UNIVERSITATEA „Dunărea de Jos” GALAȚI

SCOALA DOCTORALA DE STIINTE FUNDAMENTALE SI INGINERIE SD-SFI

TEZĂ DE ABILITARE

Nanostructuri funcționale obținute prin abordari/metode de tip bottom-up din soluție

Prof. Dr. Chim. Viorica MUSAT

Domeniul
CHIMIE

2019

C U P R I N S

Rezumat

Abstract

Lista celor 10 lucrari relevante

Partea I. Aspecte fundamentale privind abordarea bottom-up in sinteza de materiale nanostructurate (multi)funcționale

Partea a II-a. Realizari ştiintifice în domeniul sintezei din solutie a nanostructurilor (multi)funcționale

II.1. Sinteza de filme subtiri multifunctionale pentru electronica transparenta&flexibila şi senzori

II.2. Sinteza de straturi oxidice nanostructurate 1D

II.3. Sinteza de puncte cuantice şi nanoparticule oxidice si compozite

II.4. Sinteza de acoperiri biomimetice hibride multifunctionale

Partea a III-a. Directii viitoare de cercetare

Bibliografie

REZUMAT

Teza de abilitare intitulată **Nanostructuri funcționale obținute prin abordari/metode de tip bottom-up din soluție** prezintă o sinteză a celor mai importante rezultatele ştiinţifice obţinute ulterior susţinerii tezei de doctorat, în perioada 2002-2018. Teza este structurată în 3 părţi: **Partea I** prezintă succint aspecte fundamentale legate de abordarea bottom-up in sinteza de materiale nanostructurate (multi)functionale, **Partea a II-a** prezintă rezultatele stiintifice obtinute in cadrul cercetarilor efectuate în acest domeniu, iar **Partea a III-a** mentioneaza directiile de cercetare şi modul în care se doreste a se continua si dezvolta cercetarile în cazul coordonarii unor teze de doctorat în domeniul CHIMIE.

Rezultatele prezentate in lucrare au fost obtinute de autoare in cadrul unor granturi individuale postdoctorale (Nato Science for Peace and Nato Visiting Expert, la CENIMAT/I3N/Universitatea NOVA Lisabona), in cadrul unor proiecte de cercetare internationale (FP7-NMT, ERA-NET) si nationale (PN II si PN III) in calitate de director de proiect sau responsabil partener, precum si impreuna cu echipa de doctoranzi si doctori coordonata de autoare in cadrul unor studii doctorale si post doctorale.

Partea I. Aspecte fundamentale legate de abordarea bottom-up in sinteza de materiale nanostructurate (multi)funcționale

Nano-technologiile (*Tehnologiile mileniului III)* au dovedit un potențial remarcabil în schimbarea societății și a vieții în toate planurile, mai mare decât *“revoluția computerelor”.* Acest potențial are la bază modificarea proprietăților chimice și fizice ale unei substanțe în stratul de suprafață și în regiunea superioară comparativ cu cele din volum. Contribuția comportamentului atomilor și moleculelor de la suprafață (energia de suprafață) crește considerabil odată cu scăderea dimensiunii materialului; efectul maxim cu rol determinat în apariția de noi proprietăți, funcții și aplicații observandu-se la variația (scăderea) dimensiunii între 100 și 1nm (domeniul “nano”). Dar proprietățile suprafeței nu se modifică liniar odată cu scăderea dimensiunii în acest interval, de aceea nu se poate prezice și realiza modificarea/îmbunătățirea continuă a proprietăților doar prin reducerea dimensiunilor particulelor.

S-a observat că nu numai mărimea particulelor ci și forma acestora joacă un rol important în realizarea de noi materiale cu proprietăți adaptate unor noi functii și aplicații. Au apărut astfel materialele nanostructurate. Acestea se clasifică, funcție de numărul de dimensiuni cu valori în domeniul “nano” din cele trei dimensiuni spațiale, astfel: nanostructuri 0D (puncte cuantice), 1D (nanofire, nanotuburi și nanobaghete) și 2D (nanofoi, nanoplachte, nanopereti, filme subtiri) cu trei, două si respectiv o singură dimeniune în domeniul “nano”. Aceste materiale anizotrope (de exemplu, cu proprietati electrice diferite pe diferite direcții în 3D), permit auto-asamblarea controlată (prin forțe fizice și chimice intermoleculare) în concentrații mici cu formarea de modele tridimensionale (materiale nanostructurate 3D), care reprezintă elementele de bază în fabricare de micro/nanodispozitive. Astfel, proprietățile materialelor nanostructurate pot fi reglate atat prin modificarea dimensiunilor (culoare,

reactivitate chimică) cat și prin schimbarea geometriei (conductivitate electrică, elasticitate și rezistență la căldură) pentru aplicații variate și avansate.

