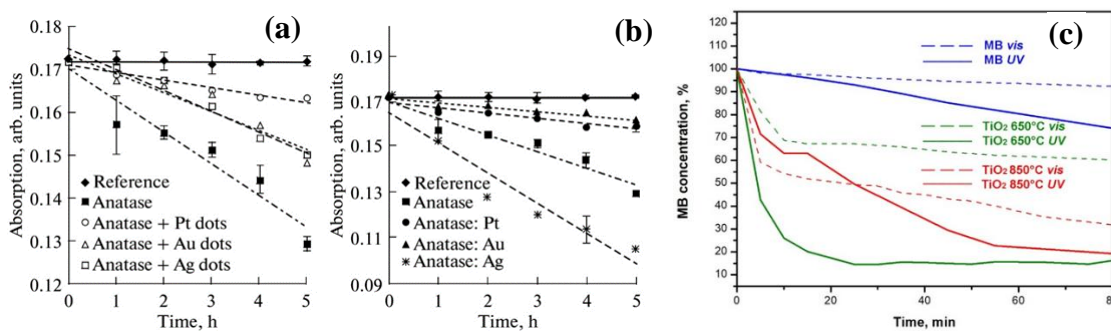


**Fig. 4. Imagini optice ale unui cluster din nanotuburi de TiO<sub>2</sub> demonstrând efectul Cargo de încărcare și transport. Eliberarea particulelor are loc la deconectarea luminii UV [6].**

Nanotuburile de TiO<sub>2</sub> s-au dovedit a fi eficiente în degradarea compușilor organici precum Rhodamina B sau Albastru de metilen atât la iradierea cu lumină UV cât și cu cea vizibilă. În cadrul primului experiment, a fost comparată eficiența de degradare a Rhodaminei B cu nanotuburile cu structura amorfă și anatas, precum și cu cele anatas dopate sau funcționalizate cu metale nobile ca Au, Ag sau Pt. S-a dovedit că probele dopate cu Ag au o eficiență fotocatalitică sporită, în timp ce celelalte seturi de probe dimpotrivă duc la o scădere a eficienței de degradare a Rhodaminei B comparativ cu proba anatas (figura 5a, b).

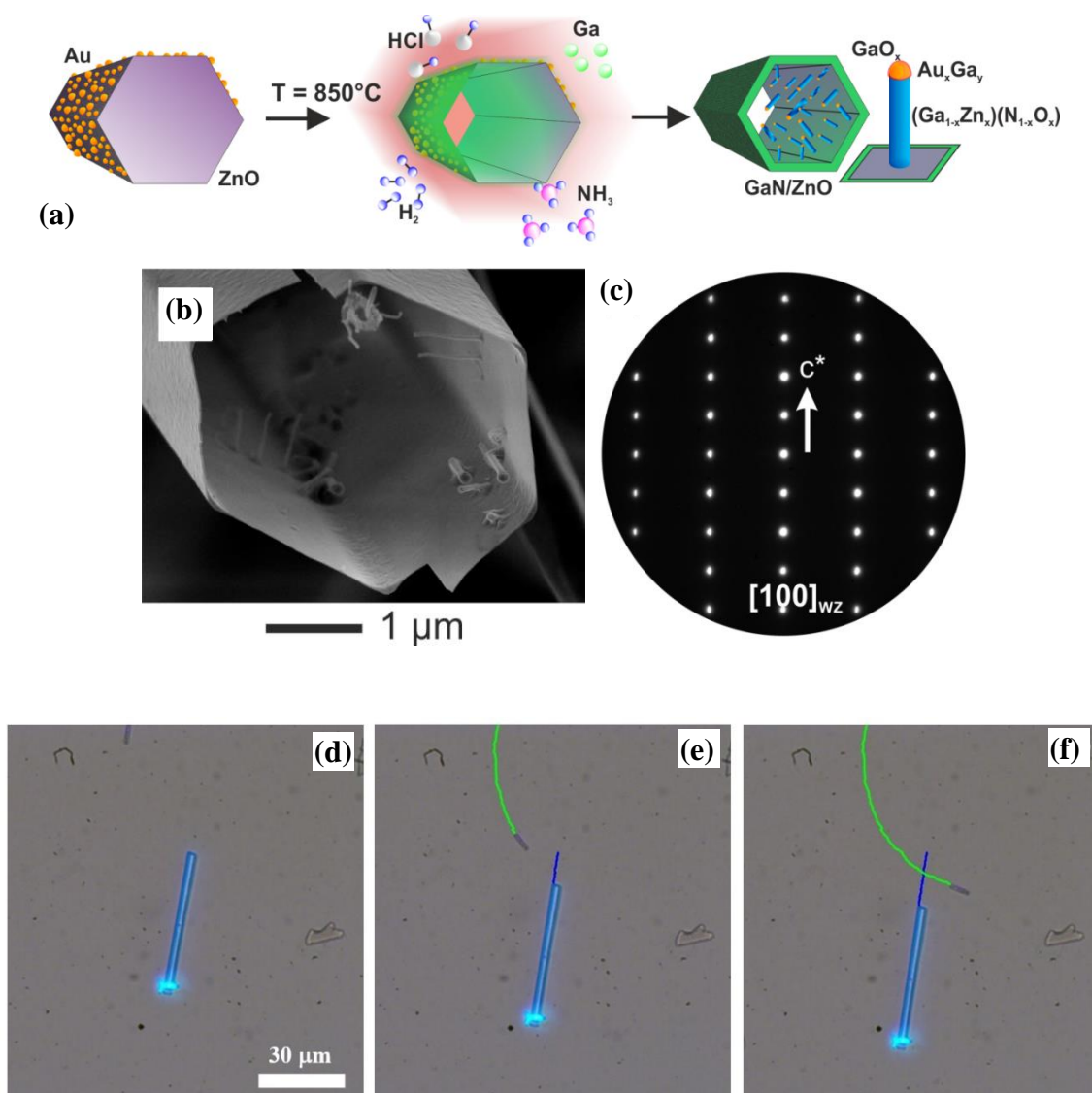
În cadrul experimentului de degradare a compusului organic Albastru de metilen, au fost utilizate două tipuri de probe: tratate la 650 °C și 850 °C. Acestea s-au dovedit a fi efective pentru degradarea Albastrului de metilen sub iradierea cu lumină vizibilă sau UV. Probele tratate la 850 °C,

unde predomină faza rutil, posedă cea mai înaltă rată de degradare sub lumina vizibilă, fiind observată o descompunere a MB până la concentrația de 50 % timp de 25 min, în timp ce probele tratate la 650 °C, în care predomină faza anatas, posedă cea mai înaltă rată de degradare fotocatalitică sub lumina UV, degradând circa 85 % din MB timp de 25 min (figura 5c) [4,11,12].



