

RAPORT STIINTIFIC FINAL

privind implementarea proiectului

***Platforme optice avansate bazate pe intensificarea rezonantelor plasmonice
pentru sisteme portabile de detectie a nanoplasticelor***

ToPortNano

perioada de raportare: mai 2022 – mai 2024

CONTRACTOR

*Institutul National de Cercetare-Dezvoltare
pentru Microtehnologie
IMT Bucuresti*

UNITATEA CONTRACTANTA

*Unitatea Executiva pentru Finantarea
Invatamantului Superior,
a Cercetarii, Dezvoltarii si Inovarii
UEFISCDI*

Cod proiect: PN-III-P1-1.1-TE-2021-1357

Contract de finantare nr. TE 98/ 2022

<https://www.imt.ro/ToPortNano/index.php>

Rezumat:

In cadrul acestui proiect, s-au sintetizat nanostructuri metalice, folosind o metoda prietenoasa mediului, pe baza modelarilor nanostructurilor metalice preliminare, pentru a elimina dezavantajele specifice utilizarii metodei pe baza de glicoli folosita pentru a obtine nanocuburi de argint, respectiv, pentru a reduce toxicitatea agentilor de reducere. Un alt obiectiv prevazut si realizat l-a constituit gasirea design-ului optim pentru platformele multistratificate 3D, pentru care, folosind metoda FEM (*Finite Element Method*) in Comsol Multiphysics au fost simulate doua tipuri de Si nanostructurat: (i) *nanotree-urile de Si*, structuri conice peste care a fost depuse AgNCs; (ii) *nanopillar-ii de Si*, structuri similare cu nanofirele de Si, dar cu diametre mult mai mici, de ordinul zecilor de nanometri. Pentru ambele structuri s-a observat ca o mare parte din energia absorbita se regaseste la varful structurilor si doar o cantitate mica ajunge la substrat. Acesta este un avantaj deoarece in adancime, factorul de amplificare, EF pentru structuri scade cu cresterea perioadei (departarea SiNTs – Si nanotrees) de la aproximativ 2×10^{10} pentru perioada de 150 nm la 5×10^9 pentru 300 nm, iar in cazul nanopillarilor acesta creste cu cresterea perioadei de la aproximativ 4×10^8 la 3×10^9 . Pe baza acestor calcule, folosind un procedeu criogenic de corodare uscata (DRIE) pe siliciu, s-au obtinut nanostructuri conice, asemanatoare unui paduri, numite *Si nanotrees – SiNTs*, ce au lungimea de aproximativ $2\mu\text{m}$, iar latimea lor este cuprinsa intre 350-800 nm, ce au constituit suportul pentru asamblarea controlata nanostructurilor plasmonice, respective,, AgNCs sintetizate, in vederea obtinerii unor nano-arhitecturi 3D.

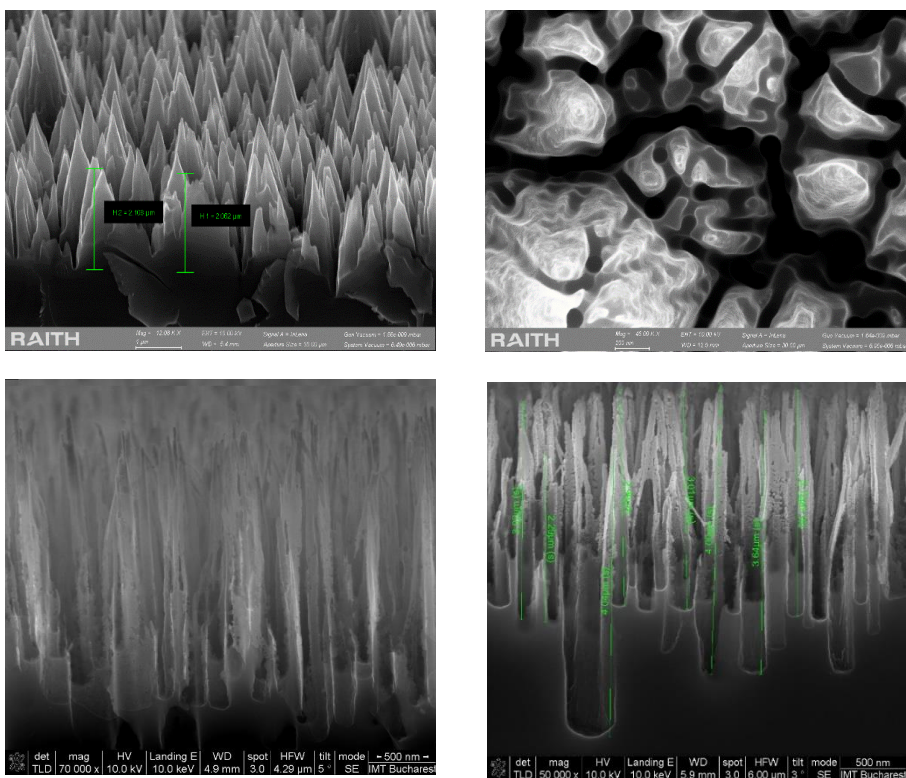
In final, amplificarea semnalului SERS a platformelor hibride obtinute a fost evaluat folosind molecula de cristal violet (CV) ca molecula de analit, un colorant sintetic cationic utilizat intr-o gama larga de domenii, evaluare realizata prin calculul factorului de amplificare, EF, pentru care s-au obtinut valori de 10^{10} . In final, au fost evaluate platformele SERS obtinute din punct de vedere al fezabilitatii fata de particulele de plastic – sferele comerciale de polistiren de 500 nm, fiind demonstrate capacitatea de detectie a acestora pana la concentraia de 1 mM.

