

RECEȚIONAT

Agenția Națională pentru
Cercetare și Dezvoltare _____

” ” _____ 2022

AVIZAT

Secția AȘM _____

” ” _____ 2022

RAPORT ȘTIINȚIFIC ANUAL

privind implementarea proiectului din cadrul Programului de Stat (2020-2023)


„Calcogenuri sticloase cu rețele spațiale autoorganizate pentru bioinginerie”

20.80009.5007.21

Prioritatea Strategică V „Competitivitate economică și tehnologii inovative”

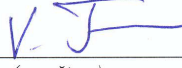
Rector U.T.M.

dr. hab. Viorel BOSTAN
(numele, prenumele)

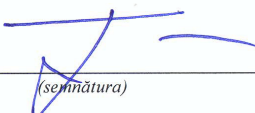

(semnătura)

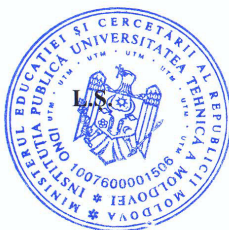
Consiliul științific UTM

dr. hab. Vasile TRONCIU
(numele, prenumele)


(semnătura)

Conducătorul proiectului Dr. hab. Dumitru ȚIULEANU
(numele, prenumele)


(semnătura)



Chișinău 2022

1. Scopul etapei anuale conform proiectului depus la concurs

Elaborarea tehnologiei de fabricare a filmelor subțiri și nanocompozitelor bazate pe calcogenurile As-S-Ge cu structură auto-organizată, studiul structurii lor de fază, morfologiei și compoziției chimice.

2. Obiectivele etapei anuale

1. Estimarea opțiunilor de fabricare în condiții de laborator a filmelor subțiri bazate pe calcogenuri sticloase din sistemul As-S-Ge prin utilizarea creșterii lor fizice prin evaporare termică, continuă ori discretă (explozie) în vid.
2. Creșterea peliculelor subțiri bazate pe calcogenuri sticloase $(\text{GeS}_4)_x (\text{AsS}_3)_{1-x}$, GeS_2 și As_2S_3 , pe substraturi din Pyrex, Si și cuarț (SiO_2)
3. Studiul morfologiei superficiale, compoziției chimice, structurii de fază și celei moleculare ale filmelor obținute.
4. Studiul influenței tratării termice post - fabricare asupra morfologiei, omogenității, structurii de fază și compoziției chimice a pericolelor subțiri $(\text{GeS}_4)_x (\text{AsS}_3)_{1-x}$ crescute pe substraturi din Si și cuarț.
5. Estimarea condițiilor de obținere a nanocompozitelor Ag:As-S-Ge prin foto-dizolvarea argintului în filmele de calcogenuri sticloase fabricate.
6. Realizarea procesului de obținere a nanocompozitelor bazate pe calcogenurile sticloase binare As_2S_3 și celor ternare din sistemul $(\text{GeS}_4)_x (\text{AsS}_3)_{1-x}$ prin foto-dizolvarea argintului. Elucidarea particularităților tehnologice de fabricare în condiții de laborator ale acestor nanocompozite.

3. Acțiunile planificate pentru realizarea scopului și obiectivelor etapei anuale

1. Ajustarea procesului tehnologic de creștere a filmelor subțiri din calcogenuri binare GeS_2 , As_2S_3 și pseudobinare $\text{GeS}_4 - \text{AsS}_3$ anterior sintetizate, prin evaporare termică în vid pe substraturi din Pyrex, cuarț și Si din evaporatori de tip deschis ori închis, încălziți la temperaturi mai mari de temperatura înmuierii materialului sursă, inclusiv până la temperatura de evaporare explozivă.
2. Creșterea în condiții de laborator a filmelor de calcogenuri sticloase $(\text{GeS}_4)_x (\text{AsS}_3)_{1-x}$, pe substraturi din Pyrex, monocristal de Si și cuarț (SiO_2) prin evaporare termică în vid a materialelor prealabil sintetizate.
3. Studiul structurii de fază și microstructurii, morfologiei și compoziției chimice a peliculelor subțiri din calcogenuri sticloase al sistemului ternar $(\text{GeS}_4)_x (\text{AsS}_3)_{1-x}$, crescute în vid pe substraturi din Pyrex, plachete de Si și cuarț (SiO_2).
4. Studiul influenței tratării termice post - fabricare asupra morfologiei, structurii de fază și compoziției chimice a pericolelor subțiri $(\text{GeS}_4)_x (\text{AsS}_3)_{1-x}$ crescute pe substraturi din Si și cuarț.
5. Studiul succesiv a spectrelor Raman obținute pentru filme subțiri al materialelor din sistemului pseudobinar $(\text{GeS}_4)_x (\text{AsS}_3)_{1-x}$, precum și a sulfurii de arsen (As_2S_3) crescute prin evaporare termică comparativ cu mostrele masive ale acestor materiale utilizate ca sursă.
6. Elaborarea condițiilor tehnologice de obținere a nanocompozitelor Ag: As-S-Ge prin foto-dizolvarea argintului în filmele de calcogenuri sticloase crescute pe diverse substraturi.
7. Fabricarea nanocompozitelor Ag: $(\text{GeS}_4)_x - (\text{AsS}_3)_{1-x}$ pe substraturi din Pyrex și Si/ SiO_2 în condiții de laborator.