Metodele chimice din soluție oferă multiple avantaje în sinteza materialelor nanostructurate performante: cea mai mare versatilitate din punct de vederea compozițional (sunt singurele metode adecvate obținerii de materiale hibride complexe), omogenitate chimică ridicată, instalații simple, consumuri energetice foarte scăzute.

Partea a II-a. Realizari ştiintifice în domeniul sintezei din solutie a nanostructurilor (multi)funcționale

Activitatea de cercetare desfăşurată a constat în efectuarea de studii experimentale privind realizarea prin metode chimice din solutie a unor materiale nanostructurate performante, dar și a unor studii teoretice privind mecanismele și parametrii cinetici ai unor procese implicate. Principalele direcţii de cercetare au fost:

1. Sinteza prin metode sol-gel (clasică şi modificată) a unor filme subțiri multifunctionale cu aplicații in electronica transparentă&flexibilă și senzori
2. Sinteza prin metode hidro/solvotermale și creşterea din baia chimică a unor structuri 1D (nanofire și nanorod-uri) oxidice pentru aplicații în dispozitive fotovoltaice, electronice şi senzori
3. Sinteza prin metoda (co)precipitarii a unor nanoparticule, inclusiv “puncte cuantice”, cu proprietăți fotoluminiscente, fotocatalitice și antimicrobiene
4. Sinteza prin metode biomimetice a unor acoperiri multifuncționale pentru protetică.

1. Sinteza de filme subtiri multifunctionale pentru electronica transparenta&flexibila şi senzori

Folosind metoda sol-gel (clasica sau modificată, au fost sintetizate următoarele tipuri de filme subțiri funcționale pentru electronica transparentă&felxibilă și senzori:

- *Filme subțiri oxidice transparente și conductoare (TCO*), investigate pentru a înlocui filmele subțiri scumpe (ITO) ca electrod transparent în dispozitive de afișare și gageturi; s-au obținut filme Al:ZnO foarte performante, cu transparență ≥ 90% (în Vis) și conductivitate electrică foarte bună 10^{-3} Ωcm), rezultatele publicate avand o mare vizibilitate (TOP 25 în Thin Solid Films 2006, peste 350 citări);
- *Filme subțiri hibride transparente și* dielectrice obținute pentru a fi utilizate ca strat dielectric în tranzistoare pe bază de filme subțiri (tehnologia TFT); s-au obținut straturi dielectrice subtiri (60-120 nm) high-k (constanta dielectrică intre 10-16) pe baza de ZrO_2-PMMA; performanțe dielectrice similare nu au fost raportate în literatură pentru filme de acest tip, rezultatele fiind brevetate (brevet aprobat OSIM 2018);
- *Filme subțiri mesoporoase transparente* oxidice (ZnO) și compozite (ZnO-SiO_2 și CoO-SiO_2) pentru senzori de radiație UV și ozon; filme foarte performante cu o mare reversibilitate și sensibilitate (trei ordine de mărime în variația rezistivității) au fost cele pe baza de ZnO-SiO_2.

2. Sinteza de nanostructuri 1D oxidice

Nanostructurile 1D de oxizi metalici semiconductoari prezinta un interes științific și aplicativ deosebit pentru o nouă generație de dispozitive electronice și optoelectronice (tranzistoare cu efect de

câmp, detectoare UV și senzori de gaz, diode de iluminare), celule solare, fotocataliză și aplicații (**bio**)medicale (biodetecție). În cadrul acestei clase de nanomateriale, cele bazate pe ZnO (semiconductor de tip-n) ocupă o poziție prioritară în aplicațiile optoelectronice datorită proprietăților particulare: orientarea cristalină specifică, confinare cuantică 1D, bandă interzisă directă largă (3.37 eV) și emisie in domeniul UV apropiat, transparență in domeniul Vis, interval larg de conductivitate electrică și biocompatibilitate.