In concluzie, rezultatele obtinute ne fac sa consideram aceasta platforma hibrida 3D, ca fiind aplicabila pentru detectia unui numar mai mare si variat de molecule organice, inclusiv, materialele plastice, de ordinal micro si nanometrilor.

O3. Evaluarea SERS/SEIRS a platformelor test obtinute pentru detectia nanoplasticelor; Evaluarea amplificarii semnalului SERS/SEIRS a platformelor obtinute pentru detectia nanoparticulelor de plastic cu dimensiuni nanometrice

Realizarea unor structuri tip nano-arhitecturi 3D pe suport de Si nanostructurat

Doua plachete de Si, de tip p (100), avand rezistivitatea de 5-10 $\Omega\cdot\text{cm}$ au fost utilizate pentru obtinerea unor nanostructuri folosite apoi drept substraturi in realizarea nano-arhitecturilor tridimensionale. Initial, cele doua au fost curatate in plasma de oxigen, pentru 2 minute, dupa care s-a folosit un procedeu de corodare criogenic fara masca (cryogenic DRIE – drye reactive ion etching). Dupa cum se poate observa, *nanoconurile de Si, numite Si nanotrees – SiNTs*, s-au obtinut printr-un proces de corodare criogenic, in timp ce *Si nanopilarii – SiNPs*, au fost obtinuti la temperatura camerei, folosind acelasi timp de corodare. Mai departe, pe acest substrat au fost depuse, un strat de 5 nm de Cr si unul de 50 nm de argint, cu o rata de depunere de 2 $\text{\AA}/\text{sec}$ la o presiune de 7×10^{-6} torri. La final, un volum de 20 μL de solutie AgNCs a fost depus pe substratul de siliciu nanostructurat si lasat sa se usuce la temperatura camerei pentru a fi apoi analizat.



Imagini SEM pentru nanoconurile pe siliciu – SiNTs si pentru nanopilarii de Si - SiNPs

Morfologia siliciului nanostructurat obtinut prin procedeele descrie anterior a fost investigata folosind microscopia SEM, rezultatele fiind prezentate in Fig. 11.

Din imaginile SEM obtinute se poate observa o structura asemanatoare unei adevarate „paduri” de siliciu, pentru nanoconurile de Si, asa cum apare redat in Fig. 11a si b. Structurile de siliciu au o inaltime de aproximativ 2 μ m, iar latimea lor este cuprinsa intre 350-800 nm.

