

RAPORT ȘTIINȚIFIC

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

Etapa 2: ianuarie - decembrie 2023

Etapa 2 a proiectului PCE 82/2022 cu titlul “Arhitecturi hibride Nanostructurate cu proprietăți Magneto-Luminescente modulabile” presupune realizarea obiectivului intitulat: *”Elaborarea prin metode chimice si caracterizarea sistemelor Mag@Lu-Sys sub formă de heterostructuri miez-coajă și arhitecturi multistrat”*.

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

Cercetările efectuate în prima etapă a proiectului au reprezentat inputul necesar pentru implementarea în continuare a proiectului prin activitățile prevăzute în cea de-a doua etapă. Astfel, atât activitățile de elaborare/ sinteză cât și cele de caracterizare, respectiv corelare de date au fost realizate pornind de la concluziile activităților complementare din etapa 1 a proiectului.

Heterostructurile de tip core-shell – Figura 1 - care prezintă o dimensionalitate în domeniul nanometric suscită interesul cercetătorilor datorită numeroaselor aplicații în biomedicină, senzorială, microelectronică, fotocataliză, etc.

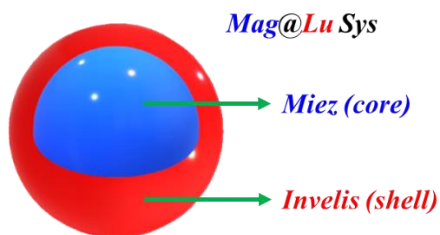


Figura 1. Heterostructură de tip core-shell

Un loc aparte în cadrul acestor heterostructuri îl ocupă sistemele de tip core-shell, în care o matrice oxidică cu proprietăți magnetice constituie sistemul de tip miez, iar matricea oxidică de suprafață, care constituie învelișul, este reprezentată de un sistem cu proprietăți luminescente.

Alegerea sistemelor oxidice pentru elaborarea heterostructurilor de tip core-shell Mag@Lu-Sys s-a realizat după analiza riguroasă a datelor din literatură și a rezultatelor din etapa

1 de implementare a proiectului. Compatibilitatea structurală a sistemelor ce constituie miezul și învelișul este un aspect extrem de important în elaborarea sistemelor multistrat.

Activitate 2.1. Elaborarea heterostructurilor de tip core-shell Mag@Lu-Sys

În cadrul activității A 1.1. din etapa anterioară au fost sintetizate sisteme oxidice din clasa feritelor, având formula generală MFe_2O_4 , ($M: Fe^{2+}, Ga^{3+}, Co^{2+}$) 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. Dintre sistemele elaborate, sistemul oxidic $FeO-Ga_2O_3-Fe_2O_3$ a atras atenția din prisma atât a caracteristicilor structurale și morfologice (omogenitate dimensională și un grad scăzut de aglomerare) cât și din prisma răspunsului magnetic ($M_s = 43,88$ emu/g la 300K). Structurile cristaline ale celor două stoechiometrii principale pe care sistemul oxidic $FeO-Ga_2O_3-Fe_2O_3$ le prezintă sunt prezentate în *Figura 2*.

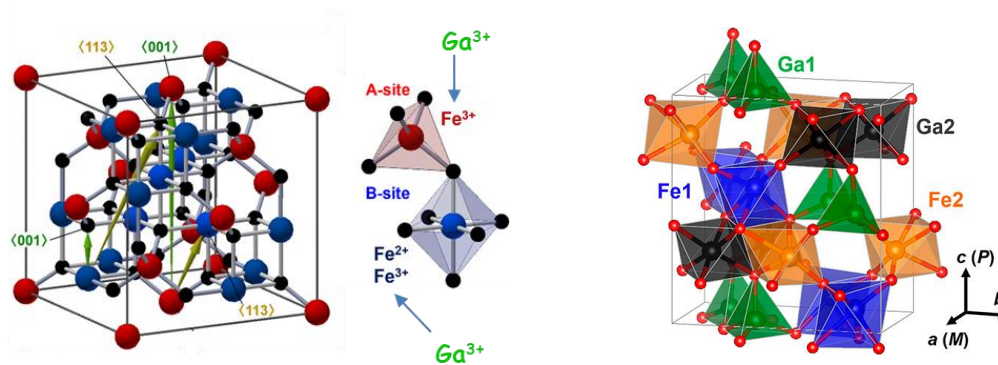


Figura 2. Structurile cubică (stânga) și ortorombică (dreapta) corespunzătoare stoechiometriilor 1:2:4 ($GaFe_2O_4$), respectiv 1:1:3 ($GaFeO_3$)

Protocolul de sinteză pentru elaborarea sistemelor care au constituit miezul magnetic - *Mag* - este asemănător cu cel utilizat în etapa anterioară, în cadrul activității A1.1.