4. Acțiunile realizate pentru atingerea scopului și obiectivelor etapei anuale

La etapa actuală de cercetare (anul 2022), au fost realizate următoarele acțiuni pentru atingerea scopului și obiectivelor propuse pentru această etapă:

1. Au fost elaborate condițiile tehnologice de obținere a peliculelor subțiri bazate pe materiale sticloase binare As_2S_3 și GeS_2 precum și cele ternare din sistemul $(\text{GeS}_4)_x (\text{AsS}_3)_{1-x}$ prin metoda evaporării termice rapide în vid, din evaporator de tip închis, încălzit brusc până la temperaturi mult mai mari decât temperatura de înmuierie a materialului sticlos sursă.
2. Au fost crescute filme de $(\text{GeS}_4)_x (\text{AsS}_3)_{1-x}$, As_2S_3 și GeS_2 pe substraturi de Pyrex, Si și cuarț (SiO_2) cu diverse grosimi.

3. A fost realizat studiul morfologiei superficiale și compoziției chimice (elementar) al peliculelor subțiri crescute prin metoda evaporării "explozive" în vid a calcogenurilor ternare $\text{AsS}_3 - \text{GeS}_4$, As_2S_3 și GeS_2 crescute pe substraturi de Si monocristalin.

4. A fost realizat studiul difracției razelor "X" în filme subțiri de calcogenuri sticloase din sistemul $(\text{GeS}_4)_x (\text{AsS}_3)_{1-x}$, precum și al sticlelor binare model GeS_2 și As_2S_3 .

5. A fost realizat studiul influenței tratării termice post - fabricare asupra morfologiei, structurii de fază și compoziției chimice a pericolelor subțiri $(\text{GeS}_4)_x (\text{AsS}_3)_{1-x}$ crescute pe substraturi din Si și cuarț.

6. Succesiv au fost obținute și comparativ studiate spectrele Raman pentru filme subțiri al sistemului pseudobinar $(\text{GeS}_4)_x (\text{AsS}_3)_{1-x}$, precum și a sulfurii de arsen (As_2S_3) luată ca model de material stoichiometric.

7. A fost elaborată tehnologia de fabricare și obținute în condiții de laborator a nanocompozitelor Ag: $(\text{GeS}_4)_x - (\text{AsS}_3)_{1-x}$ pe substraturi din Pyrex și Si/SiO₂.

8. A fost realizată diseminarea rezultatelor obținute prin participarea la întruniri (conferințe) internaționale în domeniu, pregătirea publicațiilor și rapoartelor științifice, patentarea rezultatelor cu caracter de proprietate intelectuală, pregătirea și prezentarea rapoartelor de etape și celui anual.

