

Raport stiintific
(intocmit pentru perioada de executie a contractului 304/05/10/2011 –
ianuarie 2012 pana in prezent)

Cercetarile noastre in cadrul Contractului 304/2011 au continuat in 2014 prin abordarea de noi compusi si prin colaborarea cu noi colective de cercetare. In mod concret, am continuat cu senzori termici bazati pe oxizi de Fe, senzori cu activitate antimicrobiana pe baza de hidroxiapatita dopata cu argint si/sau lignina, senzori cu biosticle preparate din compusi oxidici dar si cu metode de diagnostic de la distanta a unor compusi oxidici ce functioneaza ca senzori. S-au abordat si aspecte teoretice legate de interactia radiatiei laser cu structurile oxidice, cu aplicatii in domeniul senzorilor, in particular TiO_2 simplu sau dopat.

Principalii colaboratori interni si internationali implicati in aceste studii au fost: Laboratorul de Laseri, Plasma si Procedee Fotonice, LP3, CNRS - Aix-Universitatea din Marsilia, Franta; Laboratorul de Fizica Plasmei, Materialelor Conductoare si Aplicatii, LPPMCA, Oran, Algeria; Institutul de Fizica Materialelor, Bucuresti, Romania; Institutul de Fizica Metalelor NAS, Kiev, Ucraina; Universitatea de Stat pentru Tehnologie si Design, Kiev, Ucraina; Centrul de Cercetari Stiintifice Medico-Militare, Bucuresti, Romania; Universitatea de Medicina si Farmacie „Carol Davila”, Departamentul de Medicina Moleculara si Celulara, Bucuresti, Romania; Universitatea Politehnica Bucuresti, Facultatea de Stiinta si Ingineria Materialelor, Bucuresti, Romania; Universitatea din Belgrad, Facultatea de Metalurgie si Tehnologie, Belgrad, Serbia; Institutul National de Textile si Pielarie, Bucuresti, Romania; Universitatea din Toulouse, Institutul Carnot – CIRIMAT, Toulouse, Franta; Institutul de Fizica Aplicata a Academiei de Stiinte a Moldovei, Chisinau, Moldova.

S-au realizat de asemenea imbunatatiri substantiale la instalatia de sensing care reprezinta dotarea cea mai importanta sustinuta din fondurile de la acest contract.

Raportul a fost organizat in trei parti dedicate, respectiv:

- i) cercetari desfasurate in anul 2014 si finalizate prin publicarea de lucrari stiintifice si prezentarea de comunicari la reuniuni stiintifice de specialitate;
- ii) cercetari initiale si desfasurate in anul 2014 aflate in curs de finalizare pentru publicare si comunicare in anul 2015; si
- iii) descrierea progresului tehnologic al instalatiei complexe de caracterizare a senzorilor, proiectata si construita in laboratorul “Interactiuni Laser Suprafata Plasma” din INFLPR, cu resurse financiare din contractul 304/2011.

A. Cercetari desfasurate in anul 2014 si finalizate prin publicarea de lucrari stiintifice si comunicari la reuniuni stiintifice de specialitate

Am realizat analiza cantitativa prin spectroscopie de strapungere optica indusa laser (LIBS) fara calibrare a unor filme subtiri oxidice obtinute prin Depunere Laser Pulsata Combinatoriala (C-PLD).

In ultimile decenii, laserii si tehnicile de spectroscopie laser au fost si sunt in continuare utilizate intens pentru o gama extrem de larga de aplicatii. Printre acestea, LIBS s-a dovedit a fi o metoda versatila pentru analiza calitativa si cantitativa a compozitiei elementare a materialelor. Studiile recente prezinta aspectele fundamentale, cele mai utilizate procedee experimentale cu avantajele si limitarile acestora, dar si principalele domenii in care tehnica LIBS si-a dovedit utilitatea.

Un domeniu prioritar il reprezinta cel a senzorilor, tehnica LIBS fiind utilizata pentru detectia si analiza simultana in-situ si in timp real a unor urme toxice in materiale solide, lichide si gazoase. Principalele aplicatii de sensing vizate sunt protectia si monitorizarea mediului, asigurarea calitatii si sigurantei produselor alimentare, aplicatii militare.

Avantajele si limitarile tehnicii LIBS in comparatie cu alte metode de analiza a materialelor sunt bine cunoscute. Astfel, LIBS poate fi aplicata pe orice tip de materiale, independent de starea de agregare a acestora; este posibila analiza multi-elementara fara pregatirea preliminara a probei de analizat; permite o analiza rapida, in-situ si in timp real, cu precizie, limite de detectie si costuri rezonabile. Cu toate acestea, in comparatie cu alte tehnici, limita de detectie in cazul LIBS este relativ ridicata.

In cadrul acestei faze, am testat un nou procedeu LIBS – fara calibrare (sau CF-LIBS, din engleza calibration-free LIBS), dezvoltat in baza unor colaborari internationale existente intre INFLPR si Laboratorul de Laseri, Plasma si Procedee Fotonice, LP3, CNRS – Universitatea Aix-Marseille, Marsilia, Franta. Motivatia principala o reprezinta testarea capabilitatii metodei, pentru utilizarea ulterioara privind analiza cantitativa a unor urme de materiale toxice in matrici solide, lichide si gazoase. Am ales ca proba un film subtire de oxid de indiu si zinc (IZO), obtinut prin C-PLD a carui compozitie variaza continuu pe o anumita directie. Evident, dificultatea principala o reprezinta faptul ca nu exista probe standard pentru o abordare LIBS clasica, utilizand curbe de calibrare. Rezultatele obtinute au fost comparate cu masuratori complementare prin EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). O motivatie secundara a reprezentat-o identificarea conditiilor de iradiere optime pentru analiza cantitativa a unui film subtire (grosime ~500 nm), tinand cont ca filmele subtiri folosite in senzori au grosimi in jurul acestei valori.

Procedeul se bazeaza pe modelarea spectrului de emisie al plasmei induse laser. Am comparat spectrul de emisie inregistrat experimental, cu un spectru simulat - radianta spectrala calculata pentru o plasma considerata in echilibru termodinamic local. In comparatie cu abordarea CF-LIBS clasica, metoda utilizata de noi prezinta avantajul unei analize precise a formei liniilor spectrale, tinand cont si de efectul de auto-absorbtie. Combinat cu evaluarea grosimii optice, analiza formei liniilor spectrale ofera un feedback eficient pentru evaluarea incertitudinilor de masura. Procedura experimentală, codul de calcul, si rezultatele obtinute vor fi prezentate pe scurt in continuare.

Plasmele induse laser au fost obtinute in urma iradierii filmelor subtiri de IZO cu un laser cu solid Q-switched Nd:YAG (Quantel, model Brilliant), cvadruplat in frecventa ($\lambda = 266$ nm), ce emite pulsuri cu durata $\tau_{las} = 5$ ns, la o rata de repetitie de 10 Hz. Dupa optimizari succesive, energia pulsurilor a fost fixata la 4 mJ, aria spotului incident pe suprafata probelor avand diametrul de 100 μ m. Emisia optica a plasmei a fost captata cu ajutorul a doua lentile cu distante focale de 150 si 37,5 mm, si transmisa cu o fibra optica cu diametrul de 600 μ m catre un spectrometru Echelle (LTB, model Aryelle Butterfly), avand rezolutia

spectrala de 9×10^3 . Spectrul de emisie al plasmei a fost înregistrat pe durata ablatiei laser în diferite locații de pe suprafața probelor, pe direcția longitudinală a acestora, separate de 5 mm (direcția x în Figura 1.b). Fiecare spectru a fost obținut prin cumulara a cinci evenimente de ablație, separate de 250 μm , în direcția y a probei, unde filmul subțire are aproximativ aceeași compoziție elementară. Analizele EDS au fost realizate cu ajutorul unui microscop electronic de baleiaj (FEI Co., model Inspect S), toate spectrele fiind înregistrate la o tensiune de accelerare de 8 kV, la o mărire de 1000 $\times$, de pe o arie de (200 $\times$ 200) μm^2 .

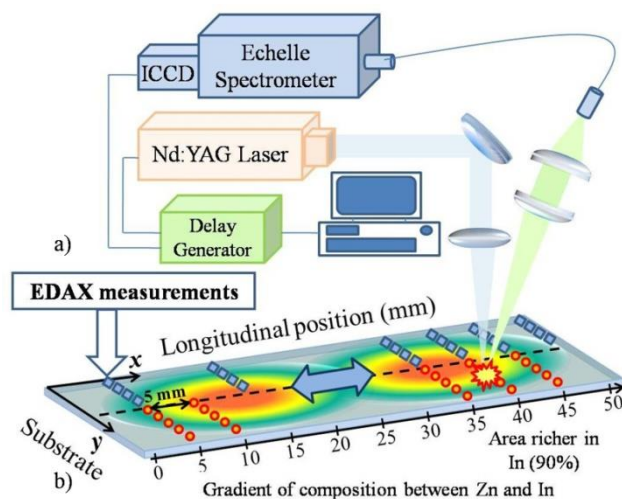


Figura 1. Dispozitiv experimental LIBS utilizat pentru analiza compoziției elementare (a). Reprezentarea schematică a unei biblioteci cu gradient de compoziție de filme subțiri de IZO (b). Masuratorile LIBS și EDS au fost efectuate în 11 locații diferite, pe direcția longitudinală a probelor

Masuratorile LIBS au fost efectuate comparând spectrul de emisie al plasmei cu radianta spectrală a unei plasme neuniforme compusă din două zone. Deoarece experimentele au fost efectuate în aer, influența oxigenului a fost neglijată. Pentru determinarea compoziției de In și Zn, calculul radianței spectrale necesită $N - 1 + 3 \times M = 7$ parametri de intrare: fracția relativă a unui element, și pentru fiecare zonă a plasmei temperatura, densitatea electronică și lungimea plasmei în direcția de observare a acesteia.

Considerând o plasma uniformă, toți parametri de intrare sunt ajustați urmând schema din Figura 2. Pornind cu valori arbitrare $n_e = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T = 1 \times 10^4 \text{ K}$, $L = 0,33 \text{ mm}$, și fracții egale de In și Zn, fiecare parametru este ajustat succesiv urmând ordinea din Figura 2. Ajustarea fiecărui parametru este obținută prin compararea iterativă a radianței spectrale calculate cu spectrul măsurat experimental. Pentru început, am determinat densitatea electronică cu ajutorul largirii Stark a tranziției Zn I 472,21 nm. În continuare, am determinat temperatura plasmei din intensitățile relative ale liniilor Zn I 472,21 nm și Zn I 334,56 nm. Similar determinării n_e , temperatura a fost obținută prin calcularea spectrului variind sistematic T . În final au fost determinate fracțiile relative ale In și Zn, cu ajutorul tranzițiilor Zn I 472,21 nm și In I 410,18 nm. În ultimul pas al iteratiei am determinat diametrul plasmei cu ajutorul tranzițiilor de rezonanță ale In I 410,18 nm și In I 451,13 nm. Se reia ciclul de calcul, de data aceasta utilizând ca și parametri de intrare valorile determinate anterior. Procedul se repetă până în momentul în care valorile obținute variază cu maxim 1% față de valorile absolute. În mod similar au fost efectuate măsurătorile pentru cazul unei plasme neuniforme, prin împărțirea acesteia în două zone (Figura 3).