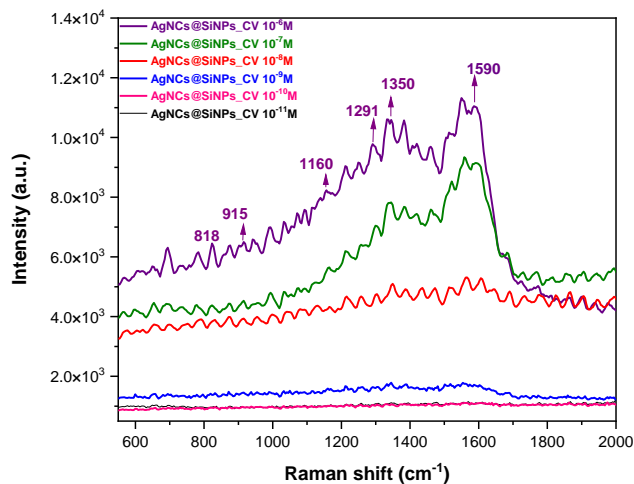
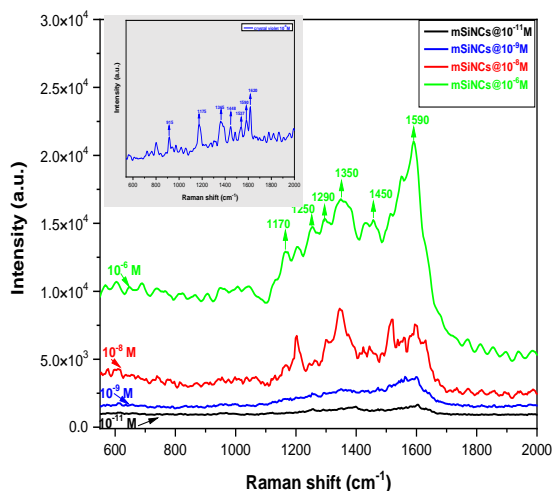
In cazul SiNPs, dimensiunea acestora este cuprinsa intre 2.30 - 4 μ m, insa latimea lor este mult mai mica fata de SiNTs, max 100 nm, structura lor fiind prezentata in Fig. 11e-f.

Evaluarea amplificarii semnalului SERS a platformelor obtinute

Evaluarea amplificarii semnalului SERS a platformelor hibride obtinute a fost realizata folosind molecula de cristal violet (CV) ca molecula de analit, un colorant sintetic cationic utilizat intr-o gama larga de domenii, precum, textile, vopseluri, agricultura, dar cu impact negativ in industria alimentara, aceasta fiind chiar interzisa¹. Spectrele Raman si SERS corespunzatoare solutiei de CV (10⁻⁶ M) depuse pe nanoarhitecturile hibride multistratificate au fost inregistrate si prezentate in Fig. 16, unde sunt prezentate cele mai relevante peak-uri; la 1175 si 1365 cm⁻¹, ambele corespunzand vibratiilor legaturilor C–H si N-fenil, 1537, 1590 si 1620 cm⁻¹, atribuite vibratiei legaturii C–C³². Spectrele contin peak-urile prezentate anterior, si, in plus, se poate observa ca odata cu scaderea concentratiei corespunzatoare molecule de analit, si intensitatile peak-urilor scad, ajungand astfel sa masuram pana la concentratia de 10⁻¹¹M.

Folosind ecuatia, ce defineste factorul de amplificare, EF, si luand in considerare benzile de la 1590, 1350 si 1170 cm⁻¹, s-au putut calcula valorile acestuia, rezultatele fiind prezentate in tabelul de mai jos. Se poate observa ca EF are valori mai ridicate 10¹⁰ in cazul SiNTs, fata de SiNPs.

Si morphology	Raman bands (cm ⁻¹)	Calculated EF
SiNTs	1590	1.5×10 ¹⁰
	1350	1.2×10 ¹⁰
	1170	0.97×10 ¹⁰
SiNPs	1590	0.11×10 ⁹
	1350	0.08×10 ⁹
	1160	0.10×10 ⁹

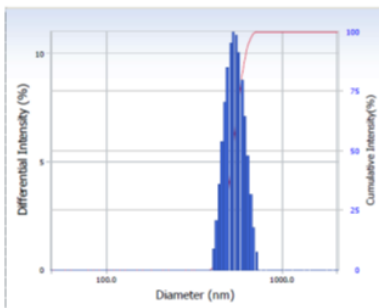


Spectrele SERS corespunzatoare moleculei de CV pe substratul nanostructurat de Si -SiNTs si SiNPs, la diferite concentratii. Insetul reprezinta spectrul Raman corespunzatoare solutiei de CV LA 10^{-6} M

Platformele SERS construite anterior au fost folosite pentru a analiza gradul lor de fezabilitate fata de particulele de plastic, respectiv, sfere de polistiren comerciale, avand dimensiunea de 500 nm achizitionate de la Sigma-Aldrich. In figura de mai jos este redat diametrul hidrodinamic al acestora, analizat prin DLS, de unde se poate observa distributia omogena a acestora intr-o solutie apoasa de 500 $\mu\text{g/mL}$, indicele de polidispersie fiind de 0.01, iar diametrul mediu de 543.4 nm.