5. Rezultatele obținute

1. A fost identificat procesul tehnologic de fabricare a filmelor subțiri din calcogenuri sticloase binare și ternare al sistemului As-S-Ge și real crescute pelicule subțiri de GeS_2 , As_2S_3 , GeS_2 și $(\text{GeS}_4)_x (\text{AsS}_3)_{1-x}$ de diferite grosimi pe substraturi de Pyrex, cuarț (SiO₂) și Si monocristalin (Fig.1a). Compoziția chimică elementară a filmelor obținute a fost verificată (în incertitudinea experimentală de 1 - 2 % at.) utilizând spectroscopul cu raze "X" cu dispersie de energie (EDX, Bruker, AXS Microanalysis GmbH Berlin, Germany) cuplat cu microscopul electronic cu baleiaj Zeiss EVO 50 XVP, care a fost utilizat și pentru studiul morfologiei superficiale a filmelor. Rezultatele obținute sunt prezentate în Fig.1 (b) comparativ cu compoziția chimică elementara a mostrelor masive de calcogenuri utilizate ca surse de evaporare. Din această figură (Fig.1b) se poate observa că, în limitele erorii experimentale EDX, concentrația atât a atomilor Ge, cât și a atomilor As rămâne aceeași cu concentrația lor în vrac (sub-figurile: a, b), totodată, acest lucru nu poate fi susținut referitor la concentrația de sulf (sub-figura: c). Se observă că în timpul depunerii dependent de compoziția materialului în vrac se pierd diverse cantități de sulf, ceea ce duce la o anumită variație a compoziției chimice generale a materialului sticlos crescut în formă de filme subțiri.

Analiza morfologiei superficiale ale filmelor $(\text{GeS}_4)_x (\text{AsS}_3)_{1-x}$ crescute prin evaporare termică în vid a demonstrat că independent de compoziția chimică și natura substratului, sunt netede și fără urme de cristalite, ceea ce indică starea lor vitroasă.

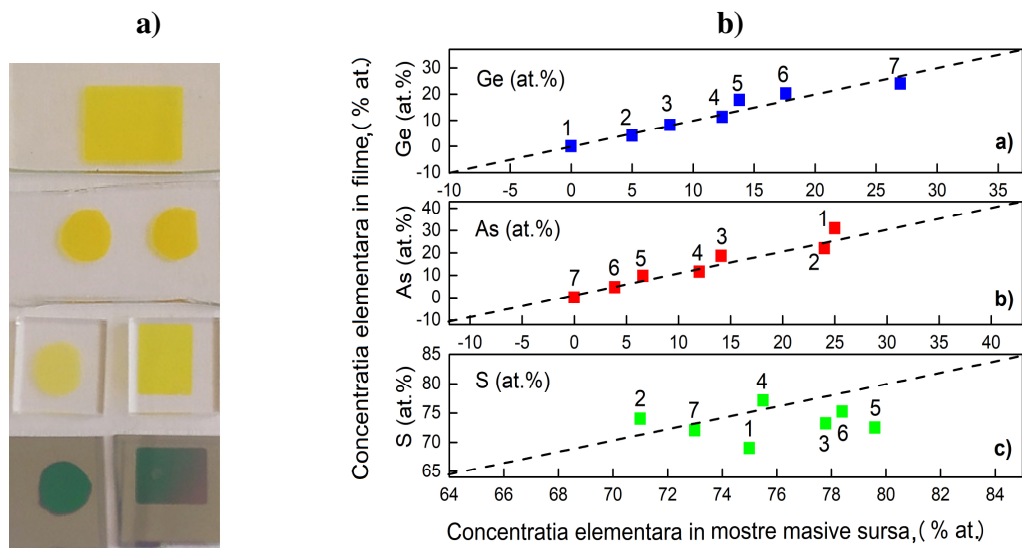


Fig.1 a) Aspectul filmelor subțiri de calcogenuri sticloase din sistemul As-S-Ge crescute pe substraturi de Pyrex, cuarț și Si; b) Concentrația elementară (EDX) a filmelor crescute față de cea a probelor în vrac (sursă), separat pentru componentele Ge (a), As (b) și S (c).

2. A fost efectuat studiul difracției razelor X în filmele subțiri ale calcogenurilor sticloase $(\text{GeS}_4)_x (\text{AsS}_3)_{1-x}$, precum și al sticlei binare model As_2S_3 crescute pe substraturi de Si monocristalin. Tabloul de difracție (Fig.2) a fost obținut sub unghiul de incidență de $0,4^\circ$, folosind difractometrul Rigaku SmartLab, prevăzut cu $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$) și detector HyPix-3000 2D Hybrid Pixel Array. Din Fig.2 se vede că există doar picuri largi de împrăștiere a razelor "X", ceea ce este o dovadă că toate filmele sunt complet amorse.