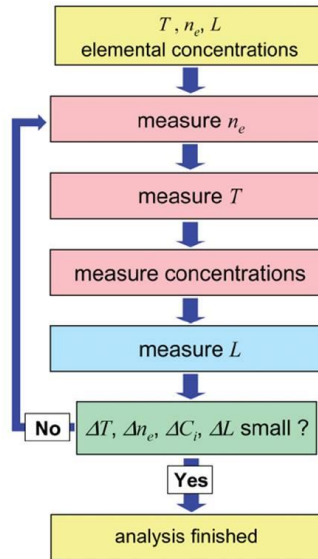


Figura 2. Reprezentarea schematica a algoritmului de calcul al procedurii de masura LIBS

Un exemplu reprezentativ de spectre masurate experimental (liniile negre) si radianta spectrala calculata (liniile rosii) pentru tranzitiile selectate pentru analiza este prezentat in Figura 3. Masuratorile au fost efectuate pentru un delay de $t = (400 \pm 50)$ ns dupa pulsul laser in zona bogata in In a probei la o pozitie $x = 40$ mm (vezi Figura 1.b).

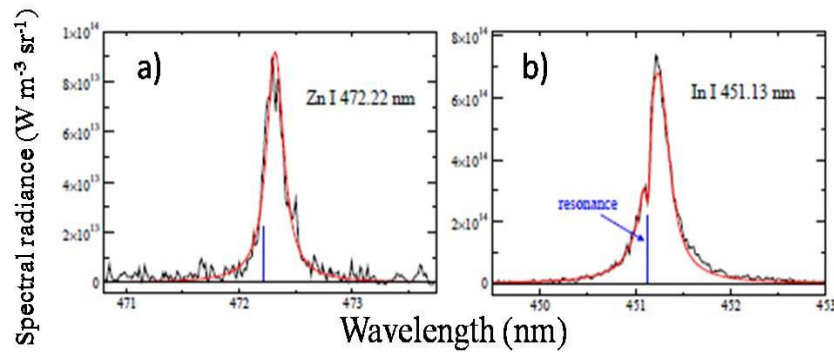


Figura 3. Spectrul masurat (linia neagra) si radianta spectrala calculata pentru Zn I 472,22 nm (a) si In I 451,13 nm (b). Radianta spectrala a fost calculata impartind volumul plamei in doua zone avand valori diferite pentru densitate si temperatura electronica

Fractiile atomice relative ale In $[n_{In}/(n_{In}+n_{Zn})]$ deduse prin analiza LIBS au fost comparate cu valorile masurate prin EDS si sunt prezentate in Figura 4. Analizele EDS au fost efectuate pe aceeasi proba, cu o precizie estimata de cateva procente. Putem observa din figura ca rezultatele obtinute prin cele doua metode sunt in concordanta, diferentele valorilor fractiilor metalice fiind mai mici de 5%. Aceasta ne sugereaza ca analiza cantitativa LIBS este mai precisa decat incertitudinea de masura de 10%, datorata impreciziei datelor spectroscopice disponibile, la care ne asteptam. Fractiile atomice de In masurate au fost comparate cu valorile nominale ale In din tintele folosite pe durata sintezei filmelor subtiri prin C-PLD (vezi liniile punctate din Fig. 4). Se poate observa ca valorile minime si maxime masurate difera foarte putin de valorile In din tintele folosite pentru ablatie si cresterea filmelor. Diferentele pot fi atribuite dinamicii expansiunii plasmelor de ablatie care a condus la amestecarea componentelor pe substrat, pe durata procesului de depunere.

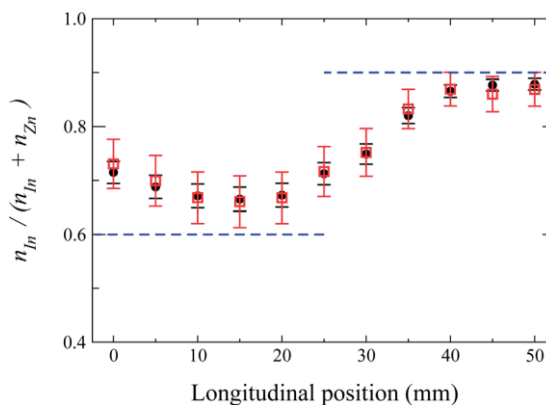


Figura 4. Fracțiile atomice de In raportate la cantitatea totală de metale prezente în filmul subțire în funcție de poziția pe direcția longitudinală a probei. Valorile obținute prin LIBS și EDS sunt prezentate ca simboluri roșii goale și respectiv negre pline. Liniile punctate reprezintă fracțiile de In ale tintelor utilizate pentru sinteza filmelor subțiri prin C-PLD

Rezultatele obținute au fost utilizate pentru redactarea unui manuscris cu titlul „**Accurate analysis of indium-zinc oxide thin films via laser-induced breakdown spectroscopy based on plasma modeling**”, E. Axente, J. Hermann, G. Socol, L. Mercadier, S. A. Beldjilali, M. Cirisan, C. R. Luculescu, C. Ristoscu, I. N. Mihailescu și V. Craciun, care a fost publicat în *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29, 553, unde se aduc mulțumiri Contractului IDEI 304.

Am efectuat **depunerea și caracterizarea filmelor nanometrice de oxizi de fier cu aplicații ca senzori termici**.

Exista în prezent un interes în creștere pentru materialele termoelectrice cu o figură de merit (ZT) mare pentru aplicații de conversie a energiei folosind materii prime netoxice în raport cu cele și nu cele pe baza de Pb, Sb, Te, Se, folosite în trecut.

Am sintetizat filme subțiri de oxizi de Fe prin Depunere Laser Pulsată Reactivă (RPLD) din tinte de Fe în amestecuri gazoase cu oxigen la joasă presiune. S-a asigurat un control bun al grosimii și stoichiometriei prin variația numărului de pulsuri laser aplicate și a presiunii gazului în camera de reacție. Menționez că RPLD a fost deja folosită în laboratorul LSPI pentru sinteza de filme subțiri de Fe utilizate ca senzori termochimici.

S-a folosit un laser KrF*, în O₂ la o presiune de (0,1-1,0) Pa pentru a obține filme subțiri nanometrice. Filmele au o stoichiometrie și bandă interzisă variabilă, adecvate studiului proprietăților termoelectrice. Rezistența electrică în curent continuu a fost măsurată pentru un substrat de Si nedepus și pentru substraturi de Si și SiO₂ depuse în configurație de două probe. Dependenta de temperatură a rezistenței electrice, conductivității specifice (σ), coeficientului Seebeck (S) și figurii de merit ZT a fost studiată în intervalul de temperatură (240-330)K.

Dependenta de temperatură a rezistenței electrice și coeficientului σ , a filmelor depuse pe substraturi de Si și SiO₂ în O₂ la presiuni de 0,1; 0,5; și 1,0 Pa a demonstrat că filmele au un comportament semiconductor. Grosimea filmelor măsurate prin Microscopia de Forță Atomică (AFM) cu o precizie de 10% a fost de (53-60) nm pentru filmele depuse la 0,1 Pa cu 4000 de pulsuri laser, descrescând până la (13-40) nm pentru presiunea cea mai mare (1,0 Pa). Am observat prin Difractia de raze X (XRD) că filmele depuse pe substraturi de SiO₂ la presiuni de 0,1; 0,5; și 1,0 Pa și temperaturi de la 240 la 330K sunt amorfă în timp ce filmele depuse pe substraturi de Si pentru presiuni de 0,1 și 1 Pa și temperaturi de 293 și 800K sunt policristaline. Folosind ecuația $E_g = \frac{2k \ln[\sigma(T_2)/\sigma(T_1)]}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$ (1), în care $\sigma(T_1)$ și $\sigma(T_2)$ sunt conductivitățile electrice

la temperaturile T_1 și T_2 , se obține lărgimea benzii interzise în filmele de oxid de fier cu valori de 0,70 eV la

0,1 Pa; 0,86 eV la 0,5 Pa si 0,93 eV la 1 Pa. Aceste rezultate arata ca odata cu cresterea presiunii se obtine un continut mai ridicat de faza oxidata in film ceea ce are ca efect cresterea largimii benzii interzise.

Dependenta de temperatura a coeficientului S , pentru filmele de $\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}$ depuse la temperaturi de 293 si 800K si la presiuni de 0,1; 0,5 si 1 Pa este reprezentata in figurile 5 si 6.

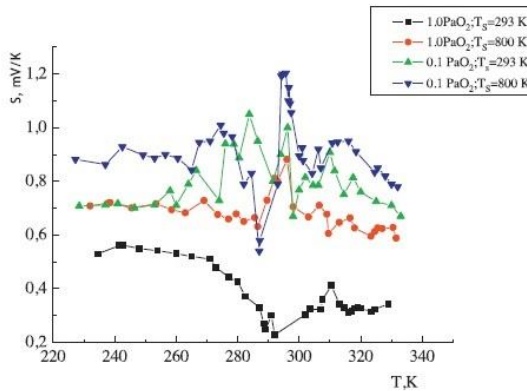


Figura 5. Dependenta de temperatura a coeficientului S , pentru filmele de oxid de fier depuse prin RPLD pe substraturi de Si in conditiile: $P=0.1$ Pa, $N=4000$ si $P=1.0$ Pa, $N=6000$, $T_s=293$ K, $T_s=800$ K

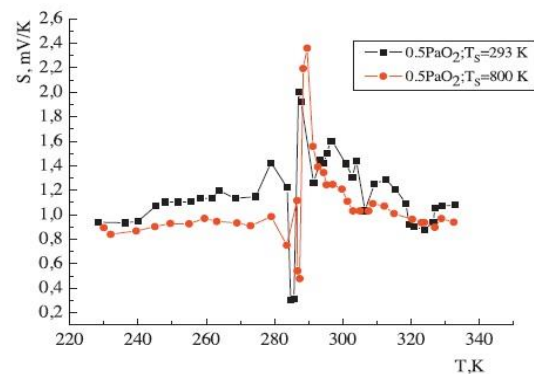


Figura 6. Dependenta de temperatura a coeficientului S , pentru filmele de oxid de fier depuse prin RPLD pe substraturi de Si in conditiile: $P=0.5$ Pa, $N=4000$, $T_s=293$ K, $T_s=800$ K

Valoarea cea mai mare a coeficientului S a fost obtinuta pentru o presiune de 0,5 Pa si $T_s=800$ K. De aceea, am continuat in aceasta directie cu depunerile pe substraturi de Si, aplicand un numar diferit de pulsuri laser ($N=4000$, 5000 sau 6000). Am urmarit dependenta coeficientului S de grosimea filmului. Aceasta dependenta, pentru o temperatura de depunere de 800K, este data in Figura 7.

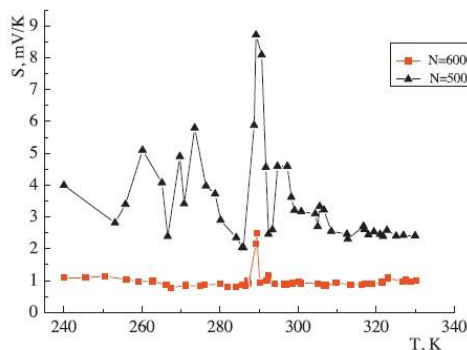


Figura 7. Dependenta de temperatura a coeficientului S , pentru filmele de oxid de fier depuse prin RPLD pe substraturi de Si in conditiile: $P=0,5$ Pa, $N=5000$ si 6000 , $T_s=800$ K.

