

Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect perioada 2020-2023

”Calcogenuri sticloase cu rețele spațiale autoorganizate pentru bioinginerie” Cifrul proiectului 20.80009.5007.2

În cadrul implementării proiectului PS 20.80009.5007.21 „Calcogenuri sticloase cu rețele spațiale autoorganizate pentru bioinginerie”, au fost elaborat regimul de sinteză și sinteza prin metoda topirii în vid a 10 compoziții sticloase de calcogenuri ternare de-a lungul liniei compoziționale pseudobinare $(\text{GeS}_4)_x (\text{AsS}_3)_{1-x}$, precum și a două compoziții binare model GeS_2 și As_2S_3 . A fost realizată tăierea, finisarea și polizarea mostrelor experimentale în formă de paralelipiped cu laturi strict paralele, necesare pentru studiul propagării ultrasunetului. Experimental au fost determinate densitățile sticlelor calcogenice sintetizate, calculate volumele lor molare, precum și stabilite legăturile dependenței acestor mărimi fizico – chimice de compoziție și numărul mediu de coordinație al atomilor. În baza acestor date a fost calculat modulul elastic longitudinal, care s-a dovedit a fi puternic influențat de compoziția materialului sticlos. A fost realizată analiza complexă a difracției razelor X în aceste materiale pentru intervalul unghiular $2\theta = 15 \div 70$ grad., prin care s-a stabilit că înlocuirea atomilor tri-coordonați de As cu cei tetra-coordonați de Ge în sticlele ne stoichiometrice $\text{AsS}_3 - \text{GeS}_4$, conduce la o modificare nemonotonă a structurii de ordin mediu (SOM), corelată cu modificarea modulului elastic. Dimensiunile domeniilor SOM și perioada lor structurală devin minime în compoziția $\text{Ge}_{7,7} \text{As}_{15,3} \text{S}_{77}$, iar modulul lui Young al acestui material este cel mai mare dintre sticlele studiate. O astfel de corelație oferă dovezi pentru un rol important al SOM asupra proprietăților fizice ale sticlelor calcogenice și poate fi utilizată pentru elaborarea materialelor ușoare și durabile cu caracteristici performante de propagare a undelor ultrasonore. În scopul identificării compozițiilor din sistemul ternar $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$, în care se realizează autoorganizarea rețelei spațiale, au fost obținute și minuțios analizate spectrele Raman în domeniul $70 - 550 \text{ cm}^{-1}$, la lungimea de unda de excitație 633 nm. Ca rezultat s-a stabilit că în sticlele calcogenice, inclusiv cele din sistemul ternar As-S-Ge pot exista zone compoziționale foarte înguste, cu un nivel ridicat de autoorganizare structurală, care în principal se datorează creșterii concentrației unităților structurale (u.s.) flexibile, cum ar fi $\text{QT S}=\text{As}(\text{S}_{1/2})_3$. În interiorul liniei compoziționale pseudo-binare $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$ o astfel de zonă este localizată în împrejurimile compoziției $\text{Ge}_{7,7} \text{As}_{15,3} \text{S}_{77}$, în care concentrația blocurilor structurale flexibile menționate este de ~ 30%. S-a stabilit deasemenea (în premieră) că starea autoorganizată menționată, pare a fi „metastabilă” din punct de vedere al compoziției, deoarece la o mică variație a concentrației elementelor componente, unitățile structurale (u.s.) flexibile $\text{QT S}=\text{As}(\text{S}_{1/2})_3$, se transformă în alte u.s., mult mai elastice. Aceste rezultate fundamentale au fost utilizate în procesul tehnologic de obținere a electroliților solizi (ES) cu conductivitate duală electronică / ionică, care fiind bazați pe calcogenuri cu rețea spațială autoorganizată, posedă o conductivitate electrică de sute de ori mai mare ca cele în baza calcogenurilor obișnuite. În condiții de laborator au fost fabricați ES în baza cărora au fost elaborate, fabricate și caracterizate micro-dispozitive cu comutare electronică (CE) bazate pe calcogenuri ale întregului sistem ternar pe linia compozițională $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$, inclusiv pe baza compozițiilor cu rețea spațială autoorganizată. Rezultatele obținute au fost utilizate pentru elaborarea recomandărilor de aplicare a CE bazate pe ES din calcogenuri cu rețea spațială autoorganizată în bioinginerie, inclusiv ca element funcțional de bază al dispozitivelor de detectare, alarmă și monitorizare a gazelor toxice.

In the framework of implementation of the project PS 20.80009.5007.21 "Glass chalcogenides with self-organized spatial networks for bioengineering", the regime of synthesis has been elaborated and the real synthesis was performed, by the method of vacuum melting of 10 glass compositions of the ternary chalcogenides along the compositional tie – line $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$, as well as two binary model compositions GeS_2 and As_2S_3 . The cutting, finishing and polishing of the experimental samples in the form of parallelepiped with strictly parallel sides, necessary for the study of ultrasound propagation was performed. The densities of the synthesized glasses has been experimentally determined and their molar volumes calculated followed by establishing the dependence of these physical-chemical quantities on the both composition and mean coordination number of atoms. Based on these data, the longitudinal elastic modulus was calculated, which proved to be strongly influenced by the composition of the glassy material. The complex analysis of the X-ray diffraction in these materials for an angular range $2\theta = 15 \div 70$ grad., has been performed. It was established that the substitution of tri fold coordinated As atoms by fourfold coordinated Ge ones leads to a non-monotonic modification of medium range ordering (MRO) structure, correlated with elastic modulus change. The MRO domain sizes and their structural period become minimal in the composition $\text{Ge}_{7.7}\text{As}_{15.3}\text{S}_{77}$. Alongside, the Young's modulus of this glass appears to be maximal among investigated glasses. Such correlation provides evidence for an important role of MRO on physical properties of chalcogenide glasses and can be used to reveal durable materials with enhanced sound propagation characteristics. In order to identify the compositions from the ternary chalcogenides $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$, in which the self-organization of the spatial network is achieved, the Raman spectra were carried out and detailed analyzed in the range $70 - 550 \text{ cm}^{-1}$ at the excitation wavelength 633 nm. As a result, it was established that in the chalcogenide glasses, including the As-S-Ge ternary, there can be very narrow compositional regions with a high level of structural self-organization, which is mainly due to the increase in the concentration of flexible structural units (s.u.), such as $\text{QT S}=\text{As}(\text{S}_{1/2})_3$. Within the pseudo-binary compositional line $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$ such a region was determined to be located in the vicinity of the composition $\text{Ge}_{7.7}\text{As}_{15.3}\text{S}_{77}$, in which the concentration of the mentioned flexible structural blocks is $\sim 30\%$. It was also established (for the first time) that the self-organized state appears to be compositionally "metastable" because at a small variation of the concentrations of the constituent elements, the flexible (u.s.) structural units $\text{QT S}=\text{As}(\text{S}_{1/2})_3$, turns into other u.s. much more elastic. These fundamental results were used in the technological process of obtaining solid electrolytes (SE) with dual electronic / ionic conductivity, which, being based on chalcogens with a self-organized spatial network, possess an electrical conductivity hundreds of times higher than those based on ordinary chalcogenides. The SE(s) were fabricated and used for fabrication of electronic switching (ESW) micro-devices based on chalcogenides of the entire ternary system on the compositional line $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$, including those with self-organized spatial network. These results allowed developing the recommendations for the application of ECW based on chalcogens glasses with self-organized structure in bioengineering, including the systems for toxic gas alarm, detection and monitoring.