

RAPORT ȘTIINȚIFIC

Arhitecturi hibride Nanostructurate cu proprietăți Magneto-Luminescente modulabile - Nano Mag@Lu -

Etapă 1: iunie - decembrie 2022

Etapă 1 a proiectului **PCE 82/2022** cu titlul “**Arhitecturi hibride Nanostructurate cu proprietăți Magneto-Luminescente modulabile**” a presupus realizarea obiectivului intitulat: *”Elaborarea prin metode chimice și caracterizarea sistemelor magnetice și luminescente cu dimensionalitate redusă și proprietăți predefinite”*.

➤ *Descrierea științifică cu punerea în evidență a activităților realizate pentru atingerea obiectivului de etapă*

Sistemele oxidice cu dimensionalitate redusă – 0D - suscită în continuare interesul cercetătorilor datorită numeroaselor aplicații în biomedicină, senzorială, microelectronică, fotocataliză, etc. Un loc aparte în cadrul acestor sisteme îl ocupă compușii de tip ferită, având formula generală MFe_2O_4 , (M – metal divalent: Zn, Cu, Ni, Mn, Co, Mg, etc) și care prezintă o structură cubică de tip spinel normal sau invers, în funcție de distribuția cationilor între pozițiile tetraedrice și octaedrice în rețeaua cristalină. Cercetările efectuate în cadrul prezentului studiu au vizat pe de o parte alegerea unui sistem oxidic de tip $M_{1+x}Fe_{2-x}O_4$ care să prezinte o toxicitate cât mai scăzută, iar pe de altă parte identificarea unei metode optime de sinteză, care să conducă la obținerea unor nanomateriale cu dimensionalitate cât mai redusă, neaglomerate, cu cristalinitate ridicată și proprietăți modulabile prin controlul parametrilor experimentali.

Metodele de sinteză abordate au fost : *sol-gel (SG)*, *descopmpunerea termică – ruta polioliol (ST)*, *hidrotermală (HT)*, *sinteza chimică asistată de microunde (MW)* – care aparțin abordării ascendente, de tip bottom-up și prezintă o serie de avantaje cum ar fi: precizia și ușurința cu care se poate controla și varia compoziția chimică a materialului prin modificarea concentrațiilor reactanților în mediul de reacție, omogenitatea chimică și structurală a materialului sintetizat datorată omogenității la scară moleculară a reactanților în mediul lichid de reacție, costuri mici de producție și set-up-uri experimentale simple cu prețuri accesibile. De asemenea, trebuie menționat

faptul că în cazul tuturor sintezelor s-a urmărit eliminarea sau minimizarea utilizării și generării de substanțe neprietenoase cu mediul și reutilizarea unor compuși rezultați din procesele de sinteză.

Activitate 1.1. Sinteza chimică verde a nanoparticulelor de tipul $M_{1+/-x}Fe_{2-/+x}O_4$

În cadrul acestei activități au fost sintetizate seturi de probe de nps de tipul $M_{1+/-x}Fe_{2-/+x}O_4$ utilizând diferite strategii chimice de sinteză pe cale umedă – sol-gel, hidrotermal, solvotermal, sinteză asistată de microunde - respectând principiile chimiei verzi. De asemenea, am acordat un interes sporit sistemului oxidic de tip ferită, în care cationul metalic este un element cu toxicitate scăzută, ai cărui compuși sunt des utilizați în aplicații biomedicale, și anume galiu, Ga. În funcție de parametrii experimentali – natura chimică a reactivilor, tratamentul termic – atmosferă oxidantă/reducătoare, durată – s-a observat o variație a compoziției chimice a matricii oxidice formate în cazul sistemului $Ga_2O_3-FeO-Fe_2O_3$ obținându-se compuși cu stoichiometrii diferite, cum ar fi: $GaFeO_3$, $Ga_{0.9}Fe_{2.1}O_4$.

