

RAPORT ȘTIINȚIFIC

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

Etapă 3: ianuarie – septembrie 2024

Etapă a 3-a a proiectului PCE 82/2022 cu titlul “**Arhitecturi hibride Nanostructurate cu proprietăți Magneto-Luminescente modulabile**” presupune realizarea obiectivului intitulat: *”Dezvoltarea de sisteme hibrid magneto-luminescente cu proprietăți și funcționalități predefinite pe baza înțelegerii relațiilor sinergice sau antagonice dintre proprietățile lor fizice”*.

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

Activitate 3.1. Designul compozițional și elaborarea arhitecturilor Mag@Lu-Sys

Cercetările efectuate în a doua etapă a proiectului au reprezentat inputul necesar pentru implementarea în continuare a proiectului prin activitățile prevăzute în cea de-a treia 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 etapele anterioare ale proiectului. Analiza critică a rezultatelor obținute în etapele anterioare a relevat potențialul aplicativ ridicat coroborat cu gradul de noutate al arhitecturilor multistrat de tip core-shell, care prezintă atât proprietăți magnetice datorate sistemului oxidic de tip spinel de GaFe_2O_4 , cât și proprietăți luminescente datorită sistemului oxidic de Gd_2O_3 dopat cu ioni trivalenți de europiu, Eu^{3+} . Astfel, în cadrul prezentei etape, s-a urmărit elaborarea atât a sistemului core-shell $\text{GaFe}_2\text{O}_4@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ cât și a arhitecturii multistrat $\text{MgO}/\text{GaFe}_2\text{O}_4/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$. În vederea studierii efectului indus de încorporarea ionul activator, Eu^{3+} , asupra proprietăților luminescente conținutul acestuia raportat la matricea oxidică a fost variat între 0 și 5 procente atomice (0÷5 at%).

Protocolul de sinteză pentru elaborarea Mag@Lu a avut ca punct de pornire protocoalele de sinteză utilizate în etapele

Activitatea 3.1. - Grad de realizare: 100%

Activitate 3.2. Analiza structurală și morfologică a arhitecturilor *Mag@Lu Sys*

Investigațiile structurale și morfologice realizate au vizat atât heterostructurile de tip core-shell și multistrat elaborate cât și sistemele individuale pentru o mai bună înțelegere a interacțiunilor care apar la interfața dintre cele două sisteme *Mag* și *Lu*. Astfel, analiza comparativă a difractogramelor de raze X înregistrate pentru sistemele core-shell și multistrat a relevat prezența unor faze cristaline cristaline aparținând sistemelor componente GaFe_2O_4 (GFO), respectiv Gd_2O_3 . Imaginile TEM ale sistemului ***GaFe₂O₄@Gd₂O₃:Eu*** - *Figura 1(a)* - prezintă caracteristici morfologice similare cu cele obținute în etapa anterioară, formarea unui înveliș omogen de nanoparticule de Gd_2O_3 pe suprafața particulelor de GaFe_2O_4 . Agregatele astfel formate prezintă însă dimensiuni în domeniul 200-300 nm. Comparativ în imaginea TEM a secțiunii transversale a arhitecturii multistrat ***MgO/GaFe₂O₄/Gd₂O₃:Eu*** – *Figura 1(b)* sunt vizibile două straturi distincte. Această secțiune transversală oferă o vizualizare clară a morfologiei straturilor și este utilă pentru evaluarea calității structurale a filmelor depuse. Filmul de GaFe_2O_4 are o structură complet diferită față de stratul superior de Gd_2O_3 . Este mai dens și mai omogen, fără aceeași granularitate vizibilă în stratul de Gd_2O_3 . Aceasta indică o structură cristalină mai bine ordonată sau o creștere epitaxială pe substratul de MgO. Uniformitatea stratului de Gd_2O_3 sugerează că tratamentul termic și procesul de depunere au fost eficiente în crearea unui film neted și continuu, fără defecte majore vizibile în această imagine.