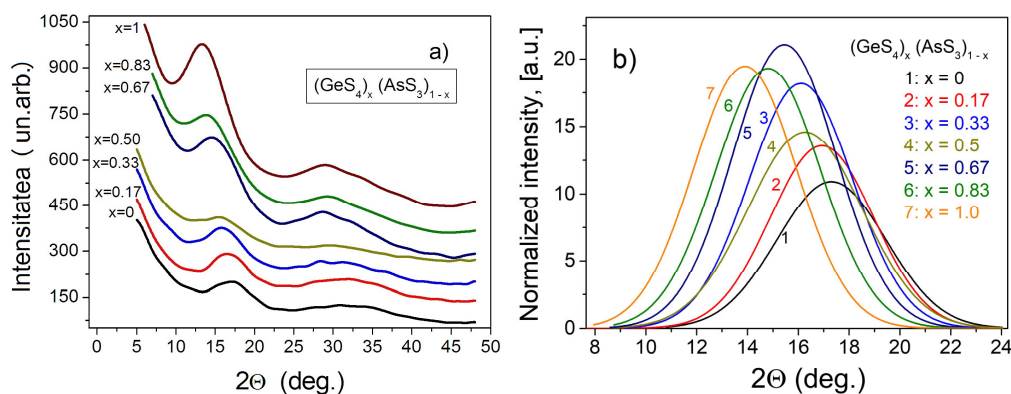


Fig. 2 Tabloul XRD a filmelor subțiri $(\text{GeS}_4)_x (\text{AsS}_3)_{1-x}$ crescute pe substraturi de Si: a) original; b) PMÎD după extracția de fundal și modelarea cu funcția Gauss, normalizat la grosimea filmului.

Cu o atenție deosebită a fost analizat primul maxim îngust de difracție (PMÎD) al haloului de difracție al razelor X, care e considerat ”semnătura” ordinii la distanță medie (ODM). Determinarea parametrilor PMÎD, adică poziția lui unghiulară ($2\theta_{FSDP}$), și lățimea completă la jumătatea maximului (β_{FSDP}) permite estimarea perioadei structurale dintre domeniile de ordine intermediară (d), precum și dimensiunile acestor domenii (D). De aceea, determinarea atentă a parametrilor menționați mai sus, devine importantă pentru obținerea de informații corecte despre ODM, precum și dependența acestora de compoziția sticlei. În acest scop, curbele inițiale au fost supuse unei proceduri de scădere a liniei de bază și analizate (modelate) conform funcției Gauss (Fig. 2 b). În plus, pentru a elimina influența variațiilor de grosime asupra intensității PMÎD, a fost efectuată normalizarea împărțind fiecare curbă la grosimea stratului.

Calculul parametrilor ODM, adică perioadei structurale dintre domenii de ordine intermediară (d) și dimensiunile lor (D) au fost realizate utilizând respectiv ecuația lui Bragg $d = \lambda / 2 \sin \theta$ și Scherrer $D = (K \lambda / \beta_{FSDP} \cos \theta_{FSDP}) \cdot 360 / 2\pi$. Valorile calculate sunt date în Tabelul 1, dar dependența lor compozițională este prezentată în Fig.3, comparativ cu rezultatele respective obținute anterior (raport anual 2021) pentru mostrele masive de calcogenuri, care au servit drept surse de evaporare la creșterea filmelor în cauză.

Tabelul 1. Compoziția, parametrii PMÎD și ordinii intermediare (ODM) în filme subțiri de sticle calcogenice $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$.

Nr	[x]	$2\theta_{FSDP}$, [grad]	β_{FSDP} , [grad]	d , [Å]	D , [nm]
1	0	17.31	5.457	5.139	1.601
2	0,17	16.93	4.802	5.236	1.675
3	0,33	16.11	4.818	5.502	1.668
4	0,50	16.27	5.324	5.448	1.509
5	0,67	15.45	4.829	5.734	1.662
6	0,83	14.82	4.882	5.981	1.643
7	1,00	13.90	4.790	6.371	1.673

Din această figură, în primul rând se observă că, independent de compoziția materialului, dimensiunea domeniilor corelate (D) devine mai mică decât cea din probele în vrac (Fig.3a), ceea ce este opus variației perioadei structurale MRO (d) la tranziția mostră în vrac - film. (Fig. 3b). Cu alte cuvinte, în procesul creșterii filmelor prin tranziția din faza de vapori în fază de materie condensată, dimensiunile domeniilor MRO devin mai mici, dar perioada lor structurală crește. În ceea ce privește dependența compozițională a parametrilor MRO, în ansamblu, la tranziția vrac-film subțire, ea se păstrează: la înlocuirea atomilor As cu cei Ge, atât dimensiunea domeniilor corelate MRO cât și perioada lor structurală variază nemonoton,

formându-se minime situate în același punct compozițional, poziția cărora în filme diferă de cea pentru mostre în vrac.