În ceea ce privește sistemul oxidic ce constituie învelișul, acesta a fost selectat dintre compușii cu proprietăți luminescente sintetizați în etapa 1, în cadrul activității A 1.1. Astfel, au fost abordate în prezenta activitate două sisteme oxidice: oxidul de ceriu, CeO_2 nedopat și dopat cu ioni de pământuri rare aliovalenți (Eu^{3+} , Gd^{3+} și Y^{3+}), respectiv oxidul de gadoliniu, Gd_2O_3 . Metodele de sinteză abordate au fost o metodă hibrid sol-gel-combustie, dezvoltată în cadrul etapei anterioare, la care au fost optimizați parametri de sinteză, precum și metoda descompunerii termice asistate de microunde.

Activitatea 2.1. - Grad de realizare: 100%

Activitate 2.2. Elaborarea heterostructurilor multistrat Mag@Lu-Sys

Elaborarea heterostructurilor multistrat *Mag@Lu-Sys* exclusiv prin metoda chimică de depunere din soluție (*Chemical Solution Deposition - CSD*) reprezintă unul dintre obiectivele proiectului. În cadrul acestei activități am utilizat rezultatele obținute în etapa anterioară în cazul filmelor de GaFeO_3 , respectiv GaFe_2O_4 depuse pe substrat monocristaline de YSZ(001) pentru elaborarea stratului ce constituie sistemul de tip *Mag*.

Studiile anterioare au evidențiat influența atmosferei tratamentului termic asupra stoechiometriei finale a filmului. Astfel, filmele tratate în aer sau oxigen au prezentat stoechiometria $\text{Ga:Fe:O} = 1:1:3$, formându-se compusul GaFeO_3 , în vreme ce filmele tratate în atmosferă reducătoare, $\text{Ar}+12\%\text{H}_2$, au prezentat o stoechiometrie Ga:Fe:O diferită, și anume $1:2:4$. Compusul format, GaFe_2O_4 este un compus de tip ferită, în care ionii trivalenți de galiu substituie ionii trivalenți de fier, atât în pozițiile tetraedrice, cât și în cele octaedrice – *Figura 2*. De menționat că datele din literatura de specialitate nu menționează până în acest moment elaborarea unui astfel de compus sub formă de filme subțiri.

Studii suplimentare au vizat elaborarea prin CSD a filmelor subțiri de Gd_2O_3 , respectiv CeO_2 , care în cadrul heterostructurii au constituit stratul de suprafață - sistemul *Lu*. Aceste sisteme au fost alese în concordanță cu sistemele elaborate în cadrul activității A2.1. ca heterostructuri de tip core-shell.

Activitatea 2.2. - Grad de realizare: 100%

Activitate 2.3. Analiza structurală și morfologică a heterostructurilor elaborate

Investigațiile structurale și morfologice realizate au vizat atât heterostructurile elaborate: $\text{GaFe}_2\text{O}_4@\text{CeO}_2$, $\text{GaFe}_2\text{O}_4@\text{Gd}_2\text{O}_3$ cât și sistemele individuale, fie ca nanoparticule (CeO_2), fie ca filme (Gd_2O_3) pentru o mai bună înțelegere a interacțiunilor care apar la interfața dintre cele două sisteme *Mag* și *Lu*.

Imaginile TEM – *Figura 3* - prezintă de asemenea caracteristici morfologice similare, particule pseudo-sferice cu un grad ridicat de aglomerare, excepție proba dopată cu ioni de Y^{3+} , unde se pot observa particule cu dimensiuni mai mici, care prezintă o tendință de formare a unor agregate poliedrice.