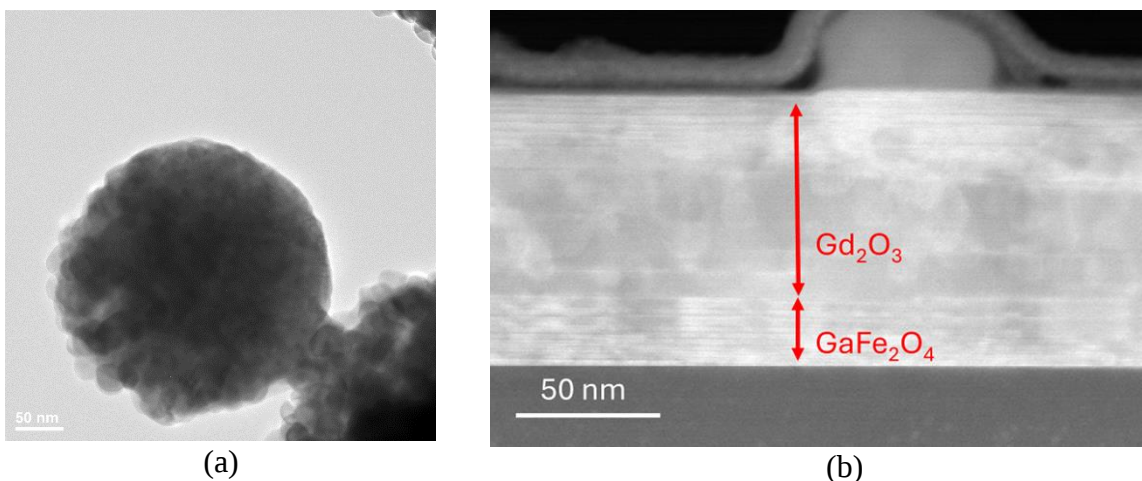


Figura 1. Imaginile TEM ale sistemului core-shell $\text{GaFe}_2\text{O}_4@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (a), respectiv a unei secțiuni transversale a arhitecturii multistrat $\text{MgO}/\text{GaFe}_2\text{O}_4/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (b)

Morfologia filmului de Gd_2O_3 depus pe $\text{MgO}/\text{GaFe}_2\text{O}_4$ a fost studiată prin microscopie de forță atomică (AFM). Imaginea prezentată în *Figura 2(a)* indică prezența unor cristalite crescute pe suprafață. Aceste cristalite pot fi atribuite unui proces de cristalizare accentuate în timpul tratamentului termic. În urma analizei imaginilor AFM a fost calculată o valoare a rugozității medii pătratică de 13.7 nm precum și o valoare de 80-100 nm pentru distanța peak-to-valley (distanța dintre cel mai înalt și, respectiv, cel mai jos punct din cadrul unei linii analizate), reprezentată în

Figura 2(b), confirmând astfel un proces de cristalizare avansată prin creșterea cristalitelor pe suprafața filmelor.

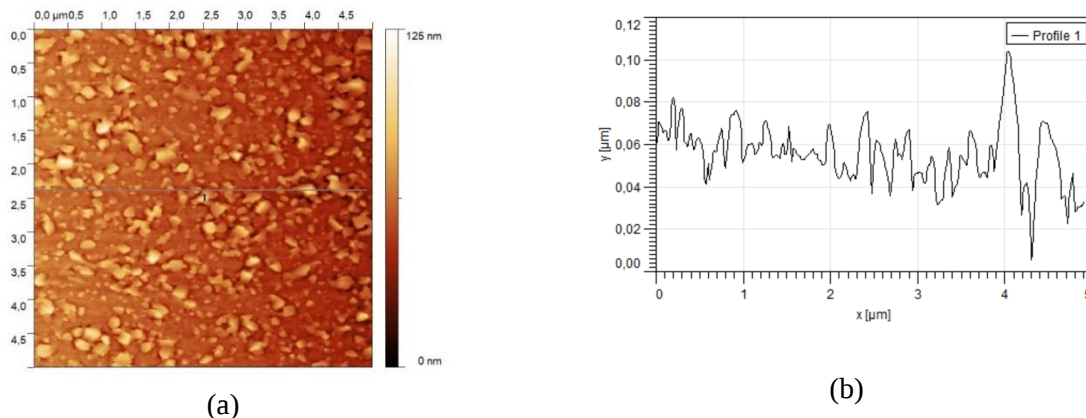


Figura 2. Imaginea AFM pentru a arhitecturii multistrat $\text{MgO}/\text{GaFe}_2\text{O}_4/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, cu evidențierea filmului stratului superior (a), profilul imaginii AFM (b)