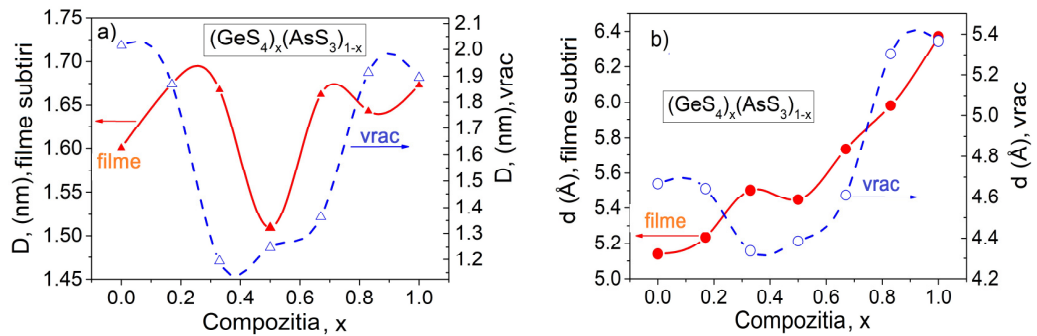


Fig. 3. Dimensiunea medie a domeniilor corelate "D" (a) și distanța inter-domeniu "d" (b) dependent de compoziția materialului, obținute pentru peliculele subțiri de calcogenuri $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$ crescute pe substrat de Si, în comparație cu datele pentru sticlele în vrac utilizate ca sursă.

La concret, în filmele subțiri examinate aici, minimele $d = 5.448 \text{ \AA}$ și $D = 1.51 \text{ nm}$ sunt situate la compoziția nr.4 ($\text{Ge}_{11.1}\text{As}_{11.1}\text{S}_{77.8}$), în timp ce în probele vrac la compoziția nr. 3 ($\text{Ge}_{7.7}\text{As}_{15.3}\text{S}_{77}$). Locația ambelor dimensiuni, ale domeniilor și a perioadei lor structurale la minime corespunzătoare aceleiași compoziții de sticlă, aparent arată o corelație între acești parametri principali ai MRO. Pentru a urmări această corelație am trasat (Fig. 4) dimensiunea domeniilor (D) în funcție de distanța dintre domenii (d) pentru fiecare compoziție de film subțire, plasând alături valorile relevante pentru sticlele în vrac cercetate anterior, pentru comparație.

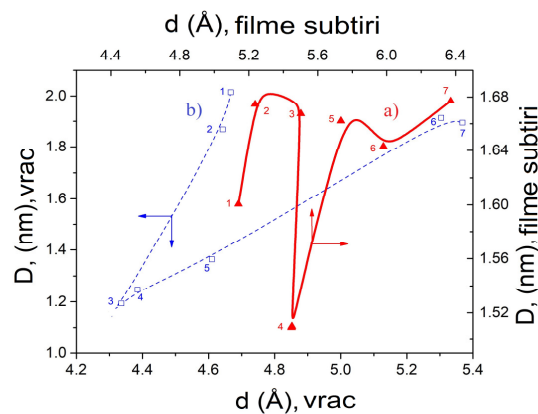


Fig. 4. Dependența dimensiunii domeniilor (D) de distanțele inter-domenii (d) pentru calcogenurile crescute în formă de filme subțiri $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$ (linie continuă) și mostrele respective în vrac, utilizate ca surse (linie întreruptă).