Activitatea 1.1. - Grad de realizare: 100%

Activitate 1.2. Elaborarea/ creșterea prin CSD a filmelor subțiri de tipul $M_{1+/-x}Fe_{2-/+x}O_4$ și $M_xO_y:RE$

Studiul sistemelor nanostructurate subformă de filme subțiri - 2D - reprezintă în continuare un subiect care captivează interesul cercetătorilor datorită proprietăților lor funcționale de cele mai mult ori complet diferite față de cele pe care sistemele le prezintă în variantele 0D, 1D sau 3D. În cadrul acestei activități pentru elaborarea filmelor subțiri în sistemul $Ga_2O_3-Fe_2O_3 - M_{1+/-x}Fe_{2-/+x}O_4$ și $ZnO:Eu - M_xO_y:RE$ am acordat o atenție sporită tuturor aspectelor, care reprezintă cerințe de bază pentru obținerea unor filme subțiri continue și omogene din punct de vedere compozițional.

Activitatea 1.2. - Grad de realizare: 100%

Activitate 1.3. Analiza compoziției chimice a sistemelor elaborate și a soluțiilor precursorare

Sistemele 0D și 2D elaborate au fost investigate din punct de vedere compozițional, al comportamentului în temperatură iar soluțiile precursorare din punct de vedere reologic prin metodele de investigație specifice, cum ar fi, spectroscopie FTIR, analiza termogravimetrică și analiza termică diferențială DTA-TG, spectroscopie de electroni pentru analize chimice (ESCA sau XPS) respectiv prin corelarea celor trei parametrii reologici (vâscozitate, unghi de contact și tensiune superficială).

Activitatea 1.3. - Grad de realizare: 100%

Activitatea 1.4. Analiza structurală și morfologică a sistemelor elaborate

Sistemele oxidice 0D și 2D elaborate au fost investigate din punct de vedere structural și morfologic utilizând tehnici specifice, XRD, TEM, SAED iar rezultatele au fost corelate cu cele din activitățile anterioare pentru a elucida mecanismele de formare a nps și de creștere a filmelor subțiri. Astfel, s-a evidențiat formarea unor particule cu dimensionalitate redusă, pseudo-sferice, aproape omogene ca formă și mărime, neaglomerate, constituite dintr-o singură cristaliță, diametrul lor mediu, determinat din măsurătorile TEM, fiind apropiat ca valoare cu cel determinat din măsurătorile XRD.

Activitatea 1.4. - Grad de realizare: 100%

Activitatea 1.5. Caracterizarea magnetică a sistemelor elaborate

Evaluarea comportamentului magnetic al sistemelor sintetizate s-a realizat prin utilizarea unui magnetometru cu probă vibrantă (VSM) și prin măsurători de susceptibilitate magnetică în câmp (FC) și în absența câmpului (ZF). Evaluarea proprietăților magnetice a evidențiat un comportament superparamagnetic în cazul sistemelor 0D, în timp ce dintre sistemele 2D doar filmul subțire tratat termic în atmosferă de Ar-12%H₂ prezintă comportament feromagnetic

Activitatea 1.5. - Grad de realizare: 100%

Activitatea 1.6. Caracterizarea luminiscentă a sistemelor elaborate

Proprietățile luminiscente ale filmelor de ZnO dopate cu Eu și depuse pe substrat monocristalin de MgO cu orientarea (100) au fost investigate prin spectroscopie de fotoluminență, utilizând un spectrotrofotometru Jasco-6500. Rezultatele obținute au evidențiat faptul ca proprietățile luminiscente ale filmelor subțiri de ZnO:Eu sunt datorate atât matricii gazdă, cât și ionului activator.

Activitatea 1.6. - Grad de realizare: 100%

Activitatea 1.7. Prospectare și achiziție echipamente C&D

Achiziția reactorului monomodal MW400 a fost realizată în cadrul acestei activități, astfel încât reactorul a putut fi utilizat în cadrul Act. 1.1.

Activitatea 1.7. - Grad de realizare: 100%

A 1.8. Analiza rezultatelor – diseminare

Corelarea rezultatelor obținute în vederea diseminării – participarea la conferința ICPAM14 - A. Mesaros, M. Năsui, T. Marinca, B. S. Vasile, O. Pana, "Superparamagnetic $\text{Ga}_{0.9}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$ nanoparticles for biomedical applications" <https://icpam.ro/main/wp-content/uploads/BoA-ICPAM14-webfriendly.pdf>, pregătirea articolelor, proiectarea și lansarea site-ului proiectului a fost realizată, conform contractului, în primele 6 luni de la contractare. Site-ul a fost actualizat cu adăugarea unui nou membru.

Activitatea 1.8. - Grad de realizare: 100%