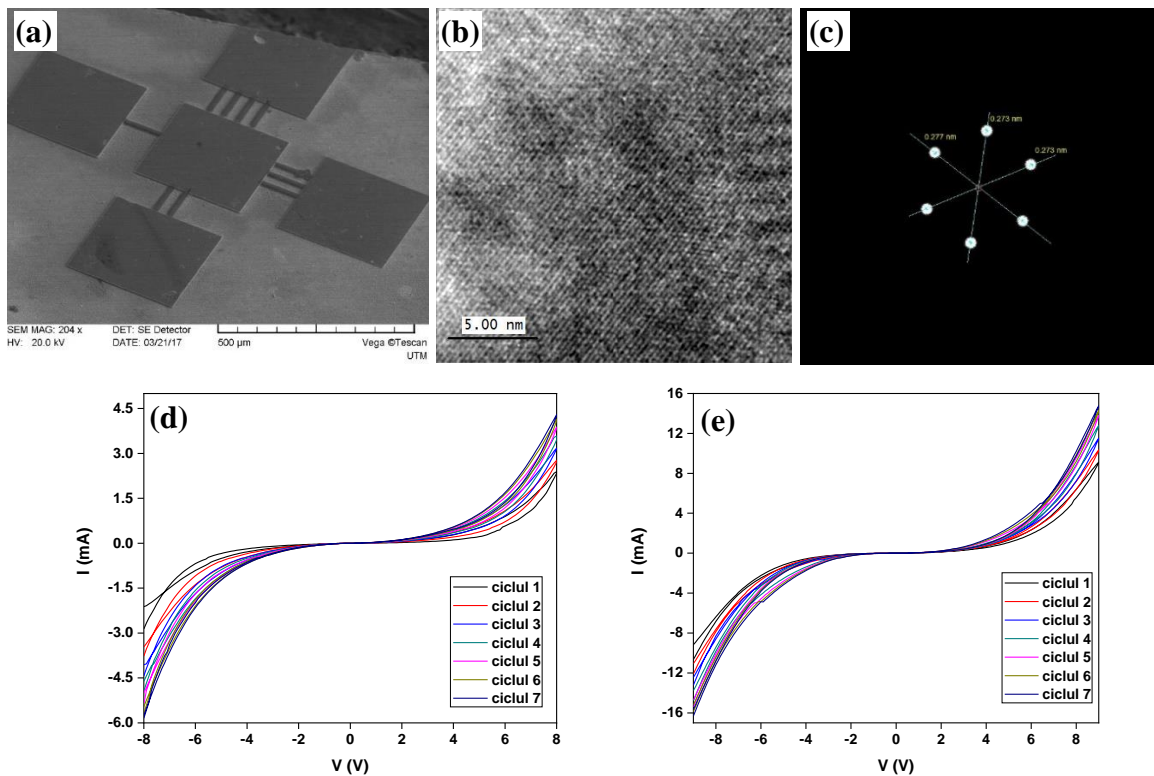
**Fig. 5. Dependența absorbției în timp în urma excitării cu lumina UV pentru probele de TiO<sub>2</sub> cu faza anatas: (a) dopate cu Au, Ag sau Pt, (b) funcționalizate cu nanodote metalice și (c) procesul de degradare a compusului MB în timp sub iradierea cu lumina UV sau vizibilă [4,11].**

Tot în acest capitol este descris procesul de elaborare și caracterizare structurală (figura 6b, c) detaliată a microtuburilor din GaN funcționalizate în interior cu dote de Au. Datorită prezenței doturilor metalice pe suprafața internă a pereților microtuburilor, în timpul procesului de creștere epitaxială și descompunerii ZnO la temperatura înaltă și mediului coroziv, are loc creșterea VLS a nanofirelor din (Ga<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)(N<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>) ce au la terminație dote metalice (figura 6a). Imaginea SEM din figura 6b ilustrează morfologia microtuburilor și a nanofirelor crescute pe suprafața internă. Pata de difracție TEM demonstrează că microtuburile sunt monocristaline și au direcția *c* de creștere. S-a dovedit că aceste microtuburi funcționalizate posedă activitate fotocatalitică în urma iradierii cu lumină UV, iar în urma descompunerii H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> are loc propulsia acestora prin lichid. Mișcarea în lichid a acestor micromotoare este datorată procesului de difuzoforeză [13]. S-a demonstrat că microtuburile cu dimensiuni mai mari posedă o viteză de propulsie mai mică, de exemplu un microtub cu diametrul de 4,6 μm și lungimea de 32 μm avea o viteză de 1,4 μm/s, în timp ce alt microtub cu diametrul de 0,9 μm și lungimea de 2 μm atinge o viteză de propulsie de 5,5 μm/s (figura 6d-f). Spectrul de viteze observat poate fi cauzat în primul rând de masa pe care o posedă microtuburile, dar și de diferența dintre densitatea de specii chimice produse în interiorul microtuburilor în urma reacțiilor fotocatalitice.



**Fig. 6. (a) Ilustrarea schematică a procesului de creștere a microtuburilor de GaN funcționalizate cu doturi din Au; (b) imagine SEM ce ilustrează morfologia externă și internă a unui microtub și (c) pata de difracție TEM. (d-f) Imagini optice și direcțiile de mișcare a două microtuburi ce diferă în dimensiuni. Mișcarea în timpul iradierii cu lumină UV la (d)  $t = 0$  s, (e)  $t = 5$  s, și (f)  $t = 10$  s. Microtubul cu dimensiuni mai mici are o propulsie de 4 ori mai mare. În experiment a fost utilizată lampă UV cu puterea de 50 W [13].**

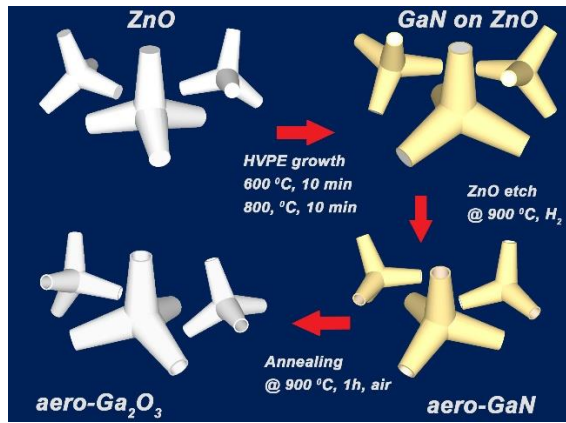
În **capitolul 4** sunt descrise detaliat procesele de obținere a structurilor 2D din GaN, caracterizarea structurală (figura 7a-c), elaborarea memristorilor în baza structurilor date și caracterizarea electrică a memristorilor în diferite configurații (figura 7d, e).



**Fig. 7. (a) Imaginea SEM al circuitului cu 3 membrane de GaN în conexiune paralelă; (b, c) imaginea HRTEM și analiza FFT din acestea; (d, e) dependențele curent - tensiune pentru un memristor și trei memristori în baza membranelor de GaN la aplicarea ciclurilor consecutive de tensiune [14].**

A fost demonstrat că rețelele de membrane ultrasubțiri de GaN monocristaline aranjate în configurație paralelă sunt capabile de a efectua procese simple de învățare/dezvățare și de a memoriza răspunsuri la anumiți stimuli electrici. Mecanismul procesului de învățare/adaptare este datorat ocupării progresive a stărilor de suprafață ca rezultat al migrării sarcinilor negative captate sub influența câmpului electric indus de capcane. Odată cu creșterea numărului de memristori conectați în paralel, procesul de învățare devine mai rapid, de exemplu a fost demonstrat că în rezultatul conectării în paralel a trei memristori, timpul de învățare a stimulului extern se reduce cu circa 30 % în comparație cu un singur memristor în baza membranei de GaN. În plus, asimetria răspunsului curentului în timp, la excitarea cu tensiune pozitivă sau negativă scade semnificativ odată cu creșterea numărului de membrane conectate în paralel, în timp ce timpul mediu de atingere a stării de echilibru rămâne practic același.

Tot în acest capitol sunt descrise procesele de fabricare a aeromaterialelor din GaN și Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. În figura 8 este reprezentat schematic procesul de obținere a aeromaterialelor descrise.



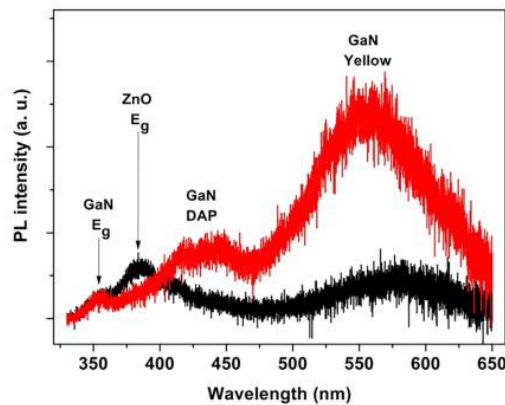
**Fig. 8. Reprezentarea schematică a rutei tehnologice de obținere a aero-GaN și aero-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [15].**

Aeromaterialele fabricate au o porozitate de circa 93 % calculată conform relației 1:

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

unde  $\rho_a$  reprezintă densitatea aparentă a aeromaterialului determinată din raportul masei totale a aero-GaN la volumul acestuia, iar  $\rho_t$  reprezintă densitatea reală a materialului masiv ( $\rho_{\text{GaN}} = 6,15 \text{ g/cm}^3$ ).