Din această figură se poate observa o analogie între forma curbelor care descriu interdependența dimensiunilor domeniilor și periodicitatea lor structurală în filmele subțiri (linie continuă) și

materialele $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$ în vrac, utilizate ca sursă (linie întreruptă. Atât pentru filmele subțiri, cât și pentru eșantioanele în vrac, dimensiunile domeniilor variază puternic nemonoton, cu modificarea distanțelor inter-domenii interioare: Pornind de la compoziții definite care sunt nr. 3; $\text{Ge}_{7.7}\text{As}_{15.3}\text{S}_{77}$ pentru probe în vrac și nr. 4; $\text{Ge}_{11.1}\text{As}_{11.1}\text{S}_{77.8}$ pentru filmele subțiri. Adăugarea fie a atomilor As fie a celor de Ge are ca rezultat creșterea dimensiunii domeniilor cu creșterea distanțelor inter-domenii interioare. Aceasta înseamnă că compoziția sticlei cu cea mai „compactă” structură de ordin mediu (atât D, cât și d sunt minime) în peliculele subțiri se deplasează la o concentrație mai mare de Ge care este de 11,1 % at. Ge în comparație cu 7,7 % at. Ge pentru materialul în vrac sursă. O altă particularitate a filmelor subțiri constă în creșterea neliniară a dimensiunii domeniilor (D) cu creșterea distanțelor inter – domenii la adăugarea fie a As (până la AsS_3), fie a Ge (până la GeS_4) începând de la punctul „4” (comp. $\text{Ge}_{11.1}\text{As}_{11.1}\text{S}_{77.8}$), în timp ce liniaritatea funcției $D = f(d)$ este inerentă probelor în vrac, începând de la punctul „3” (comp. $\text{Ge}_{7.7}\text{As}_{15.3}\text{S}_{77}$). Evident, aceste discrepanțe se explică prin alterarea compozițională introdusă de transformările de fază în timpul creșterii filmelor: solid vrac din topitură – vapori – pelicule solide subțiri - din condensarea vaporilor. Mai mult , după cum reiese din analiza EDX (Fig. 1b), această alterare a compoziției este cauzată în principal de pierderea de sulf în timpul evaporării compozițiilor sticloase nrs: 1 - (AsS_3); 3 - ($\text{Ge}_{7.7}\text{As}_{15.3}\text{S}_{77}$ Ge7.7); 5 - ($\text{Ge}_{14.3}\text{As}_{7.1}\text{S}_{78.6}$) și într-o măsură mai mică nr. 6 - ($\text{Ge}_{17.2}\text{As}_{3.5}\text{S}_{79.3}$).

3. A fost realizat studiul influenței tratării termice post - fabricare asupra morfologiei, structurii de fază și compoziției chimice a pericolelor subțiri $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$ crescute pe substraturi din Si și cuarț (SiO_2). Experimentele au fost realizate utilizând cuptorul cu tub de cuarț vidat GSL-1600X Vacuum Tube Furnace. Tratamentul termic a avut loc timp de 24 h la presiunea 10^{-2} Torr. Temperatura de tratare a constituit ~ 85% din cea de înmuiere (T_g) a materialului în vrac. Rezultatele sunt prezentate grafic în Fig. 5 în forma dependenței concentrației componentelor elementare de compoziția chimică a materialului sticlos în vrac.

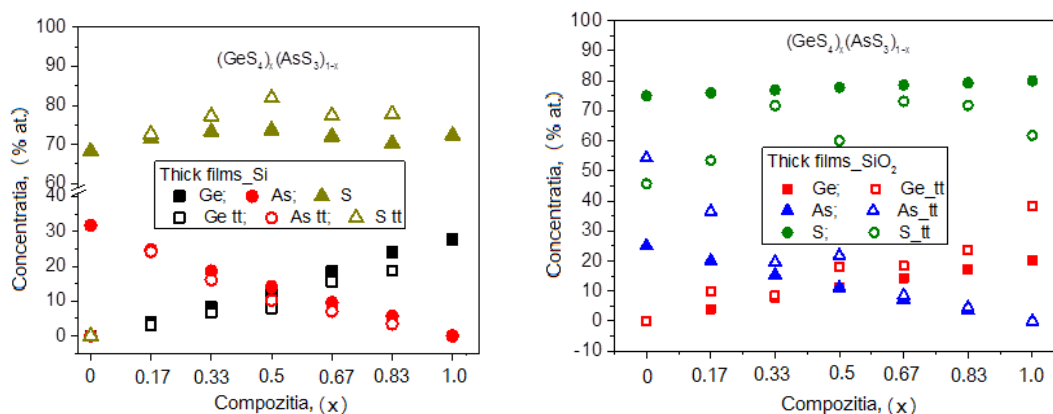


Fig. 5. Concentrația componentelor elementare în filme subțiri netratate și tratate termic (tt), crescute din vrac $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$ pe substraturi de Si și cuarț.