Version 3.73 / 2.30

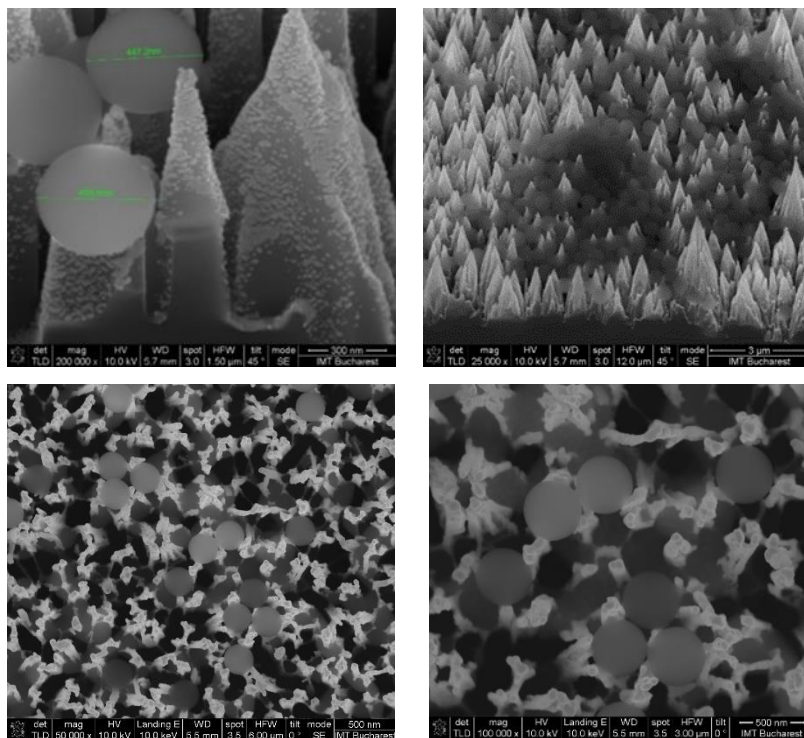
Intensity Distribution



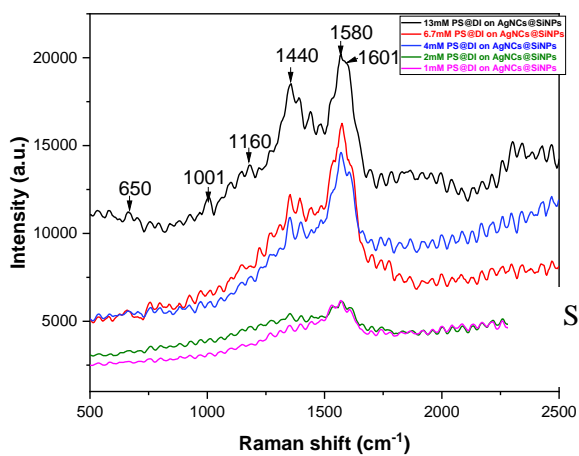
Diametrul hidrodinamic
sferelor de PS

Mai departe, am preparat o serie de solutii de PS avand concentratiile de 5 mg/ml, 1 mg/ml, 500 $\mu\text{g/ml}$, 250 $\mu\text{g/ml}$, 100 $\mu\text{g/ml}$ si 50 $\mu\text{g/ml}$. Ulterior, in 6 flacoane tip Eppendorf am introdus cate 500 μl AgNCs sintetizate, 50 μl PS din fiecare concentratie si alte 50 μl sol NaCl 0.5 M, pe care le-am amestecat folosind un shaker. Pentru evaluarea amplificarii semnalului SERS, am folosit cate 50 μl din aceste amestecuri si le-am depus pe cele doua tipuri de substrat de Si

nanostructurat, SiNTs si SiNPs. Clorura de sodiu a fost adaugata in aceste solutii pentru a induce agregarea nanocuburilor de argint, ceea ce determina formarea asa-ziselor hot-spot-uri necesare in detectia SERS. In figura 14 sunt prezentate imagini SEM ale sferule de PS depuse pe SiNTs, fiind vizibile sferule cu dimensiunea de 450 nm, in concentratie destul de mare.