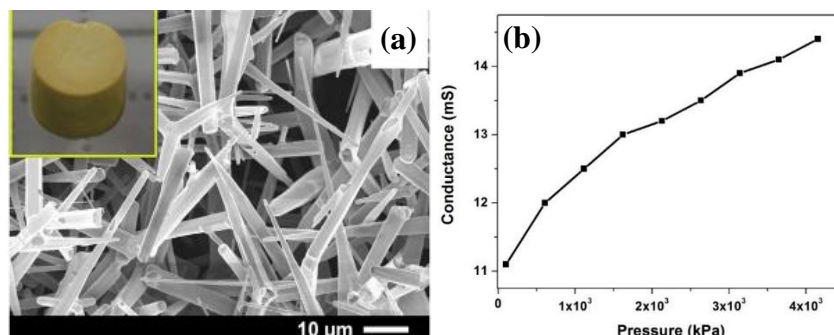
Aeromaterialul din GaN posedă un strat ultrasubțire de ZnO pe suprafața internă a microtuburilor, iar în urma unui proces de tratament la 900 °C în atmosferă de hidrogen, acest strat poate fi descompus până la concentrații finale de sub 1 %. Acest rezultat a fost confirmat prin studiul fotoluminescenței care este prezentat în figura 9.



**Fig. 9. Spectrul micro-FL UV al aero-GaN înainte (curba neagră) și după (curba roșie) tratamentul în hidrogen [16].**

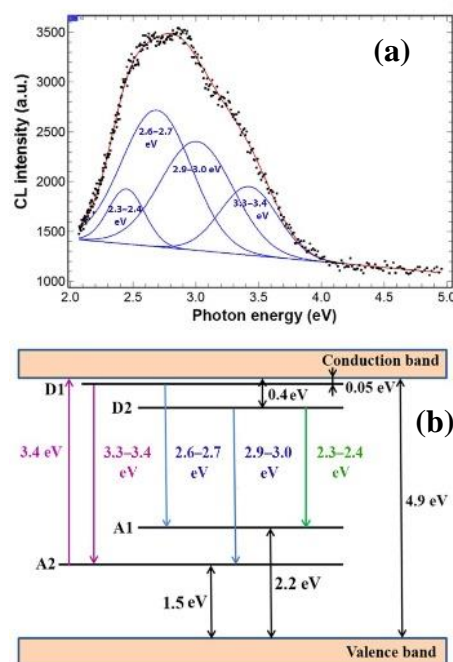
A fost demonstrată utilizarea aero-GaN în calitate de senzor de presiune cu posibilitatea de măsurare până la 40 atmosfere. În figura 10 este ilustrată imaginea SEM ce reflectă morfologia materialului și răspunsul electric al senzorului elaborat în funcție de presiune.





**Fig. 10. (a) Imaginea SEM și (b) răspunsul electric al sensorului de presiune în baza aero-GaN [16,17].**

Aeromaterialul din  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  obținut în urma tratamentului termic al aero-GaN s-a dovedit a avea un spectru larg de emisie conform rezultatelor spectroscopiei catodoluminescenței (a se vedea figura 11a), iar în urma descompunerii spectrului s-au găsit maximele principale de emisie care pot fi atribuite nivelelor acceptoare și donoare din material.

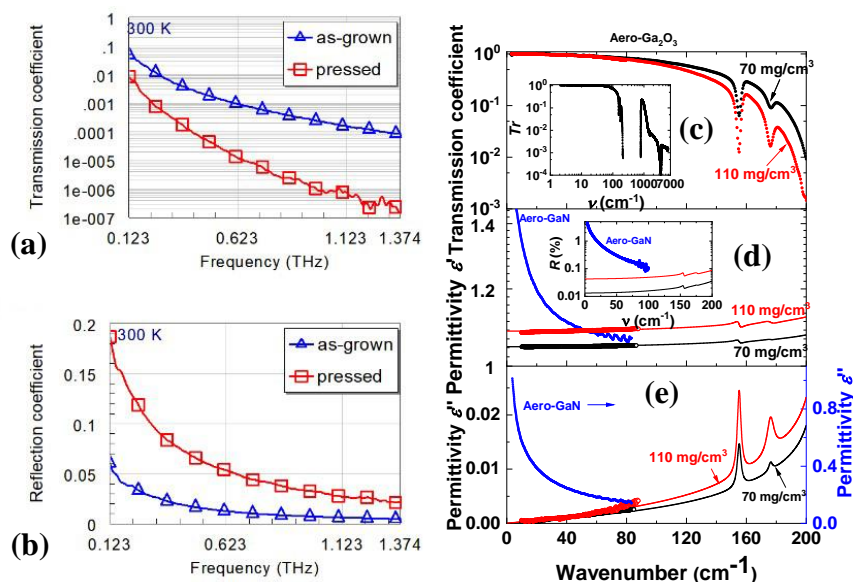


**Fig. 11. (a) Spectrul CL măsurat al aero- $\text{Ga}_2\text{O}_3$  și maximele determinate după descompunerea spectrului; (b) diagrama benzilor energetice și a tranzițiilor electronice în aero- $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [15].**

Conform modelului elaborat (a se vedea figura 11b), cele 2 benzi albastre de emisie de la (2,6 - 2,7) eV și (2,9 - 3,0) eV provin de la tranzițiile electronice de la nivelele D1 la A1 și de la D2 la A2, respectiv. Banda de emisie UV de la (3,3 – 3,4) eV poate fi atribuită recombinării unui electron de pe nivelul donor D1 cu un gol de pe nivelul acceptor A2, în timp ce banda de emisie verde de la (2,3 –

2,4) eV poate fi atribuită tranziției electronice de pe nivelul D2 pe A1. Nivelele donoare pot fi formate de către vacanțele de oxigen ( $V_{O^X}$ ) și interstițiile de  $Ga^{2+}$  în timp ce nivelele acceptoare pot fi atribuite vacanțelor de Ga ( $V_{Ga^X}$ ) și perechilor vacanțelor Ga-O [ $(V_{Ga}, V_O)^X$ ]. Benzile CL de la 2,4, 2,7 și 3,0 eV au fost descrise anterior ca fiind atribuite recombinării perechilor donoare-acceptoare ce implică același donor, în timp ce acceptorii sunt atribuiți oxigenului interstițial ( $O_i^0$ ), vacanțelor de  $Ga^{2-}$ , și perechilor vacanțelor Ga-O [ $(V_{Ga}, V_O)^{1-}$ ], respectiv [18]. Acceptorii implicați în recombinarea perechilor donori-acceptori ce generează banda de emisie verde de la 2,3 eV au fost de asemenea atribuiți fie oxigenului interstițial ( $O_i^0$ ), vacanțelor de Ga octaedrale ( $V_{Ga^{2-}}$ ) sau vacanțelor de Ga tetraedrale ( $V_{Ga^{1-}}$ ) [19].

Aeromaterialele fabricate au fost caracterizate electrodinamic în diapazonul de frecvențe bandă-X și THz (a se vedea figura 12).