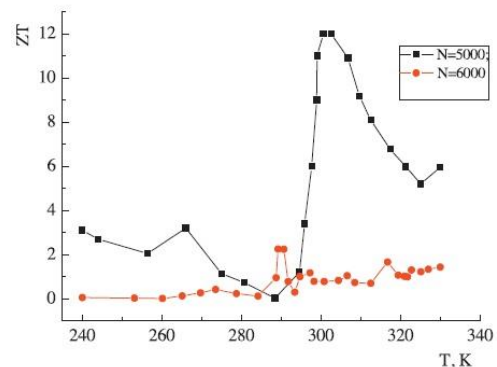


Figura 8. Dependenta de temperatura a ZT , pentru filmele de oxid de fier depuse prin RPLD pe substraturi de Si in conditiile: $P=0,5$ Pa, $N=5000$ si 6000 , $T_s=800$ K.

Figura de merit este data de relatia: $ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\chi}$ (2).

Aici σ este conductivitatea specifica a filmului depus, S coeficientul Seebeck si χ este conductivitatea termica ($\chi=0,84$ W/cmK pentru substratul de Si). Cresterea numarului de pulsuri laser de la 4000 la 6000 la o presiune de 0,5 Pa si $T_s=800$ K conduce la cresterea coeficientului S (Figurile 5 si 6). Dependenta de temperatura a ZT , pentru valoarea cea mai mare a coeficientului S , este data in Figura 6.

Conform rezultatelor noastre valoarea benzii interzise, E_g , creste odata cu cresterea presiunii oxigenului in camera de reactie (de la 0,1 la 1 Pa), situatie ce poate fi datorata numarului mare de ciocniri cu moleculele gazului ambiant si probabil a oxidarii produse in timpul cresterii filmului pe substrat.

De asemenea, cresterea presiunii oxigenului in camera de reactie duce la o descrestere a cristalinitatii filmului depus. Pe de alta parte, in cazul substraturilor incalzite la 800K, cristalinitatea filmului este imbunatatita ceea ce are ca rezultat cresterea unei cantitati mai mari de Fe_2O_{3-x} in faza semiconductoare.

Coeficientul S atinge diferite valori maxime pentru diferite filme depuse pe Si <0,0,1> (Figurile 5, 6, 7) depinzand de temperatura substratului, T_s . Variatia neuniforma a coeficientului S in filmele depuse poate fi asociata "oscilatiilor" densitatii de stari in nivelul de impuritate care apare in timpul racirii probei.

Filmele subtiri de Fe_2O_{3-x} ($0 < x < 1$) au o valoare mare a ZT, in particular in cazul filmelor cu cristalinitate crescuta si coeficient S mare. ZT atinge astfel un maxim de 12 la temperatura de (300-304) K (Figura 8). Scaderea conductivitatii termice este datorata imprastierii fononilor la marginile grauntilor cristalini si imprastierii fonon-fonon si fonon-electron.

Rezultatele originale obtinute in aceste studii au format obiectul unui manuscris cu titlul "**Laser synthesis of nanometric iron oxide films for thermo-sensing applications**", N. Serban, C. Ristoscu, G. Socol, N. Stefana, C.N. Mihailescu, M. Socol, S.A. Mulenko, Yu.N. Petrov, N.T. Gorbachuk, I.N. Mihailescu, care a fost publicat in *Materials Research Bulletin* 50 (2014) 148–154, unde se aduc multumiri Contractului IDEI 304.

Am evaluat performantele ca biosenzori si bioactivitatea sticlelor oxidice.

Sticlele bioactive sau biosticlele (BG) reprezinta un amestec de oxizi (metalici si nemetalici) in care continutul de SiO_2 este componenta majoritara. S-a demonstrat ca atunci cand BG sunt expuse mediului fiziologic uman, ele sunt antrenate in reactii de descompunere chimica. Degradarea BG in interiorul corpului uman si schimbul de ioni cu fluidul extracelular conduc la aparitia in mod natural a unui strat de apatita carbonatata, biologic activa. Aceasta inlocuieste treptat materialul depus initial si mimeaza faza minerala care exista in mod natural in oasele umane. Prin natura lor, BG sunt fragile si prezinta o rezistenta mecanica reduca. In medicina, in cazul zonelor unde exista tensiuni ridicate, BG se folosesc sub forma de filme subtiri care acopera implanturile metalice sau polimerice. In cazul dispozitivelor ortopedice, principalul rol al acoperirilor cu BG este accelerarea regenerarii osoase, pentru stimularea semnificativa a bioactivitatii. Utilizarea ceramicilor, in particular a hidroxiapatitei (HA), $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ a fost deja demonstrata ca senzor de gaz pentru detectia de alcool, monoxid de carbon si dioxid de carbon.

Scopul studiilor noastre a vizat demonstrarea fezabilitatii biofunctionalizarii unor cupe acetabulare din polietilena cu masa moleculara inalta (UHMWPE) cu filme de BG sintetizate prin tehnica de Depunere Laser Pulsata (PLD). Intr-o etapa complementara, folosind sistemul de gaze pus la punct in cadrul contractului (Sectiunea C), se va testa posibilitatea utilizarii acestor biomateriale ca senzori in diferite aplicatii medicale (precum adsorbtia selectiva de proteine, cu rol vital in regenerarea tesutului osos). Se urmareste obtinerea de biomateriale inteligente, capabile sa combine o bioactivitate ridicata cu proprietatile de senzori.

Pentru experimentele PLD am utilizat pulberi BG din sistemul compositional $SiO_2-Na_2O-K_2O-CaO-MgO-P_2O_5$, cu un continut de SiO_2 de 61% (denumite in continuare BG61), recunoscute pentru potentialul biologic ridicat. Compozitia in procente masice a pulberii BG61 este prezentata in Tabelul 1.

Tabelul 1. Compozitia, in procente masice, a pulberii BG61 utilizata in experimente

Pulbere	Oxizi [wt. %]					
	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	P_2O_5
BG61	61.1	10.3	2.8	12.6	7.2	6

Depunerile s-au efectuat la temperatura camerei, potrivit naturii polimerice a substratului. Pentru a contribui la reconstructia stoichiometriei complexe a materialului depus, experimentele s-au derulat in atmosfera reactiva de oxigen. Am urmarit caracterul bioactiv prin imersarea in fluide fiziologice simulate (SBF), in conditii homeostatice, timp de 42 de zile. Filmele obtinute (inainte si dupa imersarea in SBF) au fost caracterizate din punct de vedere structural prin Spectroscopie in Infrarosu cu Transformata Fourier (FTIR), morfologic prin Microscopie Electronica cu Bleiaj (SEM) si compozitional prin Spectroscopia cu dispersie de energie (EDS).

Spectrele FTIR (Figura 9) au evidenciat existenta unor benzi vibrationale caracteristice de hidroxil si carbonat ($3700-2700\text{ cm}^{-1}$, 1592 cm^{-1} , 1495 si 1423 cm^{-1} si 872 cm^{-1}) care sustin o substitutie carbonatata de tip „B” (inlocuirea ionilor fosfat). Mentionam ca aceasta este intalnita si in cazul osului uman. Intensitatea benzilor din Figura 9 dovedeste existenta unei HA bine cristalizata. Reteaua depolimerizata in SiO_2 , similara cu cea de BG, care contine concentratii mari de elemente alcaline si alcalino-pamantoase, este capabila sa induca nucleatia, cresterea si structurarea in vitro a stratului de HA biologic activa.

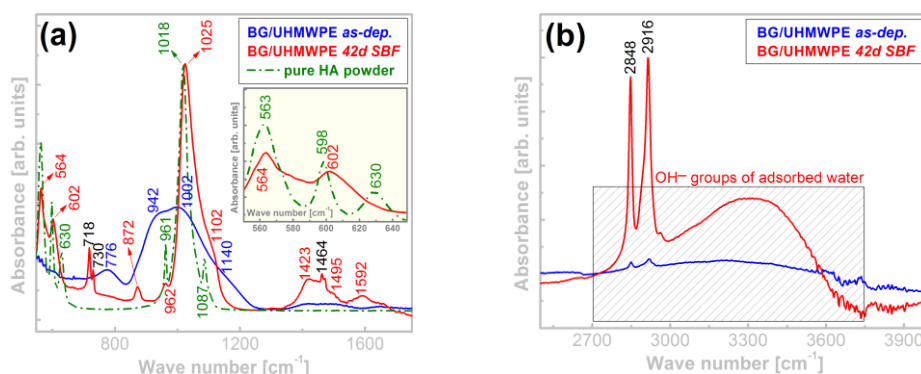


Figura 9. Spectre FTIR ale acoperirilor BG61 inainte (linia albastra) si dupa (linia rosie) imersia in SBF timp de 42 de zile: domeniile (a) $1750-550\text{ cm}^{-1}$ si (b) $4000-2500\text{ cm}^{-1}$

Micrografiile SEM (Figura 10) au aratat ca, in urma functionalizarii cupelor acetabulare cu filme BG61, morfologia uniforma a suprafetei implantului s-a transformat intr-una rugoasa, alcatuita din particule rotunde ($0,6-4\text{ }\mu\text{m}$). Acestea constituie un mediu propice de ancorare in cazul cultivarii de celule *in situ*. Dupa imersia in SBF, aceasta suprafata tipica PLD a fost convertita intr-una rugoasa, mult mai omogena, care prezinta un aspect acicular. Acest tip de comportament este bioactiv, fiind rezultatul unei dizolvari pariale a matricii BG urmata de cresterea chimica in fluidul biologic a unui strat de HA carbonatata. Este important de notat ca observatiile SEM au confirmat rezultatele FTIR.

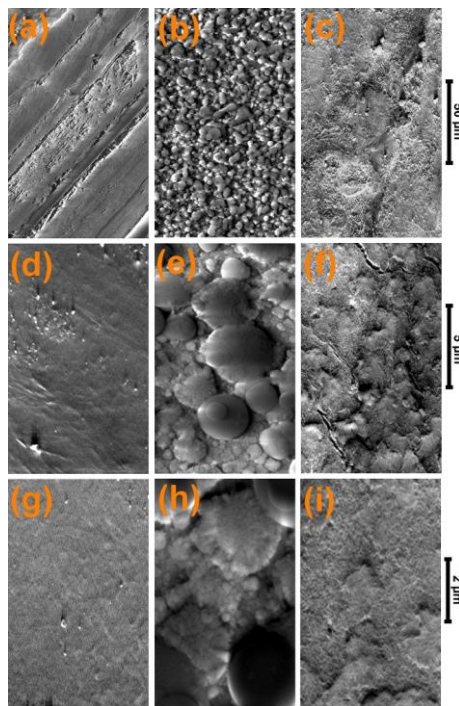


Figura 10. Micrografii SEM ale cupelor acetabulare: (a, d, g) nedepuse, (b, e, h) biofunctionalizate cu filme BG61 si (c, f, i) dupa 42 de zile de imersie in SBF

Rezultatele originale obtinute in aceste studii au fost publicate in **“Ultra high molecular weight polyethylene acetabular cups functionalized with bioactive glass coatings synthesized by pulsed laser deposition”**, L. Duta, A. C. Popa, F. Miculescu, I. N. Mihailescu, din *Romanian Reports in Physics*, Vol. 66, No.3, P. 788–800, 2014, unde se aduc multumiri Contractului IDEI 304.

Am investigat **activitatea antifungica a filmelor de HA dopata cu argint sintetizate prin PLD pe substraturi de Ti și Ti modificat cu nanotuburi de TiO₂**.