Activitatea 3.2 - Grad de realizare: 100%

Activitatea 3.3. Caracterizarea magnetică și luminiscentă a arhitecturilor Mag@Lu Sys

Dintre sistemele elaborate, filmul de GaFe_2O_4 crescut pe substrat de $\text{MgO}(100)$ prin tratament termic în atmosferă reducătoare de $\text{Ar-12\%H}_2$ prezintă interes din punct de vedere al caracterizării magnetice. Metoda de depunerea, compoziția chimică – stoichiometria, aspectele structurale și proprietățile magnetice au făcut subiectul unei cereri de brevet, datorită elementului de noutate pe care îl reprezintă compusul sub formă de sistem 2 D. A fost efectuată o analiză a curbei de histerezis magnetic (Figura 3) a filmului pentru a evalua proprietățile sale magnetice - remanență, coercitivitate și magnetizare de saturație. Curba de histerezis în formă de "S" indică un comportament ferimagnetic, caracteristic spinelilor de tip ferrită precum GaFe_2O_4 . Eșantionul prezintă o magnetizare remanentă nenulă.

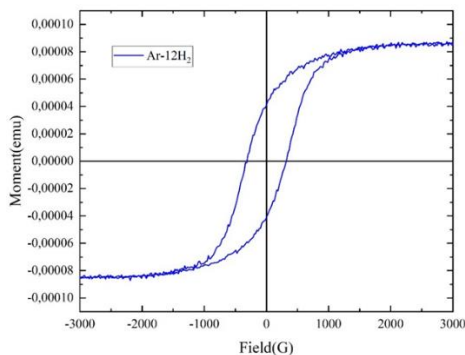


Figura 3. Curba de histerezis a filmului tratat la 900 °C în atmosferă de $\text{Ar-12\%H}_2$

Caracterizarea luminiscentă a sistemelor core-shell s-a realizat prin spectroscopie de fotoluminescență, PL. Măsurătorile au pus în evidență existența unor benzi de emisie specifice ionului activator Eu^{3+} în rețeaua gazdă a Gd_2O_3 atribuite tranzițiilor $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ - 550 nm ($J=0$), 593 nm ($J=1$), 610-630 nm ($J=2$).

Activitatea 3.3. - Grad de realizare: 100%

Activitatea 3.4. Studiul corelației dintre proprietățile magnetice și luminiscente și compoziția chimică, structura și morfologia arhitecturilor core-shell *Mag@Lu Sys*

Efectul dopajului cu europiu asupra proprietăților luminiscente ale arhitecturilor core-shell *Mag@Lu Sys* $\text{GaFe}_2\text{O}_4@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ este prezentat în Figura 4. Spectrele PL, înregistrate constă din cinci grupe de linii de emisie caracteristice pentru Eu^{3+} într-o structură cubică. Cel mai intens peak este situat la 613 nm și este atribuit tranziției $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, o tranziție electrică permisă de dipol care are loc atunci când ionii Eu^{3+} ocupă pozițiile fără centre de inversare în interiorul rețelei gazdă. Emisia verde la 535 și 539 nm este atribuită tranziției benzii $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ a ionului Eu^{3+} [K. Binnemans, Coordination Chemistry Reviews, 295 (2015)1-45].