**Fig. 12.** Coeficienții măsurati de transmisie (a) și reflexie (b) în funcție de frecvență la temperatura camerei ai probelor de aero-GaN cu densitatea de  $0,3 \text{ g/cm}^3$  (marcat pe grafic „as-grown”) și  $0,35 \text{ g/cm}^3$  (marcat ca „pressed”) [21]; Caracterizarea electrodinamică în diapazonul THz a probelor de  $Ga_2O_3$  cu densitățile de  $70 \text{ mg/cm}^3$  și  $110 \text{ mg/cm}^3$ , precum și a aero-GaN cu densitatea de  $15 \text{ mg/cm}^3$ : coeficientul de transmisie  $Tr$  (c), partea reală  $\epsilon'$  (d) și imaginara  $\epsilon''$  (e) a permitivității dielectrice. Curbele cu puncte din figura (d) și (e) reprezintă datele THz ale permitivității. Inserția în figura (c): spectrul măsurat al coeficientului de transmisie la frecvențe până la  $7000 \text{ cm}^{-1}$ . Inserția în figura (d): spectrul coeficientului de reflexie calculat în baza spectrului măsurat al părților reale și imaginare ale permitivității dielectrice folosind expresia standard Fresnel [20], [22].

În baza măsurărilor coeficienților de transmisie și reflexie, a fost demonstrat că eficacitatea de ecranare a probelor de aero-GaN depășește valoarea de 40 dB în diapazonul 0.25 – 1.37 THz, pe când aero-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> posedă reflectivitate foarte joasă și transparență înaltă într-un diapazon larg de frecvențe în domeniul spectral ce acoperă banda-X și regiunea THz, până la 3 THz [20].

La finele capitolului 4 este descris studiul interacțiunii dintre nanoparticulele comerciale de GaN și ZnO și Albumina din Ser Bovin folosind diverse tehnici, precum și interacțiunea acestora cu celule vii (keratinocite HaCaT) în vederea determinării citotoxicității acestor complexe formate din nanoparticule cu coroană de proteine.

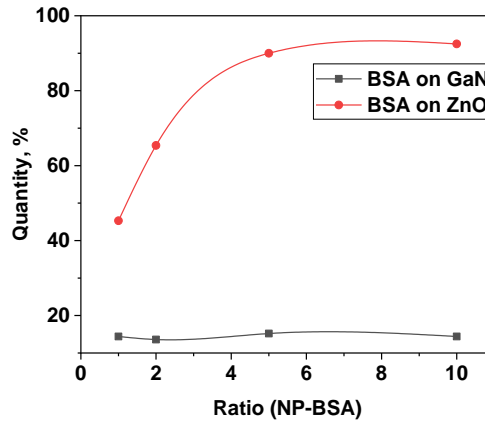
În tabelul 1 sunt indicate dimensiunile hidrodinamice și potențialul Zeta al nanoparticulelor de ZnO stabilizate în apă deionizată și ale celor de GaN stabilizate cu soluție buffer de citrat, precum și dimensiunile complexelor formate din nanoparticule cu coroana de proteine în urma incubării acestora timp de 1 oră.

**Tabelul 1. Distribuția după mărimea hidrodinamică a NP incubate cu BSA la diferite rate [23].**

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

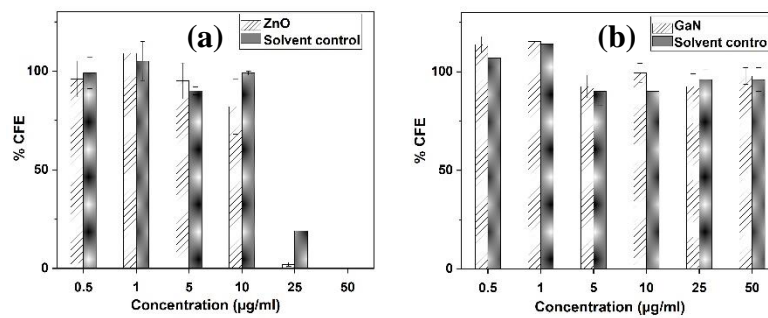
Studiul dat demonstrează că în cazul nanoparticulelor de GaN, o cantitate foarte mică de proteine sunt adsorbite pe suprafața materialului în comparație cu nanoparticulele de ZnO. Totodată, rata de amestec a NP cu BSA este un factor important în ceea ce privește stabilitatea nanoparticulelor în soluție, de exemplu o rată de 5:1 (NP:BSA) duce la o agregare, iar acest lucru poate fi evitat prin mărirea concentrației de proteine în soluție.

Diferența în cantitatea de proteine adsorbite pe suprafața NP de ZnO și GaN este prezentată și în figura 13, incubând NP cu proteine la diferite rate.



**Fig. 13. Analiza cantitativă a adsorbției BSA pe suprafața NP de ZnO și GaN [23].**

Eliberarea ionilor de  $Zn^{2+}$  și  $Ga^{3+}$  din nanoparticulele incubate în mediul de cultură pot induce citotoxicitatea asupra celulelor keratinocite, precum a fost demonstrat în studiul viabilității celulelor (figura 14). NP de ZnO s-au dovedit a fi toxice la concentrații mai mari de 25  $\mu\text{g/ml}$ , în timp ce NP de GaN induc toxicitatea la concentrații mai mari de 70  $\mu\text{g/ml}$ .



**Fig. 14. Studiul citotoxicității NP de ZnO (a) și GaN (b) asupra liniei de celule HaCaT [23].**

## CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

În baza rezultatelor obținute sunt propuse următoarele concluzii generale:

1. Au fost optimizate condițiile de elaborare a nanotuburilor de  $\text{TiO}_2$  cu forma conică în interior, ale căror diametru scade treptat de la 120 nm la 50 nm, care posedă mișcare în urma iradierii cu lumină UV în soluție apoasă ce conține peroxid de hidrogen de 5%. În plus, a fost demonstrată capabilitatea acestor rețele de nanomotoare de a capta și a transporta obiecte de dimensiuni mici prin lichid, procesul fiind dirijat și instant prin aplicarea luminii UV. Mișcarea prin lichid este datorată de asemenea structurii cristaline a oxidului de titan, care poate fi ajustată în procesul de obținere prin tratamentul termic. Rețelele din nanotuburi de  $\text{TiO}_2$  cu faza mixtă anatas/rutil posedă cea mai înaltă eficiență sau viteză de mișcare în lichid ce conține  $\text{H}_2\text{O}_2$  precum și apă, ceea ce deschide calea spre noi aplicații practice în domeniul biomedicinii sau mediului ambiant [6].

2. Nanotuburile din  $\text{TiO}_2$  au fost investigate pentru descompunerea fotocatalitică a compușilor organici Rhodamina B și Albastru de metilen. Nanotuburile de  $\text{TiO}_2$  tratate termic la 500 °C precum și cele dopate cu Ag au demonstrat o eficiență sporită de degradare a Rhodaminei B, în timp ce doparea sau funcționalizarea cu nanodoturi de Au sau Pt pe suprafața nanotuburilor s-a dovedit a avea efect negativ în procesul fotocatalitic de degradare a Rhodaminei. Pe de altă parte, nanotuburile de  $\text{TiO}_2$  tratate la 650 °C și 850 °C s-au dovedit a fi efective și pentru degradarea Albastrului de metilen sub iradierea cu lumină vizibilă sau UV. Probele tratate la 850 °C, unde predomină faza rutil, posedă cea mai înaltă rată de degradare sub lumina vizibilă, în timp ce probele tratate la 650 °C, în care predomină faza anatas, posedă cea mai înaltă rată de degradare fotocatalitică sub lumina UV [4,11,12].

3. Au fost elaborate și caracterizate structuri microtubulare nanoarhitecturate de GaN/ZnO, decorate în interior cu nanofire din  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ , care au la terminație nanodoturi din aliaj AuGa. A fost demonstrat că aceste microtuburi, care pot acționa ca micromotoare, posedă reacții fotocatalitice intense în soluție apoasă, ce conține peroxid de hidrogen, la iradiere cu lumină UV. A fost stabilit că microtubul cu lungimea de 32  $\mu\text{m}$  și diametru 4,6  $\mu\text{m}$  posedă o viteză de mișcare în lichid de 1,4  $\mu\text{m/s}$ , în timp ce microtubul cu dimensiunea de 2  $\mu\text{m}$  și diametrul de 0,9  $\mu\text{m}$  are o viteză de mișcare în lichid de 5,5  $\mu\text{m/s}$  cu capabilitatea de a fi pornit/oprit instant la aprinderea/stingerea luminii UV. Mișcarea în lichid a acestor micromotoare este datorată procesului de difuzoforeză [13].