Lucrarea prezintă rezultate privind obtinerea de nanofire si nanobaghete semiconductoare de tip-n (ZnO), de tip-p (CuO), de tip n-n (ZnO/TiO_2) și hibride n-p (ZnO/CuO) prin depuneri din baia chimică (CBD) si prin metode hidro/solvotermale simple sau asistate de microunde (MW), pe suporturi din sticlă, siliciu și polimer (PET, PC) pentru aplicații electronice și optoelectronice. În prezent, sinteza hidrotermală asistată de microunde (MW) este folosită ca un nou mod de încălzire în sinteze chimice, datorită multiplelor avantaje (timp de reacție scurt/foarte scurt, proprietăți superioare ale structurilor sintetizate, simplitate și potențial ridicat pentru producție pe scară largă).

Lucrarea prezintă, de asemenea, rezultatele obținute în integrarea directa a nanostructurilor 1D în dispozitive de detectare a gazelor și de fotodetecție, prin creșterea localizată a nanofirelor ZnO utilizand metodele de sinteza mentionate mai sus pe o gamă largă de substraturi (de cuarț, sticlă, Si, SiO_2/Si sau ITO/sticlă) paternate prin litografie cu fascicul de electroni (EBL) sau fotolitografie.

3. Sinteza de puncte cuantice şi nanoparticule oxidice si compozite

Nanoparticule de ZnO dopate cu Ag, Fe, Mn, Cu, In sau funcționalizate cu organosilani au fost sintetizate prin metode de (co)precipitare modificate si investigate pentru diferite aplicații.

Nanoparticule dopate (Ag:ZnO) și hibride (Ag/CS, ZnO/CS, Ag:ZnO/CS) și acoperiri pe baza acestor nanoparticule aplicate pe materiale textile precum bumbac 100% și bumbac/poliester (50/50%) utilizand metoda sol-gel modificata au demonstrat activitate antimicrobiană relevantă împotriva unor bacterii Gram-negative (E. coli) și Gram-positive (S. aureus). Probele menționate au prezentat de asemenea fotoluminescență (PL) cu vârfuri de emisie între 442 și 422 nm și proprietăți fotocatalitice.

Serii noi de puncte cuantice de ZnO au fost obținute printr-o modificare de suprafață cu cantități variabile (2, 5, 10% raport molar Si/Zn) de surfactanți de 3-(trimetoxisilil) propilmetacrilat (MPS) și viniltrimetoxisilan (VTMS), utilizand o metodă de precipitare modificată. S-au obtinut QD cu dimensiuni intre 3-7 nm si cu o deplasare semnificativă spre UV a benzii de emisie, de la 578 nm (ZnO nemodificat) la 546 și 540 nm pentru ZnO grefat cu 10% MPS și, respectiv, VTMS. S-a dovedit ca modificarea suprafeței nanoparticulelor ZnO prin funcționalizare cu diferiti organosilani poate constitui un instrument util pentru reglarea eficienței fotoluminescenței.

4. Sinteza de acoperiri biomimetice complexe multifunctionale

Dezvoltarea materialelor ceramice biomimetice este de mare interes în ingineria tisulară și protetica. Am studiat sinteza biomimetica a materialelor hibride chitosan (CS) -hidroxiapatita (HAP). Scopul studiului a fost obținerea de noi straturi biomimetice hibride CS-HAP pentru restaurarea smalțurilor mature deteriorate, cu urmărirea modificărilor morfologice, compoziționale, structurale și de microduritate ale straturilor crescute prin imersie (4-10 zile) în saliva artificială (AS) sub acțiunea hidrogelului CS-Emdogain (EMD).

Partea a III-a. Directii de cercetare viitoare

In aceasta sectiune sunt discutate directiile de cercetare care vor putea fi abordate intr-o viitoare activitate de coordonare a unor teze de doctorat in domeniul CHIMIE, ca o continuare fireasca a cercetarilor anterioare, cu aprofundarea aspectelor de chimie fundamentala (in special cinetica chimica/mecanisme de reactie si fenomene de interfata). Astfel, se are in vedere dezoltarea unor teme in domeniile:

- Sisteme de tip “drug-delivery”
- Sisteme biomimetice complexe
- Structuri hibride multistrat

ABSTRACT

This habilitation thesis, entitled F**unctional nanostructures obtained from the bottom-up approaches/methods of the solution** presents a synthesis of the most important scientific results obtained after the PhD thesis during the period 2002-2017. The thesis is structured in 3 parts: **Part I** briefly presents fundamental aspects of the bottom-up approach in the synthesis of nanostructured (multi)functional materials, **Part II** presents the scientific results obtained in the research carried out in this field, and **Part III** mentions the directions of the research and the way in which it is desired to continue and develop the research in the case of coordination of doctoral theses in the field of CHEMISTRY.