Obtinerea de straturi subtiri de HA cu proprietati antimicrobiene este in prezent un domeniu cercetat intens. In particular, se asteapta ca HA dopata cu argint (Ag), (Ag:HA) sa inhibe atasamentul microbilor și contaminarea suprafeței metalice a implantului.

Am sintetizat filme de HA si Ag:HA prin PLD pe substraturi de Ti pur și modificat cu nanotuburi de TiO₂. Filmele au fost caracterizate prin AFM, XRD, SEM, EDS si FTIR.

Substraturile de Ti modificate cu nanotuburi de TiO₂ au fost pregatite prin anodizare si au prezentat diametrul de 100 nm. O astfel de morfologie la scara nanometrica joaca un rol favorabil in cresterea osului care are loc preferential in porii modelului nanostructurat.

Din investigatiile efectuate prin Microscopie electronica de Baleiaj cu Emisie de Camp (FE-SEM), a rezultat ca anodizarea a condus la acoperirea uniforma a substratului de Ti cu un strat subtire de nanotuburi de TiO₂ (cu diametru interior de ~80 nm si diametru exterior de ~ 100 nm).

Particule aplatizate au rezultat prin impactul energetic cu substratul. Aceste particule sunt fie expulzate direct din tintă, in urma unei explozii de faza, fie apar prin clusterizare in urma ciocnirilor repetate. O densitate semnificativ mai mare de particule a fost observata pentru filmele de Ag:HA.

Prezenta abundenta a acestor particule duce la cresterea rugozitatii suprafetei si are ca efect o mai buna ancorare in situ a implantului, prevenind astfel micro-miscarile dispozitivului medical si asigurand o stabilitate superioara a osului. Grosimea filmelor obtinute a fost estimata la $(1,44 \pm 0,1) \mu\text{m}$ (pentru HA) si respectiv $(1,64 \pm 0,1) \mu\text{m}$ (pentru Ag:HA).

Scaderea valorii raportului atomic Ca/P de la 1,60 in filmele de HA la 1,39 pentru filmele de Ag:HA, pledează în favoarea substitutiei unei parti din ionii de Ca cu ioni de Ag.

Transferul cvasi-stoichiometric a fost evidentiat prin analize EDS, în timp ce restaurarea starii cristaline dupa efectuarea tratamentului termic postdepunere la 500°C in vapori de apa, pentru 6 ore a fost confirmata de analizele XRD si FTIR. Benzile de vibratie in FTIR, devin mai clare dupa tratamentul termic, iar varfurile sunt mai bine evidentiata (Figura 11).

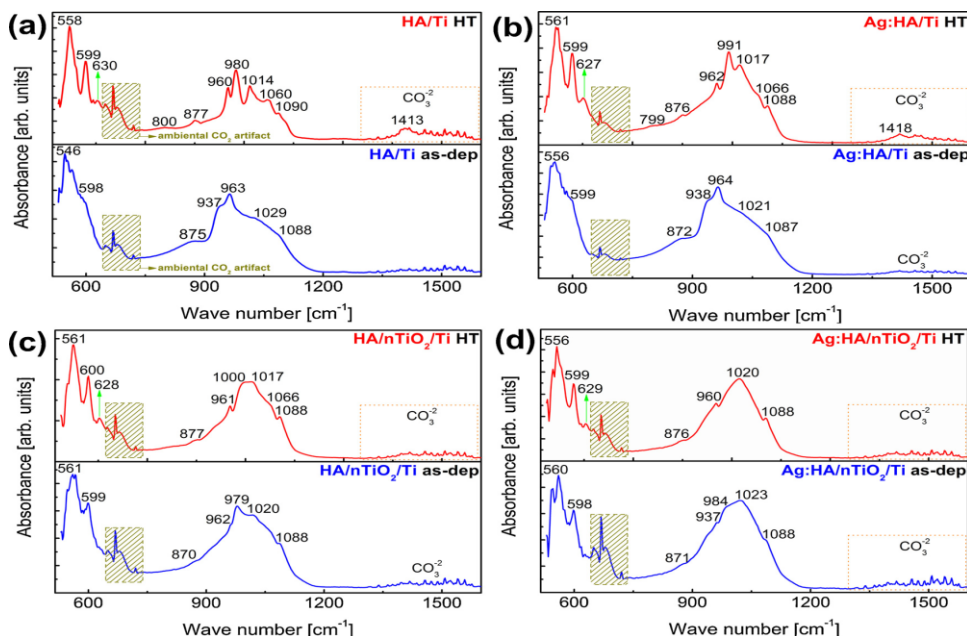


Figura 11. Spectrele FTIR ale filmelor de HA (a) și Ag:HA (b) depuse pe substraturi de Ti, precum și a filmelor de HA (c) și Ag:HA (d) depuse pe substraturi de Ti modificate cu nanotuburi de TiO₂, înainte și după tratamentul termic.

Tratamentul termic post-depunere contribuie la ameliorarea starii cristaline atat a filmelor de HA cat si a celor de Ag:HA, indiferent de natura substratului. In cazul filmelor depuse pe substraturi de Ti, doparea cu Ag pare sa reduca rata de cristalizare (Figura 12).

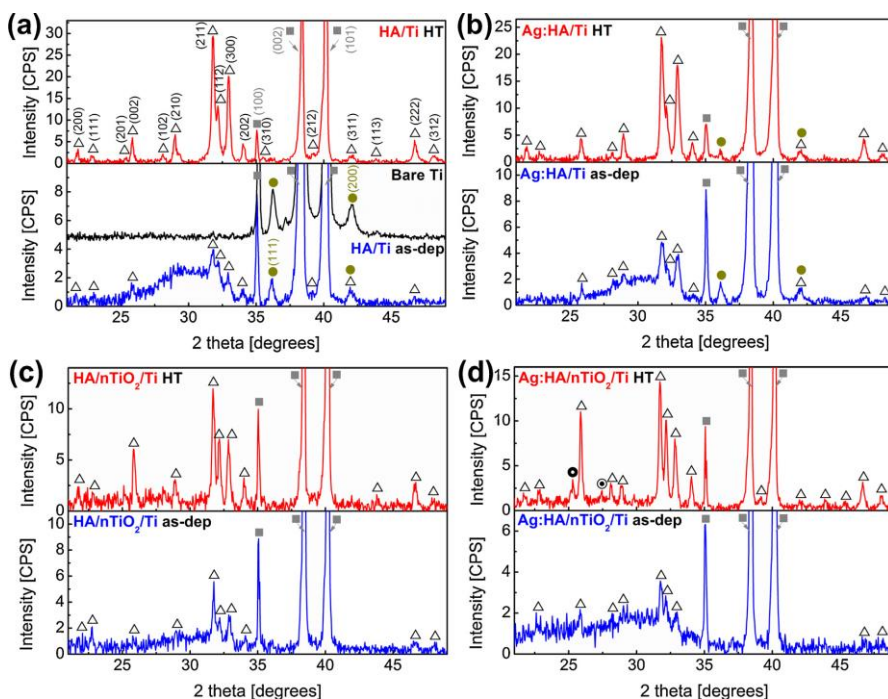


Figura 12. Difractogramele XRD ale filmelor de HA (a) și Ag:HA (b) depuse pe substraturi de Ti și ale filmelor de HA (c) și Ag:HA (d) depuse pe substraturi de Ti modificate cu nanotuburi de TiO₂, înainte și după tratamentul termic

Activitatea citotoxica a fost testata cu celule HEP2 in raport cu un control. A rezultat ca biomaterialele testate nu influenteaza adeziunea, viabilitatea, morfologia si proliferarea celulara. Eficienta antifungica a straturilor depuse a fost testata împotriva tulpinelor *Candida albicans* si *Aspergillus Niger*. Filmele de Ag:HA depuse pe substraturi de Ti modificat cu nanotuburi de TiO₂, supuse unui tratament termic post depunere au o acțiune radicală antifungica impotriva celor două tulpini investigate (Figura 13). Filmele de Ag:HA depuse direct pe substraturi de Ti au o activitate antifungica inferioara (cu cateva zeci de procente) .

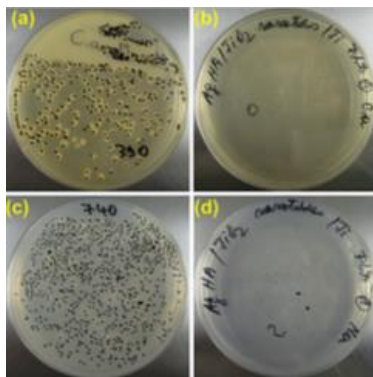


Figura 13. Fotografii ale populațiilor fungice (*Candida albicans* - a și b; *Aspergillus Niger* - c și d), la 24 de ore după incubare, pe filmele de Ag:HA, depuse pe Ti modificat cu nanotuburi de TiO₂, tratate termic (b și d) și pe probele de control standard (a și c)

Rezultatele obtinute au fost utilizate pentru redactarea unui manuscris cu titlul **„Antifungal activity of Ag:hydroxyapatite thin films synthesized by pulsed laser deposition on Ti and Ti modified by TiO₂ nanotubes substrates”**, S. Erakovic, A. Jankovic, C. Ristoscu, L. Duta, N. Serban, A. Visan, I.N. Mihailescu, G.E. Stan, M. Socol, O. Iordache, I. Dumitrescu, C.R. Luculescu, Dj. Janackovic, V. Miskovic-Stankovic, publicat in *Applied Surface Science* 293 (2014) 37– 45, unde se aduc multumiri Contractului IDEI 304.

Un alt subiect abordat a fost dedicat acoperirilor **biomimetice pe baza de apatita nanocristalina pentru utilizari ca biosenzori si alte aplicatii biomedicale**.

Studii recente au aratat ca bioapatitele prezente in corpul uman sunt în general nonstoichiometrice si mult mai bioactive decat HA pura.

Noi am reusit sinteza unor filme subtiri stoichiometrice de apatita nanocristalina biomimetica (BmAp) prin metoda de Evaporare Laser Pulsata Asistata de o Matrice (MAPLE).

Am preparat printr-un proces biomimetic de dubla descompunere, pulberi de apatita slab cristalizata, metastabila, nanometrica, analoaga osului mineral, din care, am obtinut tinte folosite in cadrul experimentelor de depunere. Pulberile sintetizate au fost caracterizate prin spectroscopie de absorbtie atomica, XRD, FTIR, spectroscopie Raman si Microscopie Electronica de Transmisie (TEM).

Din concentratiile ionilor de calciu si fosfat, obtinute prin analize chimice, am dedus raportul atomic Ca/P. Am obtinut raportul de 1,5 care este sensibil inferior valorii teoretice de 1,67, caracteristice apatitei stoichiometrice (HA). Acest rezultat pune în evidenta natura biologica non-stoichiometrica, deficitara in calciu, a pudrelor de apatita folosite în experimentele noastre.

Varfurile largi ale pulberilor BmAp (obtinute ca urmare a dezordinii structurii si dimensiunilor foarte fine ale cristalitelor), prezentate comparativ cu cele ale apatitei stoichiometrice comerciale (HA) (Figura 14), dovedesc ca s-a reusit sinteza unei apatite slab cristalizate, similare osului mineral. Analizele

FTIR si Raman au evidentiat existenta, in pulberile sintetizate, a unor ioni minerali non-apatitici, asociati cu formarea unui strat hidratat la suprafata nanocristalelor (Figura 15). Acest strat superficial poate intermedia diverse interactiuni precum adsorbtia de proteine sau schimburile ionice cu mediul biologic.