Imagini SEM ale sferule de PS depuse pe SiNTs la $c = 5 \text{ mg/ml}$ (a - c); Imagini SEM ale sferule de PS depuse pe SiNPs (d-f)



Spectrele SERS ale sferule de PS la diferite concentratii, depuse pe SiNPs

Din grafic se evidentiaza peak-urile caracteristice polistirenului, dupa cum urmeaza: 650 cm^{-1} deformarea inelului aromatic, 1001 cm^{-1} –relazarea inelului aromatic, 1160 cm^{-1} – strangerea legaturii C-C, 1440 cm^{-1} – vibratia gruparii CH_2 , 1580 si 1601 cm^{-1} – vibratia dublei legaturi $\text{C}=\text{C}$ si respectiv, a inelului aromatic din molecula de polistiren, iar concentratia minima pana la care se poate detecta molecula de PS este de 1mM .

Concluzii si impactul estimat al rezultatelor

In cadrul acestui proiect, am urmarit sintetiza a unor nanostructuri metalice de argint si cupru cu morfologii controlate, folosind agenti reducatori prieteni mediului si protocoale cat mai simple. In acest sens, folosind o metoda de reducere chimica pe baza de apa, s-au obtinut nanocuburi de argint - AgNCs, cu dimensiuni de 40 nm , dar si de oxid de cupru – Cu_2O , cu dimensiuni cuprinse intre 370 si 450 nm , care apoi au fost caracterizate din punct de vedere morfologic si structural.

In acelasi timp, un substrat de siliciu a fost utilizat drept suport pentru obtinerea unor nanoarhitecturi hibride 3D. Initial s-a folosit un substrat de Si plat, pentru depunerea strat-cu-strat a AgNCs, realizandu-se un substrat SERS folosit pentru detectia rodaminei Rh6G, pentru care s-a obtinut un EF de 108 si o limita de detectie, LOD de $4.16 \times 10^{-12}\text{ M}$.

Mai departe, am investigat influenta substratului de Si asupra amplificarii semnalului Raman, si, in acest sens, pe baza unui proces criogenic de corodare uscata, fara masca, s-au obtinut nanostructuri conice de siliciu, avand forma unei adevarate “paduri”, numite Si nanotrees – SiNTs. Mai mult, folosind acelasi proces de corodare, dar la temperatura camerei s-au obtinut nanopilari de Si, ambele tipuri de substrat nanostructurat fiind apoi decorate cu AgNCs sintetizate prin metode prietenoase mediului. Evaluarea amplificarii semnalului SERS a platformelor hibride obtinute a fost realizata folosind molecula de cristal violet (CV) ca molecula de analit, prin inregistrarea spectrelor Raman/SERS la diferite concentratii, plecand de la 10^{-6}M si pana la 10^{-11} M . In urma calcularii factorului de amplificare pentru o serie de benzi, s-au obtinut valori mai ridicate 10^{10} in cazul SiNTs, fata de SiNPs. De asemenea, valoarea de 10^{10} obtinute pentru EF, in cazul moleculei de cristal violet este comparabila cu valorile obtinute in alte studii in cazul folosirii unor substraturi SERS pe baza de Si nanostructurat si decorat cu AgNCs, ceea ce ne face sa consideram aceasta platforma hibrida 3D, ca fiind aplicabila pentru detectia unui numar mai mare si variat de molecule organice.

Platformele SERS construite anterior au fost folosite pentru a analiza gradul lor de fezabilitate al acestora fata de particulele de plastic, respectiv, sferile de polistiren comerciale, avand dimensiunea de 500 nm achizitionate de la Sigma-Aldrich, obtinandu-se o concentratie minima de 1mM de PS ce poate fi detectata folosind SiNPs decorate cu AgNCs, drept suport SERS.

Rezultatele obtinute ne fac sa consideram aceasta platforma hibrida 3D, ca fiind aplicabila pentru detectia unui numar mai mare si variat de molecule organice, inclusiv, materialele plastice, de ordinal micro si nanometrilor.