The results presented in the paper were obtained by individual post-doctoral grants (Nato Science for Peace and Visiting Expert, at CENIMAT/I3N/NOVA Univerity of Lisbon) of the author, within international (FP7-NMT, ERA-NET) and national (PN II, PNII) research projects as project director or partner responsible, as well as with the team of doctoral students and doctors coordinated by the author in the frame of doctoral and post-doctoral studies.

Part I. Fundamental Aspects of the Bottom-Up Approach in Synthesis of Nanostructured (Multi) Functional Materials

The nano-technologies (Millennium III technologies) have shown remarkable potential in changing society and life in all its plans, greater than the "computer revolution". This potential is based on the change of the chemical and physical properties of a substance in the surface layer and in the upper region compared to the volume region. The contribution of the behavior of surface atoms and molecules (surface energy) increases considerably with diminishing the size; the maximum effect with a determined role in the appearance of new properties, functions and applications, was observed when the dimension decreases from 100 to 1nm (the "nano" domain). However, the surface properties do not change linearly with the diminution of the dimension within this range, therefore it is not possible to achieve the continuous modification / improvement of the properties only by reducing the particle size.

It has been observed that not only the particle size but also its shape plays an important role in the development of new materials with properties adapted to new applications. The nanostructured that have emerged are classified according to the number of dimensions in the nano range of the three spatial dimensions, such as: nanostructures 0D (quantum dots), 1D (nanowires, nanotubes and nanorods), 2D (nanosheets, nanowalls, thin films) having three, two and only one dimensions, respectively, in the "nano" field. These anisotropic materials (for example, with different electrical properties in different spatial directions) allow controlled self-assembling (through intermolecular physical and chemical forces) at low concentrations with the formation of three-dimensional models (3D nanostructured materials), which represent basic element in manufacturing micro / nanodevices. Thus, the properties of nanostructured materials can be adjusted both by varying the dimensions (color,

chemical reactivity) and by changing the geometry (electrical conductivity, elasticity and heat resistance) for a large variety of advanced applications.

The chemical methods in the solution offer multiple advantages in the synthesis of high-performance nanostructured materials: the highest versatility in composition (the only methods suitable for obtaining complex hybrid materials), high chemical homogeneity, simple installations, very low energy consumption.

Part II. Scientific achievements in the field of synthesis of (multi) functional nanostructures

The research presented in this paper focused on carrying out experimental studies on the realization by chemical methods from solution of some advanced nanostructured materials, as well as some theoretical studies on the kinetics (parameters and mechanisms) of the processes involved. The main research directions were:

1. Synthesis by classic and modified sol-gel methods of multifunctional thin films with applications in transparent & flexible electronics and sensors;

2. Synthesis of nanostructured 1D (nanowires and nanorods) oxide coatings for applications in photovoltaic devices, electronics and sensors;

3. Synthesis by (co)precipitation and reverse micelles of quantum dots and nanoparticles with photoluminescent, photocatalytic and antimicrobial properties

4. Biomimetical synthesis of multifunctional coatings for prosthetics

1. Synthesis of multifunctional thin film for transparent & flexible electronics and sensors

Using classic or modified sol-gel methods, the following types of functional thin films for transparent electronics and sensors have been synthetised:

- ***Transparent and conductive (TCO) Al-doped ZnO thin films***, investigated to replace ITO thin films as transparent electrode in thin films displays and gagets; very performat films (≥ 90% transparency in Vis domain and $10^{-3}\Omega^{-1}cm^{-1}$ resistivity) have been obtained;
- ***Transparent dielectric hybrid thin films*** have been obtained, to be used as dielectric layer in thin films transistors (TFT technology); very performant high-k dielectric ZrO2-PMMA (60-100 nm thick) layers were obtained; similar performances have not been reported in the literature, the results have been patented (patent 2018);
- ***Mesoporous ZnO and ZnO/SiO_2 and CoO/SiO_2 composite thin films*** for ozone and UV radiation sensors; highest sensitivity (three order of magnitude in resistivity variation) and reversibility were obtained for transparent ZnO/SiO_2 films.

2. Synthesis of 1D semiconductive oxide nanostructured layers

1D semiconductive metal oxide nanostructures are of great scientific and applicative interest for a new generation of electronic and optoelectronic devices, including field effect transistor, UV detectors and gas sensors, lightenitting diodes, photocatalysis, solar cells and bio-based applications. Within these classes of nanomaterials, those based on ZnO (n-type semiconductor)occupy a priority position in optoelectronic applications due to particular properties such as specific crystalline orientation and 1D or 2D quantum confinement, wide direct band gap (3.37 eV) and exciton binding energy (60 meV), high Vis-range transparency and near-UV emission, wide electrical conductivity range and biocompatibility.