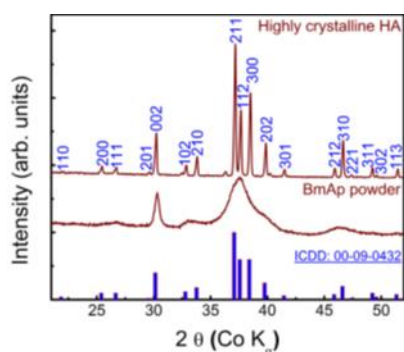


Figura 14. Difractogram XRD ale HA stoichiometrice cristaline si ale pulberilor de BmAp

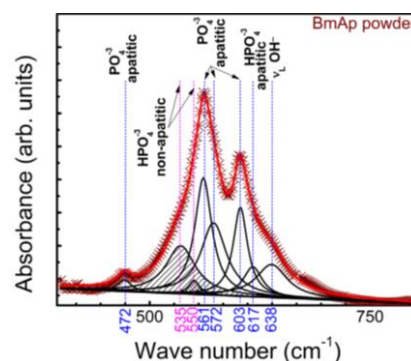


Figura 15. Deconvolutie IR a benzii $\nu(\text{PO}_4)$ a pulberii de apatita biomimetica

Investigatiile TEM au indicat o morfologie cristalina omogena a pulberilor de BmAp si au confirmat natura lor nanometrica (graunti aciculari avand (150-250)nm lungime și (10-15)nm latime) (Figura 16).

Pentru depunerea filmelor am utilizat o sursa laser cu excimer ce emite la 248 nm, pulsuri cu durata de 25 ns. Depunerea filmelor s-a realizat pe substraturi am utilizat Ti, Si si sticla.

Filmele obtinute (cu o grosime de $\sim 1,55 \pm 0,15 \mu\text{m}$) au fost investigate prin difractie cu raze X la incidenta razanta (GIXRD), SEM, FTIR, spectroscopie Raman, si EDS. Aderenta la interfata film/substrat a fost de $(44 \pm 5,3) \text{ MPa}$, conform masuratorilor pull - out si este aproape de valoarea de $\sim 50 \text{ MPa}$ care este valoarea impusa de standardele internationale pentru implanturile acoperite cu HA. Analiza cantitativa EDS a relevat un raport Ca/P de $1,48 \pm 0,07$, apropiat de cel al pulberilor initiale. Biomaterialele sub forma de filme de BmAp au aratat o similitudine remarcabila cu structura și compozitia minerala tisulara umana. Prin urmare, este de asteptat ca aceste acoperiri sa asigure o functionalitate mai buna implanturilor metalice.

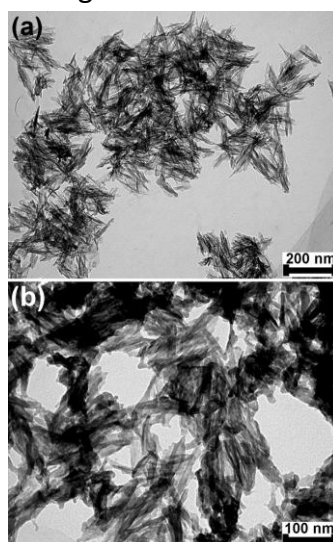


Figura 16. Micrografii TEM ale pulberilor de BmAp

Imaginile SEM au indicat ca filmele obtinute prezinta o morfologie uniforma, omogena si destul de compacta, atat la suprafata cat si in adancime. Suprafata filmului consta in nanogranule greu de

discriminat, fapt caracteristic pentru filmele depuse prin tehnica MAPLE (Figura 17). Rezultatele AFM sustin caracterul omogen al filmelor. S-au observat anomalii locale de suprafata rare (Figura 18), ce constau in grupuri de graunti semnificativ mai mari (150-200) nm cu margini rotunde. Prezenta acestor nanoparticule este caracteristica structurilor depuse prin tehnologii laser pulsate (PLD și MAPLE), si este avantajoasa in cazul implanturilor acoperite, deoarece ofera o mai buna interactiune dintre suprafata activa a implantului si celulele din jur.

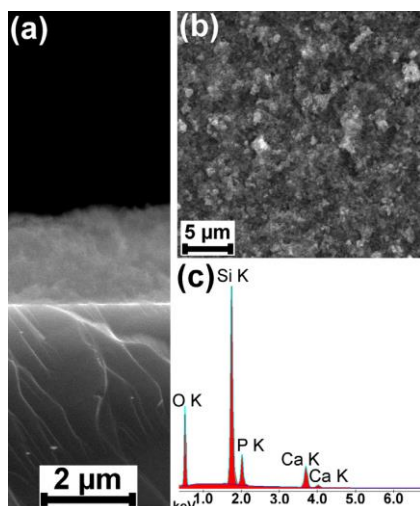


Figura 17. Micrografii SEM înregistrate în secțiune transversală (a) și vedere generală (b) pentru filmele MAPLE de BmAp. Spectrul EDS pentru filmul MAPLE (c)

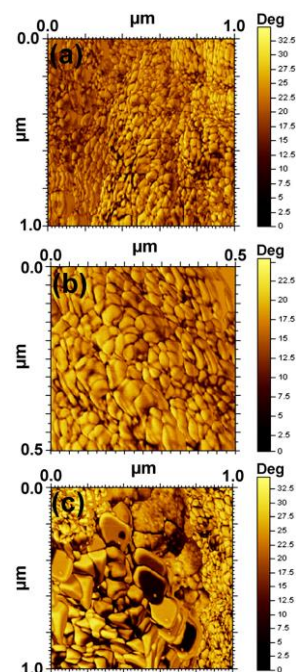


Figura 18. Imagini AFM – de contrast de fază ale filmelor MAPLE înregistrate în modul de contact intermitent, la diferite scale: $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ (a și b); $0,5\ \mu\text{m} \times 0,5\ \mu\text{m}$ (b), și pe diferite regiuni de suprafață

Analizele arata ca a fost conservata preponderent natura structurala si chimica a apatitelor nanocristaline. A fost observata perpetuarea mediilor non-apatitice in filmele depuse. Spectrele FTIR si Raman ale filmelor s-au dovedit a fi foarte similare si au avut o semnatura identica cu spectrul pulberii initiale. Picurile observate pot fi atribuite ionilor non-apatitici HPO_4^{2-} si confirma astfel mentinerea unei faze hidratate in interiorul filmelor (Figura 19). A fost observata o transformare redusa a nanocristalelor tinte, in timp ce compozitia chimica a pulberilor initiale a fost pastrata.

Difractogramele GIXRD (Figura 20) indica prezenta HA (ICDD: 00-009-0432) ca singura faza cristalina, dar cu o ordine structurala usor imbunatatita in ceea ce priveste pulberile initiale. Acest rezultat este concordant cu observatiile FTIR mentionate anterior.

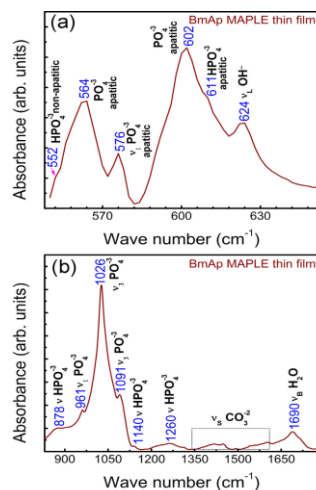
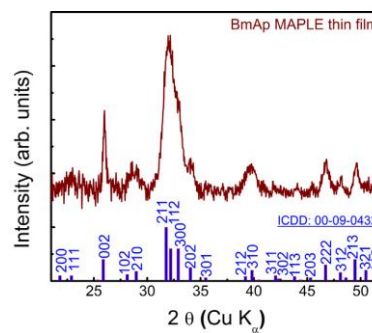


Figura 19. Spectre FTIR ale filmelor în regiunile spectrale: 650–550 cm^{-1} (a), 1800–830 cm^{-1} (b)



B. Cercetari initiale si desfasurate in anul 2014, aflate in curs de finalizare pentru publicare si comunicare in anul 2015

Am acordat o atentie speciala **filmelor de Ti depuse in doua forme si anume: cristalina si amorfa**. Desi Ti a fost folosit de mai multe decade ca material pentru implanturi ancorate pe os inca se inregistreaza esecuri la implantare. O posibila solutie a acestor dificultati consta in acoperirea suprafetei implantului cu materiale cu proprietati fizice superioare care ar putea imbunatati aderența la substrat folosind proteine si peptide. In particular, fibronectina este o molecula de adeziune (din matricea extracelulara) care poate forma conexiuni stabile intre matricea extracelulara si celule in functie de neregularitatile suprafetei oxidice de TiO_2 . De aceea, aspectul suprafetei de TiO_2 are o importanta capitala in interfatarea dintre aceasta si moleculele organice precum fibronectina.

Noi am propus pentru prima data un model de tranzitie de faza privind trecerea unui material in forma granulata de la starea cristalina la cea de sticla in cazul depunerii de substraturi subtiri de Ti sau TiO_2 pe colectori de Si sau SiO_2 . In acest model se considera ca electronii la suprafata Si sunt cuplati in legaturi cu energie mai mica decat electronii din interiorul Si care sunt cuplati in legaturile covalente corespunzatoare. In acest caz, cand radicalii de TiO_2 vin in contact cu suprafata Si, electronii nepereche rup legaturile slabe ale electronilor cuplati la suprafata astfel incat rețeaua cristalina a Si incepe sa creasca in continuare cu Ti.

Legaturile atomice stabile intre atomii α de Si si Ti sunt reprezentate de potentialul armonic:

$$V = \sum_{\alpha} \frac{k(x_{\alpha}^0 - x_{\alpha})^2}{2} \quad (1).$$

Aici, x_{α}^0 si x_{α} sunt pozitiiile de echilibru ale atomului α de Si respectiv pozitia atomului de Ti cu care face legatura. Acest potential reprezinta legaturile cristaline stabile dintre atomii de Si si de Ti. Odata cu cresterea temperaturii, oscilatiile colective ale atomilor de Ti de la suprafata devin anarmonice si sunt descrise de potentialul (am folosit potentialul intr-un centru de oscilatie in loc de cel colectiv):

$$V = \frac{k(x_{\alpha}^0 - x_{\alpha})^2}{2} - \beta(x_{\alpha}^0 - x_{\alpha})^4 + \gamma(x_{\alpha}^0 - x_{\alpha})^6 \quad (2), \text{ in care } \beta \text{ si } \gamma \text{ sunt constante, definite ca } u = x_{\alpha}^0 - x_{\alpha} \quad (3).$$

Se demonstreaza ca acest potential are doua minime date de ecuția $u_{m2}^2 = \frac{2\beta}{3\gamma} + \sqrt{\left(\frac{2\beta}{3\gamma}\right)^2 - \frac{k}{6\gamma}}$ (4). Se

poate observa ca exista doua minime ale potentialului daca este satisfacuta conditia $\left(\frac{2\beta}{3\gamma}\right)^2 > \frac{k}{6\gamma}$ (5). Al

doilea minim corespunde depunerii sub forma de sticla a TiO_2 pe substrat. In continuare au fost studiate conexiunea dintre acesti parametri si functiile termodinamice ale materialului in apropierea punctului critic de tranzitie de faza.