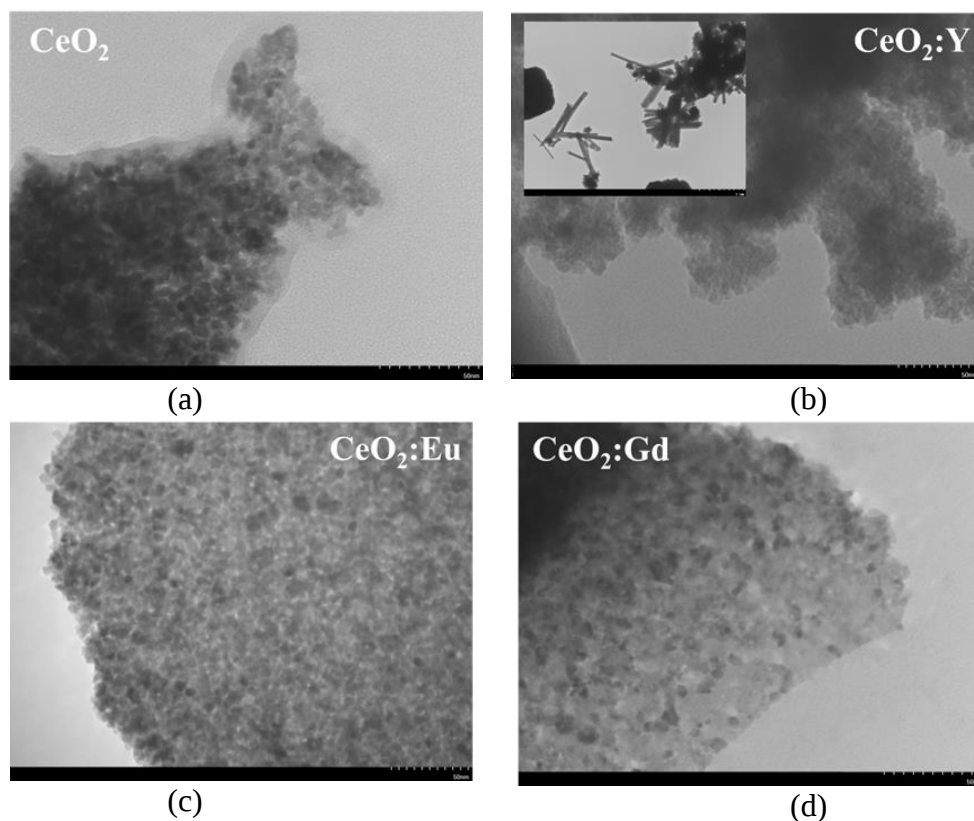


Figura 3. Imaginile TEM ale nanoparticulelor de CeO_2 nedopate - (a) și dopate cu ioni de Y^{3+} - (b), Eu^{3+} - (c), și Gd^{3+} - (d). Scala - 50 nm, detaliu din imaginea (b)- 2 μm .

În cazul heterostructurilor multistrat s-a urmărit într-o etapă preliminară formarea unor filme omogene și cu un grad ridicat de orientare de Gd_2O_3 depuse pe substrat de MgO (100). Pentru simularea reacțiilor, soluția precursoră obținută prin adăugarea treptată a reactivilor s-a analizat prin spectroscopie în infraroșu (FTIR). A fost studiat în detaliu mecanismul de descompunere al soluției precursoră de tip propionat de gadoliniu. Caracterizarea morfologică a filmelor de Gd_2O_3 s-a făcut cu ajutorul microscopiei de forță atomică (AFM). Morfologia filmului de Gd_2O_3 depus pe substrat monocristalin de (001) MgO este una tipică pentru filmele depuse prin metode chimice. Imaginea AFM indică faptul că filmul de Gd_2O_3 este continuu și prezintă câteva formațiuni de tip out-growth pe suprafața acestuia. Dimensiunea cristalitelor și morfologia suprafeței sunt dependente de cristalinitatea filmelor și implicit de temperatură și atmosferă, fiind astfel factori importanți pentru controlul rugozității filmelor.

Elaborarea heterostructurii multistrat $\text{GaFe}_2\text{O}_4/\text{Gd}_2\text{O}_3$ depuse pe substrat de MgO a necesitat creșterea grosimii stratului de GaFe_2O_4 . Pentru a crește grosimea filmelor de GFO s-a efectuat depuneri succesive după fiecare tratament termic, dar s-a observat ca rugozitatea crește odată cu depunerea stratului de suprafață de Gd_2O_3 .