4. A fost demonstrat că rețelele de membrane ultrasubțiri de GaN monocristalin aranjate în configurație paralelă sunt capabile de a efectua procese simple de învățare/dezvățare și de a memoriza răspunsuri la anumiți stimuli electrici. Mecanismul procesului de învățare/adaptare este

datorat ocupării progresive a stărilor de suprafață ca rezultat al migrării sarcinilor negative captate sub influența câmpului electric indus de capcane. Odată cu creșterea numărului de memristori conectați în paralel, procesul de învățare devine mai rapid. În plus, asimetria răspunsului curentului în timp la excitarea cu tensiune pozitivă sau negativă scade semnificativ odată cu creșterea numărului de membrane conectate în paralel, în timp ce timpul mediu de atingere a stării de echilibru rămâne practic același [14,24–26].

5. A fost elaborat și demonstrat un senzor de presiune ultra-ușor în baza aero-GaN. Sensibilitatea nelineară a acestuia variază de la  $16,2 \cdot 10^{-3}$  la presiuni joase (5 atm), până la  $7,4 \cdot 10^{-3}$  la presiuni înalte (40 atm). Nivelul dat de sensibilitate și răspunsul curentului de ordinul zecilor de mA fac ca acești senzori să fie fezabili pentru utilizare în echipamentele portabile. Datorită structurii simple și robuste a senzorului, acesta este ideal pentru aplicații aerospațiale [16,17].

6. Au fost determinate și demonstrate experimental spectrele caracteristicilor electrodinamice ale aero-GaN în diapazonul THz, la frecvențele  $4 - 100 \text{ cm}^{-1}$  și temperaturile  $4 - 300 \text{ K}$ : părțile reale și imaginare ale indicelui de refracție, permitivității dielectrice și impedanței de suprafață. În baza măsurărilor coeficienților de transmisie și reflexie, a fost demonstrat că eficacitatea de ecranare a probelor de aero-GaN depășește valoarea de 40 dB în diapazonul  $0.25 - 1.37 \text{ THz}$ . Valoarea de 40 dB este necesară pentru aplicații industriale și este satisfăcătoare pentru o bandă largă de frecvențe [21].

7. A fost elaborat un material nou din nanoarhitecturi 3D poroase foarte ușoare ce constă din microtetrapozi de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  interconectați, cu grosimea pereților de dimensiuni nanometrice și cu compoziția chimică stoichiometrică. Acest material posedă reflectivitate foarte joasă și transparență înaltă într-un diapazon larg de frecvențe în domeniul spectral ce acoperă banda-X și regiunea THz, până la 3 THz [20].

8. A fost elaborat un studiu amplu al interacțiunii nanoparticulelor de GaN și Al:ZnO cu proteinele BSA. Nanoparticulele de ZnO au arătat o afinitate mai bună pentru proteine în comparație cu nanoparticulele de GaN. Ambele tipuri de NP s-au dovedit a fi stabile în timp în mediul de cultură cu o creștere nesemnificativă a dimensiunilor. Conform analizei structurii secundare a proteinelor atașate de NP, acestea au suferit schimbări drastice în urma atașării pe suprafața NP. Eliberarea ionilor de  $\text{Zn}^{2+}$  și  $\text{Ga}^{3+}$  din NP incubate în mediul de cultură pot induce citotoxicitatea asupra celulelor keratinocite, precum a fost demonstrat în studiul viabilității celulelor. În rezultatul analizei datelor experimentale s-a conchis că ionii de Ga au un efect toxic mai redus decât ionii de  $\text{Zn}^{2+}$  [23].

## RECOMANDĂRI

1. Posibilitatea utilizării NT de  $\text{TiO}_2$  și GaN în calitate de micro- nanomotoare ar deschide noi aplicații în biomedicină, de aceea se recomandă un studiu complex al utilizării acestor nanomotoare pentru transportul medicamentelor sau al celulelor.

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

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

## BIBLIOGRAFIE

1. YU, F., RÜMMLER, D., HARTMANN, J., CACCAMO, L., SCHIMPKE, T., STRASSBURG, M., GAD, A. E., BAKIN, A., WEHMANN, H.-H., WITZIGMANN, B., WASISTO, H. S., WAAG, A.. Vertical architecture for enhancement mode power transistors based on GaN nanowires. În: *Applied Physics Letters*, 2016, Vol. 108, p. 213503. DOI: 10.1063/1.4952715.
2. REN, F., J., S., SAM, B., HWAN, B.. AlGaIn/GaN High Electron Mobility Transistor Based Sensors for Bio-Applications. În: *Biosensors for Health, Environment and Biosecurity*, InTech, 2011., p. 15–69. DOI: 10.5772/16693.
3. YAN, J., ZHOU, F.. TiO<sub>2</sub> nanotubes: Structure optimization for solar cells. În: *Journal of Materials Chemistry*, 2011, Vol. 21, p. 9406–9418. DOI: 10.1039/c1jm10274e.
4. CIOBANU, V., PLESCO, I. TiO<sub>2</sub> NANOTUBES FOR PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF METHYLENE BLUE. În: *Journal of Engineering Science*, 2021, Vol. XXVIII, p. 23–30.
5. GROSJEAN, R., DELACROIX, S., GOUGET, G., BEAUNIER, P., ERSÉN, O., IHIWAKRIM, D., KURAKEVYCH, O., PORTEHAULT, D.. Progress in TiO<sub>2</sub> nanotube coatings for biomedical applications: A review. În: *Journal of Materials Chemistry B*, 2018, Vol. 13, p. 1862–1886. DOI: 10.1039/x0xx00000x.
6. ENACHI, M., GUIX, M., POSTOLACHE, V., CIOBANU, V., FOMIN, V. M., SCHMIDT, O. G., TIGINYANU, I.. Light-Induced Motion of Microengines Based on Microarrays of TiO<sub>2</sub> Nanotubes. În: *Small*, 2016, Vol. 12, p. 5497–5505. DOI: 10.1002/smll.201601680.
7. WILLIAMS, R. S.. How We Found the Missing Memristor. În: *IEEE Spectrum*, 2008, p. 28–35.
8. HA, S. D., RAMANATHAN, S.. Adaptive oxide electronics: A review. În: *Journal of Applied Physics*, 2011, Vol. 110, p. 071101. DOI: 10.1063/1.3640806.
9. CAMPUZANO, S., OROZCO, J., KAGAN, D., GUIX, M., GAO, W., SATTAYASAMITSATHIT, S., CLAUSSEN, J. C., MERKOÇI, A., WANG, J.. Bacterial isolation by lectin-modified microengines. În: *Nano Letters*, 2012, Vol. 12, p. 396–401. DOI: 10.1021/nl203717q.
10. DRAGOMAN, M., BRANISTE, T., IORDANESCU, S., ALDRIGO, M., RAEVSCHI, S., SHREE, S., ADELUNG, R., TIGINYANU, I.. Electromagnetic interference shielding in X-band with aero-GaN. În: *Nanotechnology*, 2019, Vol. 30, p. 34LT01. DOI: 10.1088/1361-6528/ab2023.