Incepand cu temperatura critica, T_c , depunerea trece de la forma cristalina la cea de sticla fiind descrisa matematic de aparitia unei a doua "gropi" in potential. Modelul nostru incearca sa dezvolte o teorie in apropierea acestui punct critic care implica luarea in considerare numai a primilor doi termeni din potentialul (1) (relativ la o noua variabila introdusa $X^2 = u^2 - u_m^2$ (6), $u_m^2 = u_{max}^2 = u_{m2}^2$ (7)). In acest fel, noul potential se va scrie: $\Phi(T, P, X) = \Phi_0 + a(P)(T - T_c)X^2 + B(P, T_c)X^4$ (8), in care P este presiunea iar T temperatura. Parametrii Φ_0 si $B(P, T_c)$ depind de marimile k, β , γ .

Folosind extremele functiei $\Phi(T, P, X)$ in vecinatatea tranzitiei de faza de ordinul 2 se obtin urmatoarele expresii pentru entropia sistemului si capacitatea calorica: $S = S_0 + \frac{a^2}{2B}(T_c - T)$ (9), $C_p = C_{p0} - \theta(T - T_c)\frac{a^2}{2B}$ (10).

Din saltul valorii capacitatii calorice in punctul critic se pot determina parametrii γ_c si β_c . Prin factorizarea ecuatiei $\frac{k}{2} - 2u_m^2\beta + 3\gamma u_m^4 = 3\gamma(u_m^2 - u_{m2}^2)(u_m^2 - u_{max}^2)$ (11), si, scriind $\beta = \beta_0 T$ (12) (care rezulta din saltul capacitatii calorice in punctul critic) am dedus urmatoarea ecuatie: $\left(\frac{2\beta_0}{3\gamma}\right)^2 (T^2 - T_c^2) = \frac{a(T - T_c)}{3\gamma}$ (13) in care $T_c^2 = \frac{3\gamma k}{8\beta_0^2}$ (14). In punctul critic $T = T_c$, $\beta_c = \beta_0 T_c$ si $\gamma = \gamma_c$ se obtin parametrii si temperatura critica: $\gamma_c = \frac{8\beta_c^2}{3aT_c}$, $\beta_c^2 = \frac{3\gamma k}{8}$, $T_c^2 = \frac{3\gamma k}{8\beta_0^2}$ (15,16,17).

Rezultatele obtinute au fost utilizate pentru redactarea a doua manuscrise care au fost transmise si acceptate spre publicare in Romanian Reports in Physics (2015) si, respectiv SPIE Proceedings of ATOM-N 2014, Constanta, Romania, August 21-24, ***“Phenomenological model of growth of TiO2 films for biomedicine”***, S Bazgan, I. Cojocaru, T. Rosca, G Dorcioman, C Ristescu, G. Popescu-Pelin, N. Enaki, I. Mihailescu, paper 9258-43 in, unde se aduc multumiri Contractului IDEI 304.

Intr-un studiu separat am investigat **proprietatile electrice, optice si activitatea fotocatalitica a unor filme subtiri din aliaje oxidice de simple si, respectiv dopate cu elemente nemetalice.**

Pentru inceput, am inregistrat spectrele de absorbtie UV-VIS ale structurilor ZrO_2/TiO_2 depuse prin tehnologii laser pulsate pe substraturi de sticla. Spectrele de absorbtie versus lungimea de unda sunt reprezentate in Figura 21. Curbele de absorbtie inregistrate in domeniul UV (Figura 21a) ale filmelor obtinute in atmosfera de O_2 s-au modificat. Astfel cresterea continutului de Zr are ca efect divizarea spectrului de absorbtie la lungimi de unda mici. Aceasta splitare se datoreaza modificarii ce are loc in banda interzisa, care a fost calculata prin extrapolarea partii liniare a curbelor $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim f(h\nu)$. S-a presupus o tranzitie electronica indirecta, caracteristica filmelor semiconductoare (Tabelul 2).

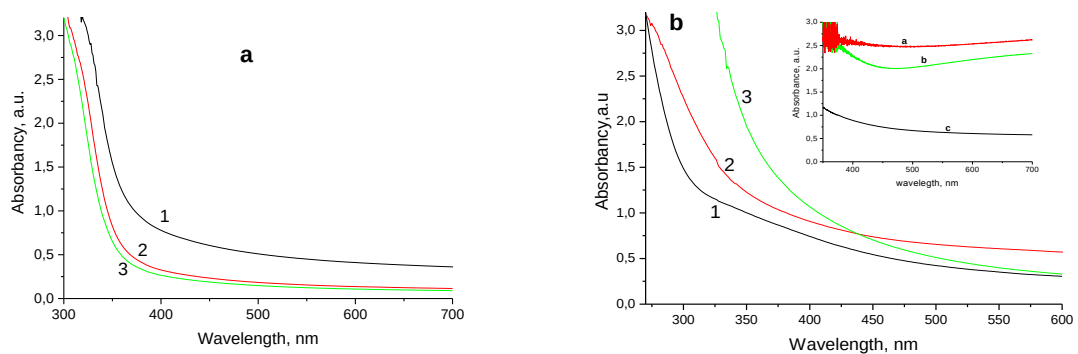


Figura 21. Spectre de absorbtie ale filmelor ZrO_2/TiO_2 depuse in oxigen (a) si N_2/CH_4 (5:1) (b) la presiunea de 1 mbar: 1)- 2.5% ZrO_2 , 2)-5% ZrO_2 , 3)-10% ZrO_2 . Insetie: probele 5ZrTiN9C1 (0.03mbar) -a, 5ZrTiN9C1 (0.03 mbar) - b, 5ZrTiN9C1 (1 mbar)-c.

Tabelul 2: Compozitia tinteii, conditiile de depunere si valorile benzii interzise ale filmelor depuse la presiunea de 1 mbar

Cod proba	Compozitia tinteii	Natura gazului	Banda interzisa, eV pentru 1 mbar
TiN5C1	TiO ₂	(N ₂ :CH ₄)=5:1	3.3
2,5ZrTi	2,5% ZrO ₂ /TiO ₂	O ₂	3.3
5ZrTi	5% ZrO ₂ /TiO ₂	O ₂	3.4
10ZrTi	10% ZrO ₂ /TiO ₂	O ₂	3.5
2,5ZrTiN9C1	2,5% ZrO ₂ /TiO ₂	(N ₂ :CH ₄)=9:1	3.0
5ZrTiN9C1	5% ZrO ₂ /TiO ₂	(N ₂ :CH ₄)=9:1	2.9
2,5ZrTiN5C1	2,5% ZrO ₂ /TiO ₂	(N ₂ :CH ₄)=5:1	3.4
5ZrTiN5C1	5% ZrO ₂ /TiO ₂	(N ₂ :CH ₄)=5:1	3.3
10ZrTiN5C1	10% ZrO ₂ /TiO ₂	(N ₂ :CH ₄)=5:1	3.1

Extinderea cozii de absorbtie in domeniul vizibil a fost observata pentru toate filmele dopate (Figura 21b). Spre diferenta de probele depuse in O₂, filmele nemetalice dopate se caracterizeaza prin splitare la lungimi de unda mari. Valorile benzii interzise ale filmelor obtinute pentru un raport N₂:CH₄ (9:1), scad cu cresterea continutului de Zr (Tabelul 2). In cazul probelor compozite dopate obtinute la o presiune de 0.03 mbar, calculul parametrului E_g s-a dovedit imposibil datorita absorbtiei puternice in domeniul vizibil (Figura 21b, insertie).

Proprietatile fotocatalitice ale filmelor au fost apoi testate in procesul de reducere al ionilor bicromat. Filmele oxidice mixte (Figura 22, coloanele 7-9) au manifestat o activitate fotocatalitica mai slaba atat in UV cat si in vizibil comparativ cu probele 2,5ZrTiN5C1, 5ZrTiN5C1 si 10ZrTiN5C1 (Figura 23, coloanele 2- 4) sintetizate la presiunea de 1 mbar. Performanta fotocatalitica a probelor 2,5ZrTiN5C1 si 5ZrTiN5C1 este mai mare in UV si mai mica in vizibil decat in cazul probei TiN5C1 (Figura 22, coloanele 1- 3). Proba 10ZrTiN5C1 a prezentat cea mai mare activitate (51% ioni redusi) dupa 120 min de expunere la UV. La iradierea in vizibil, o activitate fotocatalitica mare cu o conversie de 9 sau 14% s-a observat in cazul probelor TiN5C1 si 10ZrTiN5C1.

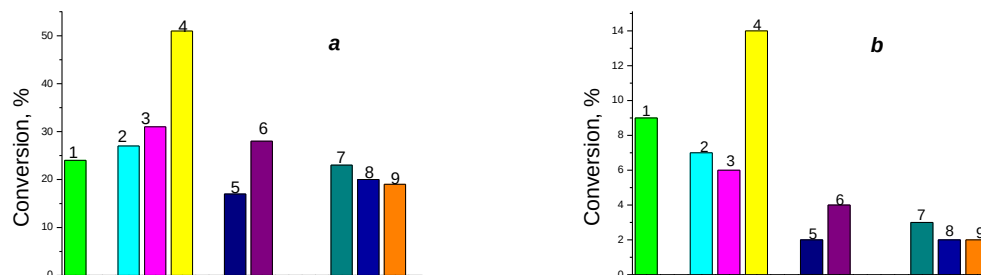


Figura 22. Conversia ionilor Cr(VI) in reducerea fotocatalitica dupa 120 min de iradiere in UV (a) si vizibil (b): probele 1 - TiN5C1; 2 - 2,5ZrTiN5C1; 3 - 5ZrTiN5C1; 4 - 10ZrTiN5C1; 5 - 2,5ZrTiN9C1; 6 - 5ZrTiN9C1; 7 - 2,5ZrTi; 8 - 5ZrTi; 9 - 10ZrTi. Filmele au fost depuse la presiunea de 1 mbar

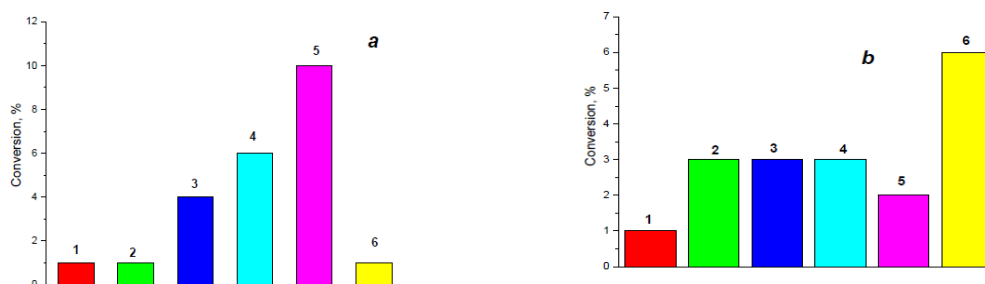


Figura 23. Conversia ionilor Cr(VI) in reducerea fotocatalitica dupa 120 min de iradiere in UV (a) si vizibil (b): probele 1 - TiN5C1; 2 - 2,5ZrTiN9C1;; 3 - 2,5ZrTiN5C1; 4 - 5ZrTiN9C1; 5 - 5ZrTiN5C1; 6 - 10ZrTiN5C1; Filmele au fost depuse la presiunea de 0.03 mbar

Toate filmele obtinute la presiunea de 0,03 mbar sunt aproape inactive atat sub iradiere in UV cat si in vizibil (Figura 23). Acest lucru se datoreaza formarii TiO_{2-x} nestoichiometric ce prezinta proprietati semiconductoare scazute. S-au obtinut maxime de conversie de 10% pentru proba 5ZrTiN5C1 (UV) si de 6 % in cazul probei 10ZrTiN5C1 (vizibil). Rezulta ca, activitatea fotocatalitica a probelor este influentata de continutul de Zr precum si de raportul gazelor folosite in depunerile PLD.