Activitatea 2.3. - Grad de realizare: 100%

Activitatea 2.4. Studiul funcționalizării suprafețelor pentru heterostructurile elaborate

Controlul cât mai riguros al morfologiei suprafețelor, al sarcinilor de suprafață facilitează o mai bună înțelegere a mecanismelor de creștere în sistemele de tip multistrat. Astfel, posibilitatea funcționalizării suprafețelor cu diferite grupări ionice – anionice sau cationice – sau neionice devine o alternativă importantă în vederea stabilizării coloidale a sistemelor pe de o parte, sau în vederea stabilirii unor interacțiuni chimice ce facilitează obținerea unui strat omogen de suprafață. În cadrul studiului realizat pentru sinteza sistemelor de core-shell, au fost utilizați doi surfactanți anionici – acid oleic, $C_{18}H_{34}O_2$ și dodecil-sulfat de sodiu, $NaC_{12}H_{25}SO_4$, pentru facilitarea interacțiunilor electrostatice dintre suprafața nanoparticulelor de $GaFe_2O_4$ și matricea de tip gel a precursorului de ceriu în vederea depunerii învelișului de CeO_2 .

Analizorul de particule Litesizer 500 achiziționat în cadrul proiectului permite măsurarea potențialului zeta, ζ , pe baza formulei lui Henry din mobilitatea electroforetica, metoda denumită dispersia electroforetica a luminii (Electroforetic light scattering- ELS). Astfel, măsurătorile de potențial zeta au relevat o diminuare a acestuia odată cu introducerea surfactantului în soluție. Studiarea interacțiunii dintre suprafața nps și matricea precursorului va continua și în etapa următoare a proiectului.

Activitatea 2.4. - Grad de realizare: 100%

Activitatea 2.5. Caracterizarea magnetică și luminiscentă a sistemelor elaborate

Evaluarea comportamentului magnetic al sistemelor sintetizate s-a realizat prin utilizarea unui magnetometru cu probă vibrantă (VSM). Curba de magnetizare a arhitecturii multistrat a ilustrat existența unui comportament feromagnetic asemănător cu cel al probei de $GaFe_2O_4$ obținută în etapa anterioară.

Caracterizarea luminiscentă a sistemelor elaborate s-a realizat prin spectroscopie de fotoluminiscentă, PL. În cazul sistemelor pe bază de CeO_2 nedopate și dopate măsurătorile relevă existența unor benzi de emisie specifice matricii de CeO_2 în domeniul 400-500 nm, datorate defectelor, cum ar fi vacanțe de oxigen sau dislocații în matricea oxidică – *Figura 4*. S-a observat, de asemenea, că spectrul de emisie al probei de CeO_2 dopate cu Eu prezintă o alură complet diferită în domeniul 540-620 nm. Aceste benzi de emisie sunt datorate încorporării ionilor trivalenți de Eu^{3+} în rețeaua gazdă a CeO_2 și sunt atribuite tranzițiilor $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ - 550 nm ($J=0$), 593 nm ($J=1$), 610-630 nm ($J=2$) specifice ionului activator.

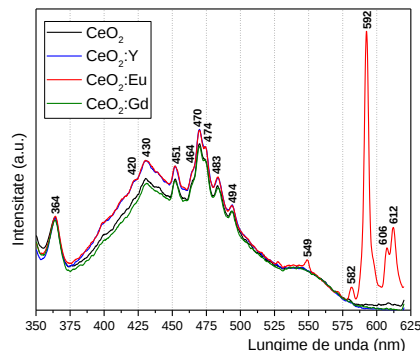


Figura 4. Spectrele de emisie luminescentă ale probelor de CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{:Y}$, $\text{CeO}_2\text{:Eu}$, $\text{CeO}_2\text{:Gd}$ înregistrate la temperatura camerei ($\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$).