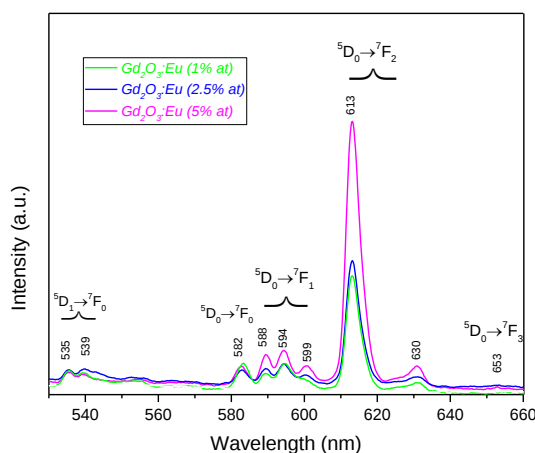


Figura 4. Spectrele de emisie luminescentă ale probelor de core-shell $\text{GaFe}_2\text{O}_4@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ înregistrate la temperatura camerei ($\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$).

Activitatea 3.4. - Grad de realizare: 100%

Activitatea 3.5. Testarea heterostructurilor de tip core-shell ca agenți de contrast în imagistica prin rezonanță magnetică și/sau ca agenți în tratamentul cancerului prin hipertermie

Potențialul aplicativ al sistemelor 0D elaborate în imagistica RMN a fost evaluat prin măsurători de relaxometrie RMN a ^1H a soluțiilor de nanoparticule de **Mag@Lu sys** la trei concentrații diferite: 6 mM, 10 mM respectiv 12 mM. S-a evidențiat ca și soluția cu concentrația cea mai mică de nanoparticule și anume 6 mM duce la o scădere semnificativă a timpului de relaxare T_2 , de la ~ 3.2 s pentru apa distilată la 30 ms. Valorile diferite ale timpului de relaxare măsurat pentru celelalte concentrații ilustrează faptul că efectul de reducere a timpului de relaxare T_2 depinde de concentrația de nanoparticule și este astfel ajustabil conform cerințelor practice. Astfel, din acest punct de vedere soluțiile pe baza de nanoparticule de **Mag@Lu sys** pot fi folosite ca și agenți de contrast.

Activitatea 3.5. - Grad de realizare: 100%

Activitatea 3.6. Analiza rezultatelor – diseminare

Diseminarea rezultatelor proiectului s-a realizat prin:

➤ Publicare de articole științifice:

1. ***A straightforward approach for the chemical growth of luminescent Eu³⁺-doped Gd₂O₃ thin films***, R.B. Sonher, M. Nasui, G. Borodi, L.E. Muresan, T. F. Marinca, A. Mesaros, manuscris trimis la Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Manuscript număr JAAP-D-24-01268
2. ***Recent insights on the profile of iron oxide nanoparticles for application in biomedicine***, C. Ciont, A. Mesaros, R. Pop, L. Barbu-Tudoran, R. Bortnic, D. Rugina, A. F. Tabaran, Z. M. Diaconeasa, R. Suharoschi, O. L. Pop, D. C. Vodnar, manuscris trimis la Advanced Healthcare Materials

➤ Depunerea unei cereri de brevet

1. ***Procedeu chimic de obținere a filmelor subțiri cu structură spinelică de GaFe₂O₄***, M. Năsui, R. B. Șonher, M. Gabor, L. Ciontea, A. Z. Mesaros, Cerere de brevet nr. A/00540 din 18.09.2024

➤ Participare la conferințe internaționale:

1. ***Chemical design of magnetoelectric GaFexOy epitaxial thin films***, M. Nasui, R. B. Sonher, T. Petrisor Jr., E. Ware, L. Ciontea, A. Mesaros, **E-MRS Spring Meeting**, Strasbourg (France), 27.05-31.05.2024 - oral presentation
2. ***Growth of Gd₂O₃ and Eu³⁺-doped Gd₂O₃ thin films obtained by chemical solution deposition***, R. B. Sonher, M. Nasui, T. Petrisor Jr., L. Ciontea, and A. Mesaros, **E-MRS Spring Meeting**, Strasbourg (France), 27.05-31.05.2024 - poster presentation

➤ Site-ul a fost actualizat. Conține obiectivele și rezultatele proiectului.

Activitatea 3.6. - Grad de realizare: 100%