11. ENACHI, M., GUIX, M., BRANISTE, T., POSTOLACHE, V., CIOBANU, V., URSAKI, V., SCHMIDT, O. G., TIGINYANU, I. Photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes doped with Ag, Au and Pt or covered by Ag, Au and Pt nanodots. În: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2015, Vol. 51, p. 3–8. DOI: 10.3103/S1068375515010044.
12. PLESCO, I., CIOBANU, V., BRANISTE, T., DUTTA, J., TIGINYANU, I. Photocatalytic degradation of organic dyes using TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and aero-ZnO- ZnS under UV and visible light illumination. În: *Proceedings of the International Semiconductor Conference, CAS, 2020.*, Ediția 2020-Octob, p. 17–20. DOI: 10.1109/CAS50358.2020.9267986.
13. WOLFF, N., CIOBANU, V., ENACHI, M., KAMP, M., BRANISTE, T., DUPPEL, V., SHREE, S., RAEVSCHI, S., MEDINA-SÁNCHEZ, M., ADELUNG, R., SCHMIDT, O. G., KIENLE, L., TIGINYANU, I. Advanced Hybrid GaN/ZnO Nanoarchitected Microtubes for Fluorescent Micromotors Driven by UV Light. În: *Small*, 2020, Vol. 16, p. 1–10. DOI: 10.1002/sml.201905141.
14. DRAGOMAN, M., TIGINYANU, I., DRAGOMAN, D., DINESCU, A., BRANISTE, T., CIOBANU, V.. Learning mechanisms in memristor networks based on GaN nanomembranes. În: *Journal of Applied Physics*, 2018, Vol. 124, p. 152110. DOI: 10.1063/1.5034765.
15. PLESCO, I., CIOBANU, V., BRANISTE, T., URSAKI, V., RASCH, F., SARUA, A., RAEVSCHI, S., ADELUNG, R., DUTTA, J., TIGINYANU, I. Highly porous and ultra-lightweight aero-ga<sub>2</sub>o<sub>3</sub>: Enhancement of photocatalytic activity by noble metals. În: *Materials*, 2021, Vol. 14, DOI: 10.3390/ma14081985.
16. DRAGOMAN, M., CIOBANU, V., SHREE, S., DRAGOMAN, D., BRANISTE, T., RAEVSCHI, S., DINESCU, A., SARUA, A., MISHRA, Y. K., PUGNO, N., ADELUNG, R., TIGINYANU, I. Sensing up to 40 atm Using Pressure-Sensitive Aero-GaN. În: *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 2019, Vol. 13, p. 1900012. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssr.201900012>.
17. CIOBANU, V.. SENZORI DE PRESIUNE ÎN BAZĂ DE AERO-GaN. În: *Proceedings of Conferința Tehnico-Științifică a Studenților, Masteranzilor și Doctoranzilor*, 2019, Vol. 1, p. 370–372.
18. LIU, C., BERENCÉN, Y., YANG, J., WEI, Y., WANG, M., YUAN, Y., XU, C., XIE, Y., LI, X., ZHOU, S.. Irradiation effects on the structural and optical properties of single crystal β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. În: *Semiconductor Science and Technology*, 2018, Vol. 33, p. 1–8. DOI: 10.1088/1361-6641/aad8d1.
19. HO, Q. D., FRAUENHEIM, T., DEÁK, P.. Origin of photoluminescence in β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. În: *Physical Review B*, 2018, Vol. 97, p. 115163. DOI: 10.1103/PhysRevB.97.115163.

20. BRANISTE, T., DRAGOMAN, M., ZHUKOV, S., ALDRIGO, M., CIOBANU, V., IORDANESCU, S., ALYABYEVA, L., FUMAGALLI, F., CECCONE, G., RAEVSCHI, S., SCHÜTT, F., ADELUNG, R., COLPO, P., GORSHUNOV, B., TIGINYANU, I. Aero-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanomaterial electromagnetically transparent from microwaves to terahertz for internet of things applications. În: *Nanomaterials*, 2020, Vol. 10, p. 1–10. DOI: 10.3390/nano10061047.
21. BRANISTE, T., ZHUKOV, S., DRAGOMAN, M., ALYABYEVA, L., CIOBANU, V., ALDRIGO, M., DRAGOMAN, D., IORDANESCU, S., SHREE, S., RAEVSCHI, S., ADELUNG, R., GORSHUNOV, B., TIGINYANU, I. Terahertz shielding properties of aero-GaN. În: *Semiconductor Science and Technology*, 2019, Vol. 34, p. 12LT02. DOI: 10.1088/1361-6641/ab4e58.
22. LINFOOT, E. H. Principles of Optics. În: *Optica Acta: International Journal of Optics*, 1961, Vol. 8, p. 181–182. DOI: 10.1080/713826373.
23. CIOBANU, V., RONCARI, F., CECCONE, G., BRANISTE, T., PONTI, J., BOGNI, A., GUERRINI, G., CASSANO, D., COLPO, P., TIGINYANU, I. Protein-corona formation on aluminum doped zinc oxide and gallium nitride nanoparticles. În: *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, 2022, Vol. 20, p. 22808000221131880. DOI: 10.1177/22808000221131881.
24. DRAGOMAN, M., TIGINYANU, I., DRAGOMAN, D., BRANISTE, T., CIOBANU, V.. Memristive GaN ultrathin suspended membrane array. În: *Nanotechnology*, 2016, Vol. 27, p. 295204. DOI: 10.1088/0957-4484/27/29/295204.
25. CIOBANU, V.. GaN-Based 2D and 3D architectures for electronic applications. În: *IFMBE Proceedings of Nanotechnologies and Biomedical Engineering Conference*, 2020., Ediția 77, p. 203–206. DOI: 10.1007/978-3-030-31866-6\_41.
26. CIOBANU, V., PLEȘCO, I., BRANIȘTE, T., CECCONE, G., COLPO, P., TIGINYANU, I.. GaN ultrathin Membrane for SERS Detection of Rhodamine B. În: *Proceedings of Nanotechnologies and Biomedical Engineering Conference*, Ediția 5, 2021., p. 602–609. DOI: 10.1007/978-3-030-92328-0.

## Lista publicațiilor la tema tezei

### Articole în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS:

1. **CIOBANU, V.**, RONCARI, F., CECCONE, G., BRANISTE, T., PONTI, J., BOGNI, A., GUERRINI, G., CASSANO, D., COLPO, P., TIGINYANU, I. Protein-corona formation on aluminum doped zinc oxide and gallium nitride nanoparticles. În: *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, 2022, Vol. 20, p. 22808000221131880, **IF=2.744**
2. **CIOBANU V.**, CECCONE G., JIN I., BRANISTE T., YE F., FUMAGALLI F., COLPO P., DUTTA J., LINNROS J. AND TIGINYANU I. Large-sized nanocrystalline ultrathin  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membranes fabricated by Surface Charge Lithography. În: *Nanomaterials*, 2022, nr. 12, 689, (10 pp), **IF=5,076**
3. BRANISTE T., DRAGOMAN M., ZHUKOV S., ALDRIGO M., **CIOBANU V.**, IORDANESCU S., ALYABYEVA L., FUMAGALLI F., CECCONE G., RAEVSCHI S., SCHÜTT F., ADELUNG R., COLPO P., GORSHUNOV B., TIGINYANU I. Aero-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanomaterial electromagnetically transparent from microwaves to terahertz for internet of things applications. În: *Nanomaterials*, 2020, nr. 10, 1047, (10p), **IF=5,076**
4. BRANISTE T., ZHUKOV S., DRAGOMAN M., ALYABYEVA L., **CIOBANU V.**, ALDRIGO M., DRAGOMAN D., IORDANESCU S., SHREE S., RAEVSCHI S., ADELUNG R., GORSHUNOV B., TIGINYANU I. Terahertz shielding properties of aero-GaN. În: *Semiconductor Science and Technology*, 2019, vol. 34, 12, (6p), **IF=2,352**
5. WOLFF N., **CIOBANU V.**, ENACHI M., KAMP M., BRANISTE T., DUPPEL V., SHREE S., RAEVSCHI S., MEDINA-SÁNCHEZ M., ADELUNG R., SCHMIDT O. G., KIENLE L., TIGINYANU I. Advanced Hybrid GaN/ZnO Nanoarchitected Microtubes for Fluorescent Micromotors Driven by UV Light. În: *Small*, 2020, vol.16, 1905141, (10p), **IF=13,281**
6. DRAGOMAN M., **CIOBANU V.**, SHREE S., DRAGOMAN D., BRANISTE T., RAEVSCHI S., DINESCU A., SARUA A., MISHRA Y. K., PUGNO N., ADELUNG R., TIGINYANU I. Sensing up to 40 atm Using Pressure-Sensitive Aero-GaN. În: *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 2019, vol. 13, nr. 6, 1900012, (5p), **IF=2,821**
7. DRAGOMAN M., TIGINYANU I., DRAGOMAN D., DINESCU A., BRANISTE T., **CIOBANU V.** Learning mechanisms in memristor networks based on GaN nanomembranes. În: *Journal of Applied Physics*, 2018, nr. 124, 152110, (7p), **IF=2,546**