Activitatea 2.5. - Grad de realizare: 100%

Activitatea 2.6. Studiul corelației dintre proprietățile magnetice și luminescente și compoziția chimică, structura și morfologia sistemelor elaborate

Unul dintre studiile realizate în cadrul acestei activități vizează influenței atmosferei tratamentului termic asupra stoechiometriei finale a sistemului. Astfel, a fost investigat comportamentul termic al pulberilor tratate în aer, respectiv $\text{Ar}+12\%\text{H}_2$, iar pulberile obținute au fost investigate din punct de vedere structural. Comportamentul termic diferit al pulberii de GFO-Prop în cele două atmosfere este relevat atât de pierderea de masă diferită, cât și prin procesele endo- și exo-, care însoțesc cele două descompuneri termice. Însă, diferența majoră este dată de investigațiile structurale, care relevă formarea compusului GaFeO_3 în aer, respectiv a compusului de tip ferită, GaFe_2O_4 , în atmosferă reductoare. Aceste date evidențiază efectul atmosferei tratamentului termic asupra stoechiometriei finale a sistemului elaborat, implicit asupra proprietăților magnetice, confirmând totodată rezultatele obținute în etapa anterioară, în cadrul activității A1.2. pentru sistemele de tip 2D.

Activitatea 2.6. - Grad de realizare: 100%

Activitatea 2.7. Prospectare și achiziție echipamente C&D – achiziția Analizorului pentru caracterizarea particulelor în dispersii lichide a fost realizată în cadrul acestei activități, astfel încât echipamentul a putut fi utilizat în cadrul activității A 2.4.

Activitatea 2.7. - Grad de realizare: 100%

Activitatea 2.8. Analiza rezultatelor – diseminare

Diseminarea rezultatelor proiectului s-a realizat prin:

➤ Publicare de articole științifice:

1. ***Insight into synthesis and characterisation of $Ga_{0.9}Fe_{2.1}O_4$ superparamagnetic NPs for biomedical applications*** A. Mesaros, A. Garzón, M. Nasui, R. Bortnic, B. Vasile, O. Vasile, F. Iordache, C. Leostean, L. Ciontea, J. Ros, O. Pana, **Scientific Reports** 13, (2023) 18175, 1-15 (Q1) <https://doi.org/10.1038/s41598-023-45285-y>
2. ***Enhancing the photocatalytic activity and luminescent properties of rare-earth ions doping CeO_2 nanoparticles***, Dana Toloman, Adriana Popa, Ramona Bianca Sonher, Rares Bortnic, Traian Marinca, Ioana Perhaita, Miuta Filip, Amalia Mesaros, **Applied Sciences** 14(2) (2024) 522 (Q1) <https://doi.org/10.3390/app14020522>

➤ Participare la conferințe internaționale:

1. ***Chemical design of $Ga_{0.9}Fe_{2.1}O_4$ system as nanoparticles and thin film***, Amalia Mesaros, Mircea Nasui, Rares Bortnic, Otilia Ruxandra Vasile, Bogdan Stefan Vasile, Lelia Ciontea, Ovidiu Pana, E-MRS Spring meeting, Strasbourg (France), 29.05-02.06.2023 – prezentare orală.
 2. ***Chemical growth of $GaFe_xO_y$ thin films - unravelling the effect induced by the processing parameters on the final stoichiometry***, A. Mesaros, M. Năsui, R. B. Sonher, T. Petrisor Jr, A. Miclaus, E. Ware, L. Ciontea, O. Pană, Processes in Isotopes and Molecules – International Conference, Cluj-Napoca, 19-22 Septembrie 2023– prezentare orală.
 3. ***Epitaxial growth of complex functional oxide thin films by chemical solution methods***, M. Nasui, A. Mesaros, R. B. Sonher, T. Petrisor Jr., E. Ware, M.S. Gabor, L. Ciontea, T. Petrisor, Surfaces and Coatings Research eConference, 31 mai-1 iunie 2023- virtual – invited talk.
 4. ***Flexible strategy of epitaxial oxide thin films by chemical solution deposition***, M. Nasui, R. B. Sonher, T. Petrisor Jr., E. Ware, L. Ciontea, A. Mesaros, Metallurgy, Metals and Corrosion Research eConference MetalCorr-eCon2023, 19-20 iunie 2023 virtual - invited talk.
 5. ***Rare-earth ions doping CeO_2 nanoparticles – insight into the correlation structure-morphology-photocatalytic activity***, A Mesaros, R. Bortnic, M. Năsui, T. Marinca, A. Popa, D. Toloman, Processes in Isotopes and Molecules – International Conference, Cluj-Napoca, 19-22 Septembrie 2023 – prezentare tip poster.
3. Site-ul a fost actualizat. Conține obiectivele și rezultatele proiectului.

Activitatea 2.8. - Grad de realizare: 100%