Azotul substitutional (Ti-N) este in esenta responsabil de aparitia fotoactivitatii. In cazul probelor slab reactive cat si a filmelor ZrO_2/TiO_2 sintetizate in CH_4 si a pulberii TiO_2 pristine, s-a putut observa picul din domeniul (398-401) eV.

Dupa cum se poate observa din Figura 24, procentul ionilor Cr(VI) redusi in UV este corelat cu contributia lui N1s la 395,8 eV care este in schimb dependenta de continutul de Zr. Activitatea fotocatalitica sub iradiere UV este puternic dependenta de eficienta azotului substitutional incorporat in matricea de TiO_2 .

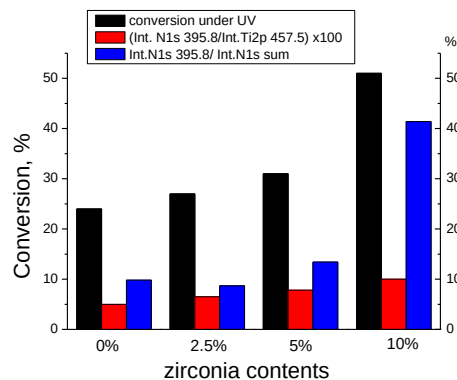


Figura 24. Influenta continutului de Zr din filmele ZrTiN5C1 asupra conversiei fotocatalitice in UV (coloana neagra), raportul dintre N1s (395,8 eV) si Ti2p (457,5 eV) (coloana rosie) si dintre N1s (395,8 eV) si N1s total

Rezultatele originale obtinute in aceste studii au format obiectul unui manuscris **“Pulsed laser deposition synthesis of non-metal doped TiO₂/ZrO₂ thin films: electronic structure and optical and photocatalytic characteristics”**, O.Linnik, N. Shestopal, N. Smirnova, A. Eremenko, O. Korduban, V. Kandyba, T. Kryshchuk, G. Socol, N. Stefan, G. Popescu - Pelin, C. Ristoscu, I. N. Mihailescu, care a fost trimis spre publicare in Jurnalul Vacuum si care este in prezent in curs de evaluare.

O atentie speciala am acordat **investigatiei structurale a Ligninei incorporata in filmele de HA pura si respectiv dopata cu ioni de Ag prin MAPLE**

HA dopata cu agenti antimicrobieni, in special cu ioni de Ag, este o noua abordare promitatoare pentru rezolvarea problemei dificile create de biofilmele microbiene asociate infectiilor clinice (pâna la 80% din cazuri), rezistente la antibiotice. In acest studiu am urmarit sinteza de biomateriale cu rezistenta crescuta la colonizarea microbiana cu aplicatii medicale (acoperiri pentru implanturi ortopedice). Pentru a potentia actiunea antimicrobiana am utilizat Lignina (Lig), un biopolimer organic amorf, care se regaseste in structura plantelor, unit cu celuloza.

Am reusit sinteza unor filme de HA-Lig si Lig incorporata intr-o matrice complexa de HA dopata cu ioni de Ag (Ag:HA-Lig). Depunerile s-au efectuat pe substraturi de Ti, modificate superficial cu nanotuburi de TiO₂, cu diametrul de ~100 nm si Si. Structurile compozite de HA-Lig si Ag:HA-Lig, au fost obtinute prin tehnica MAPLE. Conditile de depunere sunt reunite in Tabelul 3.

Tabelul 3. Conditile experimentale de depunere a filmelor de HA-Lig si HA:Ag-Lig, prin metoda MAPLE

Codul probei	Substrat	Fluenta laser (J·cm ⁻²)@ 10Hz	Arie spot (mm ²)	Presiune (Pa)	Distanta tinta-substrat (cm)	Temperatura (°C)	Nr. de pulsuri
HA-Lig	TiO ₂ /Ti	0.7	25	6.5	3.5	RT	35000
HA:Ag-Lig	Si <111>						

Prezenta Lig a fost demonstrata atat in filmul de HA-Lig, cat si in structura complexa de Ag:HA-Lig, prin spectroscopie fotoelectronica de raze X (XPS) (Figura 25).

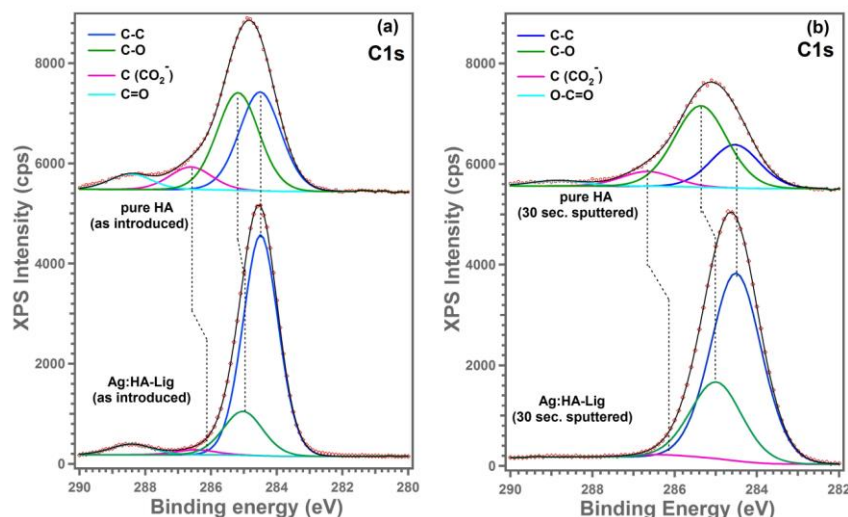


Figura 25. Spectrul C1s de inalta rezolutie inregistrat in cazul filmelor de HA pura si Ag:HA-Lig

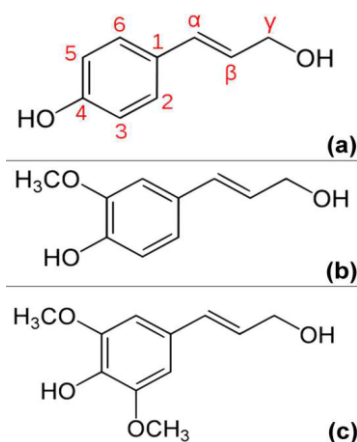


Figura 26. Stoichiometria teoretica si formule chimice ale celor trei monolignoli (a) hidroxifenil ($C_9H_{10}O_2$), (b) guaiacil ($C_{10}H_{12}O_3$) si respectiv (c) syringyl ($C_{11}H_{14}O_4$)

Dovada incontestabila ca Lig a fost transferata cu succes in filmul compozit de HA, consta in determinarea fractiei experimentale stoichiometrica $xC:yO$, din datele XPS, tinand cont de adaugarea de 10% Lig in matricea HA. Pornind de la stoichiometria experimentală dedusa pentru cazul HA pura $aC:bO$ si pentru compozitul HA-Lig $0.9[aC:bO]+0.1[xC:yO]$, valorile obtinute au fost $x = 11$, $y = 4,4$. Aceste valori corespund indeaproape stoichiometriei teoretice Lig a celor trei monolignoli ($C_9H_{10}O_2/C_{10}H_{12}O_3/C_{11}H_{14}O_4$) (Figura 26), care conduc la formarea Lig prin polimerizare.

Prin evaluare microbiologica, am demonstrat ca nanocompozitele obtinute au o activitate inhibitoare crescuta in timpul etapelor initiale ale dezvoltarii biofilmelor, precum si a biofilmelor mature formate de bacterii sau ciuperci. Intensitatea activitatii anti-biofilm, a fost accentuata de prezenta Lig si/sau Ag, in cazul bacteriilor *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* si *Candida famata*. Am demonstrat ca filmele de Ag:HA-Lig sintetizate prin tehnica MAPLE, asigura o protectie eficienta impotriva biofilmelor microbiene, fara a induce citotoxicitate fata de celulele stem mezenchimale (WJ-MSCs) (Figura 27).

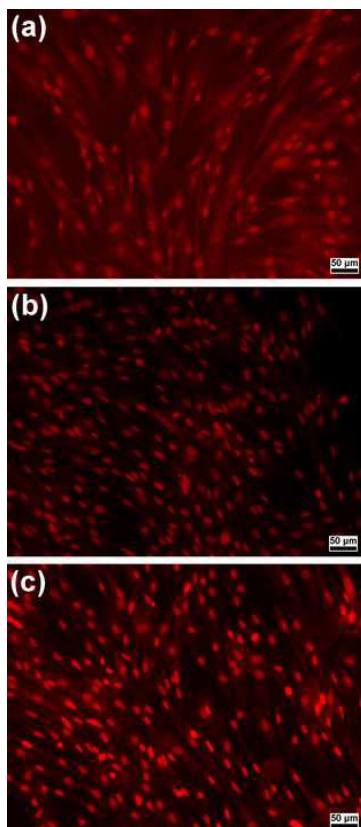


Figura 27. Imagini de microscopie de fluorescență a WJ-MSCs cultivate pe filmele de HA (a); HA-Lig (b); și Ag:HA-Lig (c).
Mărire: 200X

Eficiența și acuratețea tehnicii MAPLE au fost evidențiate prin analize fizico-chimice: EDS, XRD, XPS și FTIR, care au demonstrat transferul stoichiometric al acestui biopolimer delicat.

Rezultatele obținute au fost utilizate pentru redactarea unui manuscris cu titlul ***“Structural and biological evaluation of lignin addition to simple and silver doped hydroxyapatite thin films synthesized by matrix-assisted pulsed laser evaporation”***, A. Janković, S. Eraković, C. Ristoscu, N. Mihailescu (Serban), L. Duta, A. Visan, G.E. Stan, A.C. Popa, M.A. Husanu, C.R. Luculescu, V.V. Srdić, Dj. Janačković, V. Mišković-Stanković, C. Bleotu, M.C. Chifiriuc, I.N. Mihailescu, care a fost acceptat spre publicare în Journal of Materials Science: Materials in Medicine și care aduce multumiri Contractului IDEI 304.

C. Descrierea progresului tehnologic al instalatiei complexe de caracterizare a senzorilor proiectata si construita in laboratorul “Interactiuni Laser Suprafata Plasma” din INFLPR, cu resurse financiare din contractul 304/2011 si din alte contracte interne si internationale

Principala dezvoltare in 2014 a sistemului sensing gaze (Figura 28) a fost **punerea in functiune si monitorizarea pe calculator a sistemului de admisie.**



Figura 28. Imaginea montajului experimental aflat acum in operare

Preocuparea noastra principala a fost marirea capabilitatii functionale a sistemului G400 prin atasarea de “repere de timp” comenzilor “Deschis” sau “Inchis” trimise la valve si producerea de fisiere log care contin in acelasi timp comenzile trimise catre controlul de gaze si reactia inversa a acestuia.