8. ENACHI M., GUIX M., POSTOLACHE V., **CIOBANU V.**, FOMIN V. M., SCHMIDT O. G., TIGINYANU I. Light-Induced Motion of Microengines Based on Microarrays of TiO<sub>2</sub> Nanotubes. În: *Small*, 2016, Vol. 12, nr. 39, (pp. 5497-5505), **IF=13,281**
9. ENACHI M., GUIX M., BRANISTE T., POSTOLACHE V., **CIOBANU V.**, URSAKI V., SCHMIDT O. G., TIGINYANU I. Photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes doped with Ag, Au and Pt or covered by Ag, Au and Pt nanodots. În: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2015, Vol. 51, No. 1, (pp. 3–8), **IF=0,289**.

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

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

**Articole în culegeri de lucrări ale conferințelor internaționale:**

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

### **Culegeri de lucrări ale conferințelor naționale:**

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

### **Teze la foruri științifice conferințe internaționale peste hotare:**

17. SCHÜRMAN U., WOLFF N., **CIOBANU V.**, DENG M., KAMP M., RAEVSCHI S., BRANISTE T., SCHÜTT F., ADELUNG R., TIGINYANU I., KIENLE L.. TEM investigation on new microstructures and properties of GaN. The 19th International Microscopy Congress (IMC19), 2018, p.
18. DRAGOMAN M., **CIOBANU V.**, DRAGOMAN D., DINESCU A., BRANISTE T., TIGINYANU I.. GaN nanomembranes as memristors with self-rectification. În: Tezele conferinței: International Conference on Memristive Materials, Devices and Systems MEMRISYS 2017, 2017, P2.23.
19. ENACHI M., **CIOBANU V.**, SERGENTU V. URSAKI V.. TiO<sub>2</sub> nanotubular structures for optoelectronic and photonic applications. În: Tezele conferinței: 11th Int. Conf. “Micro- to Nano-Photonics IV – ROMOPTO 2015, 2015, p.59.

### **Teze la foruri științifice conferințe internaționale în republică:**

20. DRAGOMAN M., DINESCU A., DRAGOMAN D., BRANISTE T., **CIOBANU V.**, TIGINYANU I.. Mimicking Brain Activities: Artificial Synapses and Learning Using GaN Membranes. În: Tezele conferinței: 4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering”, 2019, p.97.
21. DRAGOMAN, M.; BATIRI, M.; DINESCU, A.; **CIOBANU, V.**; RUSU, E.; DRAGOMAN, D.; TIGINYANU, I. Photomemristor based on SnS<sub>2</sub> crystals. În: Tezele conferinței: Functional Nanostructures and Sensors for CBRN Defence and Environmental Safety and Security “FNS-CBRN Defence – 2018, 2018, p.67.
22. **CIOBANU V.**, GUIX M., ENACHI M., POSTOLACHE V., FOMIN V. M., SCHMIDT O. G., TIGINYANU I.. Light-induced motion of microengines based on microarrays of TiO<sub>2</sub>

nanotubes. În: Tezele conferinței: 3rd International Conference „Health Technology Management”, 2016, p.46

23. **CIOBANU V., BRANISTE T., POPA V., GRIDENCO O., BATIRI M., TIGINYANU I.**  
Fabrication of ultrathin GaN membranes with relatively large sizes for practical applications.  
În: Tezele conferinței: Science and Society - the use of light, Humboldt Kolleg, 2015, p.24.

## ADNOTARE

la teza cu titlul “**Rețele de nano-membrane și structuri tubulare din GaN și TiO<sub>2</sub> pentru aplicații în sisteme memristive și biomedicină**”, înaintată de competitorul Ciobanu Vladimir, pentru conferirea gradului de doctor în fizică, la specialitatea **134.01 “Fizica și Tehnologia Materialelor”**.

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

**Cuvinte cheie:** Nanotehnologii, GaN, TiO<sub>2</sub>, nanotuburi, nanomembrane, nanomotoare, aeromateriale, memristor, senzori, interacțiune cu proteinele.

**Domeniul de studiu:** Nanotehnologii și nanomateriale noi multifuncționale.

**Scopul lucrării:** elaborarea condițiilor tehnologice de fabricare a structurilor de dimensiuni reduse în baza GaN, TiO<sub>2</sub> și Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu proprietăți unice și ilustrarea aplicativă a acestora în domeniile electronicii, mediului ambiant și în medicină.

**Obiectivele cercetării:** Elaborarea structurilor nanotubulare în baza oxidului de titan și a nitrurii de galiu și investigarea acestora ca micro- și nanomotoare în soluții apoase, controlate prin intermediul sursei de lumină externă. Studiul fotocatalitic al structurilor nanotubulare din TiO<sub>2</sub> pentru degradarea compușilor organici. Elaborarea și studiul circuitelor memristive în baza membranelor ultrasubțiri de GaN obținute prin tehnica litografiei cu sarcină de suprafață. Elaborarea condițiilor tehnologice de fabricare a aeromaterialelor, precum aero-GaN și aero-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, și caracterizarea fizico-chimică a acestora prin diferite tehnici. Studiul interacțiunii nanoparticulelor de oxid de zinc și nitrură de galiu cu proteinele în vederea elucidării influenței citotoxicității asupra celulelor vii.

**Noutatea și originalitatea științifică:** Au fost elaborate structuri nanotubulare din TiO<sub>2</sub> cu diametrul intern al tuburilor ce scade gradual de-a lungul tubului, care reprezintă un aspect principal în vederea utilizării acestor structuri în calitate de micro- sau nanomotoare, inclusiv cu proprietăți Cargo în cazul rețelelor constituite din mai multe nanotuburi, sau pentru creșterea eficienței de degradare a compușilor organici. Au fost elaborate structuri tubulare din GaN cu grosimea pereților de dimensiuni nanometrice cu arhitectura internă complexă și a fost demonstrată aplicabilitatea acestora ca micromotoare. A fost studiat efectul memristiv pe membrane ultrasubțiri de GaN în diverse configurații și a fost demonstrat procesul de învățare a stimulilor externi sau de resetare, un proces identic observat în sinapsele biologice. Au fost elaborate aeromateriale în baza nitrurii de galiu, sau a oxidului de galiu, și investigate proprietățile lor fizico-chimice, fiind identificate posibilități de utilizare a acestora în calitate de senzori de presiune sau materiale pentru protecție împotriva radiației la frecvențe înalte (GHz și THz). A fost investigată interacțiunea nanoparticulelor de GaN și ZnO cu proteine BSA prin diverse tehnici, precum și efectul citotoxicității acestor complexe asupra celulelor vii.

**Problema științifică principală soluționată:** elaborarea tehnologiei de fabricare a structurilor tubulare din GaN și TiO<sub>2</sub> prin metode cost-efective, fabricarea aeromaterialelor din GaN și Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și caracterizarea acestora pentru aplicații în domeniile medicinei, mediului ambiant și electronicii.

**Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării:** În lucrare sunt prezentate aplicații practice în baza membranelor ultrasubțiri de GaN, micro- și nanotuburilor din GaN și TiO<sub>2</sub>, și a aeromaterialelor noi elaborate din GaN și Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precum memristori, micromotoare sau materiale de ecranare într-un diapazon larg de frecvențe. Este elaborat modelul curentului limitat de sarcinile spațiale, indus de capcanele adânci în material, ce descriu efectul memristiv în membranele de GaN. Pentru senzorii de presiune în baza aero-GaN este elaborat un model fizic ce include efectul piezorezistiv în material și dinamica legăturilor dintre microtetrapozi.

## ABSTRACT

of the dissertation entitled “ **Networks of nanomembranes and tubular structures of GaN and TiO<sub>2</sub> for memristive systems and biomedical applications**”, presented by Vladimir Ciobanu for obtaining the degree of Doctor in Physics at the specialty **134.01 Physics and Materials Technology**”.

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

**Keywords:** Nanotechnology, GaN, TiO<sub>2</sub>, nanotubes, nanomembranes, nanoengines, aeromaterials, memristors, sensors, interaction with proteins.

**Field of study:** Nanotechnologies and new multifunctional materials.

**Aim of the work:** Elaboration of technological conditions for fabrication of low dimensional structures based on GaN, TiO<sub>2</sub> and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with unique properties and demonstration of their applications in electronics, biomedicine and environment fields.

**Objectives:** Elaboration of nanotube structures based on titanium dioxide and gallium nitride and their investigation as micro- and nanoengines in aqueous medium controlled by external light sources. Photocatalytic study of the TiO<sub>2</sub> nanotubes for degradation of organic compounds. Elaboration and investigation of memristive circuits based on GaN ultrathin membranes fabricated by Surface Charge Lithography approach. Determination of technological conditions for fabrication of aeromaterials like aero-GaN and aero-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and their physico-chemical characterization using different techniques. Investigation of the interaction between ZnO and GaN nanoparticles with proteins and their cytotoxicity on the cells.

**Novelty and scientific originality:** TiO<sub>2</sub> nanotubes with gradual decrease of their internal diameter, an important parameter for their use as micro- or nanoengines, including the Cargo effect in the case of networks of nanotubes, or for improving the efficiency of organic compound degradation, were fabricated. GaN tubular structures with the thickness of the tube walls of a few nanometers with complex internal architecture were fabricated, and their use as microengines was demonstrated. The memristive effect on GaN ultrathin membranes in different configurations was studied, and the habituation or dishabituation mechanisms of electrical stimuli was investigated, an identical process being observed in biological synapses. Aeromaterials based on GaN and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were fabricated, and their physico-chemical investigation was performed. The possibilities to use them as pressure sensors or shielding materials for high frequency radiation (GHz and THz) were identified. The interaction of GaN or ZnO nanoparticles with proteins was investigated using different techniques, as well as the cytotoxicity of the formed complexes upon living cells was explored.

**The solved scientific problem:** Manufacturing technology development of GaN and TiO<sub>2</sub> tubular structures by a cost-effective technique, GaN and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aeromaterials fabrication and their use in applications like biomedicine, environment or electronics.

**Theoretical significance and practical value of the work:** This work presents practical applications of GaN ultrathin membranes, GaN and TiO<sub>2</sub> micro and nanotubes, and new aeromaterials based on GaN and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials, like memristors, microengines or shielding materials in a broad frequency range. The physical model based on trap induced space charge limited current was elaborated for describing the memristive behaviour in GaN membranes. A physical model was elaborated for pressure sensors based on aero-GaN, which takes into consideration both the piezoresistive property of the material and the dynamics of the microtetrapods during the pressure change.



## АННОТАЦИЯ

Диссертация «Нано-мембранные сети и трубчатые структуры из GaN и TiO<sub>2</sub> для применения в мемристорных системах и биомедицине» Владимира Чобану, соискателя на степень доктора физико-математических наук по специальности 134.01 «Физика и технология материалов».

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

**Ключевые слова:** нанотехнологии, GaN, TiO<sub>2</sub>, нанотрубки, наномембраны, нанодвигатели, аэроматериалы, мемристор, сенсоры, взаимодействие с белками.

**Область исследования:** Нанотехнологии и новые мультифункциональные наноматериалы.

**Цель:** разработка технологических условий получения низкоразмерных структур на основе GaN, TiO<sub>2</sub> и Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с уникальными свойствами и выявление возможности их практического применения в области электроники, экологии и медицины.

**Задачи работы:** Разработка нанотрубчатых структур на основе оксида титана и нитрида галлия и изучение возможности применения полученных структур в водных растворах в качестве микро- и нанодвигателей, управляемых внешним источником света. Фотокаталитическое исследование влияния нано-трубчатых структур TiO<sub>2</sub> на разложение органических веществ. Разработка и исследование мемристорных схем на основе ультратонких мембран из GaN, полученных методом литографии поверхностного заряда. Разработка технологических условий производства таких аэроматериалов как аэро-GaN и аэро-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и их физико-химическая характеристика различными методами. Изучение влияния наночастиц оксида цинка и нитрида галлия на цитотоксичность живых клеток при взаимодействии наночастиц с белками.

**Новизна и оригинальность:** разработана технология получения нанотрубок TiO<sub>2</sub> с постепенным уменьшением внутреннего диаметра, что является ключевым аспектом для использования этих структур в качестве микро- или нанодвигателей, обладающих свойством Карго в случае пакетов состоящих из нескольких нанотрубок, а так же для увеличения эффективности разложения органических соединений. Разработаны трубчатые структуры из GaN с нанометровой толщиной стенок и сложной внутренней архитектурой, продемонстрирована возможность их применения в качестве микродвигателей. Был изучен мемристорный эффект в ультратонких мембранах GaN в различных конфигурациях, и был продемонстрирован процесс обучения или сброса памяти под внешним воздействием, идентичный процессу наблюдаемому в биологических синапсах. На основе нитрида галлия или оксида галлия были разработаны аэроматериалы, исследованы их физико-химические свойства и определены возможности их использования в качестве датчиков давления или материалов для защиты от высокочастотного излучения (ГГц и ТГц). Взаимодействие наночастиц GaN и ZnO с белками БСА было исследовано различными методами, а также изучено влияние цитотоксичности этих комплексов на живые клетки.

**Основная научная задача, решенная в диссертации, заключается в:** разработке технологии изготовления трубчатых структур из GaN и TiO<sub>2</sub> рентабельными методами, разработка аэроматериалов GaN и Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и их исследование для использования в таких областях, как медицина, защита окружающей среды или электроника.

**Теоретическая значимость и прикладная ценность диссертации:** в диссертации показана возможность применения мембран GaN, микро- и нанотрубок GaN и TiO<sub>2</sub>, а также новых аэроматериалов разработанных на основе GaN и Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве мемристоров, микродвигателей или экранирующих материалов работающих в широком диапазоне частот. Разработана физическая модель прохождения тока ограниченного объемными зарядами, вызванными глубокими ловушками в материале, описывающая эффект самовосстановления в мембранах GaN. Для датчиков давления на основе аэро-GaN разработана физическая модель, которая включает пьезорезистивный эффект в материале и динамику связей между микротетраподами.

**CIOBANU VLADIMIR**

**REȚELE DE NANO-MEMBRANE ȘI STRUCTURI TUBULARE DIN GaN ȘI  
TiO<sub>2</sub> PENTRU APLICAȚII ÎN SISTEME MEMRISTIVE ȘI BIOMEDICINĂ**

**134.01 FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR**

**Rezumatul științific al tezei de doctor în fizică**

---

Aprobat spre tipar:  
Hârtie offset:  
Coli de tipar:

Formatul hârtiei:  
Tiraj:  
Comanda nr.:

---

UTM, MD-2004, Chișinău, bd. Ștefan cel Mare și Sfânt, 168.  
Editura "Tehnica – UTM"  
MD-2045, Chișinău, str. Studenților 9/9