This paper presents ZnO n-type semiconductor, CuO p-type semiconductor and hibrid ZnO/CuO or core/shell ZnO/TiO_2 nanorods and nanowires layers grown by chemical bath deposition (CBD), hydro/solvothermal and microwave (MW)-assisted hydrothermal methods on glass, silicon and flexible/polimeric (PET, PC) substrates to be used in electronic and optoelectronic applications. Nowadays microwave-assisted (MW) hydrothermal synthesis is used as a novel heating model in material science due to many advantages such as short reaction time, simplicity and potential large-scale production. This method enables to create different 1D and nanostructured materials with improved properties.

The paper also presents our results in the field of ZnO 1D nanostructures growth for their integration into gas sensing and fotodetection devices by combining e-beam lithography (EBL) or laser photolithography with low temperature (<100 ^{o}C) hydrothermal and microwave (MW)-assisted hydrothermal methods to achieve localized growth of ZnO nanowires (NWs) on wide range of patterned substrates such as glass quartz, Si and SiO_2/Si and ITO/glass.

The following aspects have been studied for performances enhancement of the resulting nanostructures and the efficiency of their synthesis and integration into devices:

- controlled growth of ZnO nanowire array in areas with well-defined geometry and dimensions by EBL, self-assembled interconnected nanowires and singular nanowires in interdigitated electrodes area by laser photolithography;
- effect of ZnO nanowires doping (Al, Cu) and functionalization (Au-QD, C-QD as graphene);
- reducing the time of hydrothermal synthesis by associating microwave irradiation.

3. Synthesis of oxide and composite quantum dots and nanoparticles

The synthesis of ZnO nanoparticles doped with Ag, Fe, Mn, Cu, In or functionalized with organosilane were studied for various applications.

Doped Ag:ZnO and hybrid Ag/CS, ZnO/CS, Ag:ZnO/CS nanoparticles and coatings based on these nanoparticles applied on cotton 100% and cotton/polyester (50/50%) textiles have been prepared by precipitation and modified sol-gel method, respectively. The individual nanoparticles and coatings demonstrated relevant antimicrobial activity against the Gram-negative E. coli and the Gram-positive S. aureus bacteria. The mentioned samples also showed photoluminescence (PL), with emission peak between 442 and 422 nm, and photocatalitic properties.

Novel series of hybrid zinc oxide quantum dots has been obtained through a successful surface modification with variable amount (2, 5 to 10 % of Si/Zn molar ratio) of 3-(trimethoxysilyl)propylmethacrylate (MPS) and vinyltrimethoxysilane (VTMS) surfactants using a simple and low-cost precipitation method. A significant blue-shift of the photoemission bands was observed passing from about 578 nm (unmodified ZnO) to 546 and 540 nm for ZnO grafted with 10% MPS and VTMS, respectively. The surface modification of ZnO nanoparticles through functionalization with the MPS and VTMO organosilane species can constitute an useful tool for tuning the photoluminescence efficiency and emission wavelength.

4. Synthesis of multifunctional biomimetic coatings

The development of biomimetic ceramic-based materials is currently a challenge in tissue engineering and prosthetic.

We studied the synthesis of hybrid chitosan (CS)-hydroxyapatite (HAP) layers, The aim of this study was to obtain new biomimetic CS-HAP layers for restoration of damaged mature enamels and to pursue

morphological, compositional, structural and hardness modifications of the grown layers by immersion for 4, 7 and 10-days into artificial saliva (AS) under CS-Emdogain (EMD) hydrogel action.

The experimental data indicated the formation of B-type carbonated substituted hydroxyapatite (HAP). An optimum Ca/P ratio (1.85 at. %) and hardness of 2.48 GPa were recorded, as well as a well conserved hierarchical rod-interrod structure was observed in CS-EMD hydrogel.

Part III. Future research directions

In this section we discuss the research directions that can be approached in a future activity of coordinating some doctoral theses in the field of CHEMISTRY, as a natural continuation of the previous researches, with the deepening of the aspects of fundamental chemistry (especially the chemical kinetics-mechanisms of reaction and interface phenomena). Thus, the following themes are considered to be developed:

- Drug-delivery systems
- Complex biomimetic systems
- Multilayered hybrid structures for flexible electronics

6.02.2019 Prof. Dr. Chim. Viorica Domnica MUSAT