Cerinta a aparut datorita faptului ca soft-ul de control oferit de producatorul sistemului G400 nu produce un fisier de tip log si nu poseda nicio cale de a interactiona cu alte soft-uri sau hard-uri. Informatia de sincronizare obtinuta poate fi folosita pentru a controla sau superviza alte echipamente din montajul experimental al sistemului G400 si a corela variatia diferitilor parametri de interes la momentele cand amestecul de gaze incepe sa curga in montajul experimental (sau cand se opreste alimentarea).

Documentatia oferita odata cu sistemul si soft-ul asociat au fost sarace in detalii privind functionarea interna a sistemului si a fost, de aceea, dificil sa includem o cantitate de “reverse engineering” necesara pentru a obtine informatia utila.

In configuratia folosita de noi, sistemul G400 are patru controller-e de gaz cu logo-ul Qbit Systems si un controller AALBORG model DFC26.

Toate controllere-le de gaz folosite sunt conectate la PC-ul coordonator prin interfete seriale cu parametrii de comunicare adecvati (Baud rate: 9600, Data bits: 8, Stop bits: 1, Parity: None, Flow control: None) pentru unitatea Aalborg si (Baud rate: 19200, Data bits: 1, Parity: None, Flow control: None) pentru unitatile Alicat, care sunt conectate toate in paralel pe o singura interfata seriala. De aceea fiecare unitate Alicat trebuie sa aiba propria sa adresa (o litera de la A la Z, in cazul nostru A, B, C, D) pentru a fi adresata individual de soft-ul coordonator.

In aceasta situatie singurul mod de a monitoriza comunicatia dintre soft-ul coordonator si controllere-le de gaz este de a intercepta in timp real mesajele schimbate prin interfetele seriale si de a le atasa informatia de temporizare necesara.

Din punct de vedere practic, am conectat cabluri seriale ramificate intre controller-ele de gaz si convertoarele USB-Serial, iar liniile ramificate Rx si Tx astfel obtinute au fost conectate la liniile Rx a 4 porturi seriale care sunt monitorizate continuu de soft-ul sniffing pe care l-am scris in acest scop, Figura 29.

Pentru noile porturi seriale cerute de sniffer, a fost adaugat in sistem un convertor USB-serial cu 4 porturi. Soft-ul sniffer trebuie sa fie pornit atunci cand softul de Gas Mixing oferit de Qbit Systems ruleaza.

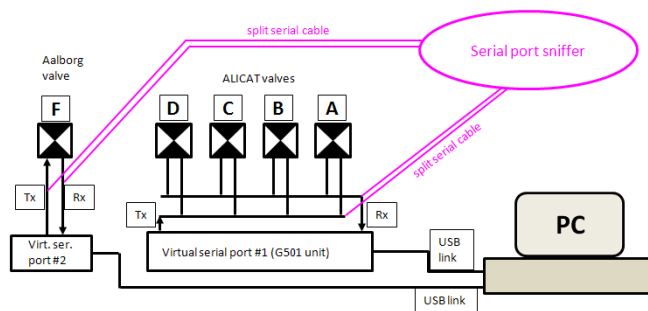


Figura 29. Sistemul G400 si conexiunile adaugate (roz)

Sistemul G400 va fi folosit pentru a prepara si alimenta un anumit amestec de gaze intr-o celula continand un senzor de gaz.

Proprietatile electrice ale senzorului sunt monitorizate folosind sistemul de masura Keithley 6220, sursa de curent programabila si un nanovoltmetru Keithley 2182A.

Masuratorile electrice se initiaza atunci cand sniffer-ul detecteaza comanda trimisa la controllere-le de gaz pentru alimentare cu amestecul de gaz si continua un timp indeajuns de lung pentru a acoperi modificarile proprietatilor electrice ale senzorului.

Am masurat parametrii electrici ai unui substrat de siliciu folosind un montaj in 4 puncte.

Informatia declansatoare, punctele masurate (I, U, t) si rezistivitatea calculata sunt incluse intr-un fisier de text CSV care poate fi importat in Excel dupa cum se arata in Figura 30.

	A	B	C	D	E	F
1	D valve opened for 5 ml/min at 13:33:16,722					
2	Current (A)	Tension (V)	Time			
3	1.00E+02	4.44E+06	13:33:18,39			
4	2.00E+02	8.87E+06	13:33:19,80			
5	3.00E+02	1.33E+07	13:33:20,92			
6	4.00E+02	1.76E+07	13:33:22,54			
7	5.00E+02	2.19E+07	13:33:23,63			
8						
9	R(Ohm) =	4.37E+04	rho(Ohm*cm) =	1.98E+04		
10						
11						

Figura 30. Continutul fisierului CSV produs dupa ce a fost importat in Excel

Se poate observa ca intre comanda trimisa pentru a deschide valva si startul masuratorilor electrice exista o intarziere de aprox 1,5s, datorata intarzierii in executie de catre software/hardware-ul necesar configurarii instrumentelor Keithley.

Soft-ul pentru sniffer-ul de port serial si pentru masuratorile electrice a fost scris in LabView 2012 ruland pe acelasi computer cu softul Qbit Systems Gas Mixing.

Vom mentiona doar blocurile (Vi's sau Instrumente Virtuale in limbajul LabView) pentru care utilizatorul trebuie sa cunoasca functionalitatea. In particular, unul dintre acestea, Caller.vi trebuie rescris pentru fiecare montaj experimental folosind sistemul G400.

SniffALICAT.vi este un VI care detecteaza porturile seriale ce captureaza mesajele text transmise pe liniile Rx si Tx ale portului serial original conectat la controller-ele de gaz Alicat. Acesta are ca parametrii de intrare [port for Alicat IN] si [port for Alicat OUT] iar parametrul de iesire este [message].

SniffAALBORG.vi este VI - ul care detecteaza porturile seriale ce captureaza mesajele text transmise pe liniile Rx si Tx ale portului serial original conectat la controller-ul de gaz Aalborg. Acesta are de asemenea ca parametrii de intrare [port for Aalborg IN] si [port for Aalborg OUT] iar parametrul de iesire este [message].

Exista diferite VI - uri de detectare pentru controller-ele Alicat si Aalborg, pentru care setarile porturilor seriale si protocoalele de comunicare sunt diferite.

Caller.vi este soft-ul care ne permite sa folosim noua functionalitate oferita de sistemul G400 pentru a declansa actiuni bine definite in montajul experimental atunci cand este interceptata o comanda de deschidere sau inchidere a unui anumit controller de gaz. Parametrii de intrare sunt [Valve], [Flow], [start or open?] and [Time]. Se dau in continuare cateva detalii asupra acestor parametri:

[Valve] – ID - ul valvei care ar trebui sa declanseze actiunea dorita. Un caracter ASCII A, B, C, D sau F;

[Flow] – Valoarea debitului care ar trebui sa declanseze actiunea dorita (>0);

[start or open] – Determina daca actiunea dorita trebuie declansata cand valva este deschisa sau inchisa;

[Time] – Momentul de timp cand comanda valvei a fost trimisa (un sir de caractere hh:mm:ss.xxx).;

Parametri [Valve], [Flow] si [Time] provin de la decodarea mesajului interceptat de la sistemul G400.

D. Concluzii generale

Principalele rezultate orginiale obtinute in cadrul acestui contract se pot sumariza dupa cum urmeaza:

1. Analizele EDS au evidentiat puritatea filmelor de IZO depuse prin C-PLD si un transfer stoichiometric al materialului din tinta pe substrat.

2. Am observat existenta unei mari capacitati de biomineralizare a acoperirilor BG, favorabila unei osteointegrari rapide a implanturilor metalice.

3. Structurile de BG/UHMWPE pot fi considerate materiale inalt bioactive. Se poate afirma ca aceste tipuri de materiale prezinta premise favorabile testarii in domeniul medicinei regenerative ca biosenzori sensibili, de exemplu al cantitatii de proteine adsorbite pe suprafata unui biomaterial implantat in organismul uman.

4. Am demonstrat ca depunerea de filme subtiri de Ag:HA pe substraturi de Ti modificate cu nanotuburi de TiO₂ urmata de un tratament termic la 500°C în vapori de apa, timp de 6 ore, permite fabricarea de biosenzori si de bariere eficiente impotriva contaminarii cu ciuperci patogene.

5. Am obtinut transferul prin MAPLE de filme dintr-o apatita hidratata biomimetica, sintetizata printr-o metoda biomimetica, pentru aplicatii ca senzori.
6. Am aratat ca proprietatile caracteristice precum compoziția, structura și aderența filmelor subțiri de BmAp la substrat se pot monitoriza prin optimizarea parametrilor de depunere MAPLE.
7. Am propus un model fenomenologic care explica trecerea de la faza cristalina la cea amorfa în depunerea de TiO_2 pe Si. Începând cu o caracteristică specifică a parametrilor fenomenologici ai potențialului introdus, sistemul trece de la depunere în stare cristalină în cea amorfă. Am introdus un potențial non armonic care descrie depunerea amorfă și care poate fi folosit la estimarea mărimii medii a dezordinii în materialul depus.
8. Am observat că sinteza PLD determină tipul și nivelul dopajului cu azot care influențează activitatea fotocatalitică.
9. Pentru filmele nemetalice dopate, limita absorbției a fost extinsă rezultând micșorarea benzii interzise.
10. Filmele obținute în atmosferă N_2/CH_4 în raport 5:1 la o presiune de 1 mbar au fost mult mai active decât cele obținute pentru raportul 9:1. Atunci când filmele au fost sintetizate la o presiune mai mică de 0,03 mbar, s-au depus structuri TiO_{2-x} nestoichiometrice, fotocatalitic inactive.
11. Am observat existența unei corelații între conținutul de zirconiu și eficiența incorporării azotului substitucional. Am avansat ipoteza că denaturarea rețelei Ti^{4+}O_2 cu apariția stărilor Ti^{3+} se produce datorită razelor mari ale ionilor de zirconiu comparativ cu cele de Ti.
12. Cel mai mare procent de conversie a ionului Cr(VI) fotoreduc sub iradiere UV (51%) și în vizibil (14%) s-a obținut în cazul $\text{ZrO}_2(10\%)/\text{TiO}_2$ depus în atmosferă N_2/CH_4 (5:1) și la presiunea de 1 mbar.
13. Am sugerat că nivelul atomilor interstitali N în matricea TiO_2 este esențial în reducerea fotocatalitică a ionilor bicromat atât în UV cât și în vizibil.
14. Suprafețele de HA-Lig și Ag:HA-Lig obținute prin metoda MAPLE, pot servi ca biosenzori activi și se pot folosi în acoperirile de tip implant, asigurând o biocompatibilitate crescută și o protecție eficientă împotriva formării biofilmelor microbiene, conducând la o osteointegrare rapidă a dispozitivului medical.
15. Am obținut prin RPLD filme de oxizi de Fe cu valori mari ale figurii de merit, ZT.
17. Filmele au fost policristaline și au fost optimizate în următoarele condiții optime: $T_s=800\text{K}$ și $P(\text{O}_2)=0,5\text{ Pa}$.
18. Filmele aveau o grosime variabilă și un grad de oxidare diferite și prezentau de aceea valori diferite ale benzii interzise
19. În montajul de gaz sensing dezvoltat de noi în acest an, comanda cerută a fost pornirea simultană a cinci masuratori (I, U(I)) folosind două instrumente.
20. Am aratat că dacă montajul experimental folosește diferite instrumente/hardware, utilizatorul trebuie să furnizeze blocurile necesare de soft care să fie apelate dintr-o versiune modificată a Caller.vi.

Responsabil proiect,
Prof. Dr. Ion N. Mihailescu