Se vede clar că tratamentul termic practic nu influențează compoziția chimice elementară a filmelor crescute pe substraturi din Si însă cele crescute pe cuarț sunt mai puțin stabile referitor la concentrația atomilor As și S.

4. Succesiv au fost obținute și comparativ studiate spectrele Raman pentru filme subțiri al sistemului pseudobinar $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$, precum și a sulfurii de arsen (As_2S_3) luată ca model de material stoichiometric. Rezultatele studiului sunt în proces de examinare și analiză.

5. A fost elaborată tehnologia de fabricare a nanocompozitelor Ag: $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$ pe substraturi din Pyrex și Si/SiO₂. În condiții de laborator această tehnologie constă în pregătirea prealabilă a substraturilor: sticlele din Pyrex spălate în soluție de KOH iar plachetele de Si acoperite cu SiO₂, tăiate de dimensiunile respective și spălate în C₂H₅OH, în ambele cazuri spălate la final în apă distilată; creșterea succesivă pe aceste substraturi a filmelor $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$ și straturilor metalice semitransparente din argint prin evaporare termică în vid 10⁻⁴ Pa, conform tehnologiei conform tehnologiei menționate mai sus. Controlul grosimii filmelor în procesul de depunere atât în cazul straturilor de calcogenid, cât și în cazul straturilor de Ag se realizează prin calibrarea cantității de material respectiv evaporat. Obținerea în sine a nanocompozitelor Ag: $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$ se realizează prin dizolvarea foto-indusă a argintului în stratul de calcogenid, utilizând iradierea dirijată a structurii funcționale cu lumina integrală din domeniul UV-VIS.

6. Diseminarea rezultatelor obținute în formă de publicații

1. Articole în reviste științifice

1.1. în reviste din bazele de date Web of Science și SCOPUS

1. D. Tsiulyanu, S.A. Kozyukhin, M. Ciobanu, Middle range order and elastic properties of non-stoichiometric chalcogenide glasses in the AsS₃ - GeS₄ system, Journal of Non-Crystalline Solids 575 (2022) 121207. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121207> (**Impact factor 3.531**).
(Impact factor 3.531) .
2. Dumitru Tsiulyanu, Conductometric NO₂ gas sensor based on nanolayered amorphous tellurium for room temperature operation, Sensors and Actuators: B. 352 (2022) 131034. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.131034>
(Impact factor 7,335) .

1.2. în reviste din Registrul National al revistelor de profil, cu indicarea categoriei

1. Dumitru Tsiulyanu, Olga Mocreac, Andrei Afanasiev, Eduard Monaico, Gas sensitive films based on Te-SnO₂ nanocomposite on flexible substrate, Journal of Engineering Science 29,(no. 3) (2022) 45 – 58. (Categoria B+)
[https://doi.org/10.52326/jes.utm.2022.29\(3\).04](https://doi.org/10.52326/jes.utm.2022.29(3).04).

2. Articole în materiale ale conferințelor științifice

2.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare) incluse în bazele de date Web of Science și SCOPUS

1. Dumitru Tsiulyanu, Marina Ciobanu, and Andrei Afanasiev, Physical–Chemical Properties of Sulfur Enriched As–S–Ge Glasses Related to Middle-Range Order Structure, Proceedings of the Sixth International Symposium on Dielectric Materials and Applications (ISyDMA'6), Springer Nature Switzerland AG, 2022, Chapter 1, pp. 3-18.
https://doi.org/10.1007/978-3-031-11397-0_1.

2.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova) incluse în bazele de date Web of Science și SCOPUS

1. Tsiulyanu D., Mocreac O., Braniste T. (2022) Involvement of Contact and Surface Phenomena in Nanolayered Amorphous Te Films for Toxic Gas Detection at Room Temperature. In: Tiginyanu I., Sontea V., Railean S. (eds) 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. ICNBME 2021. IFMBE Proceedings, vol 87. Springer, Cham.pp. 560-567.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-92328-0_72

3. Teze în culegeri științifice

3.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)

1. M. Ciobanu, A.C. Galca, A. Velea, D. Tsiulyanu, The features of X-ray diffraction in non-stoichiometric AsS₃-GeS₄ glassy thin films, *Abstracts book of the 7-th International Symposium on Dielectric Materials and Applications ISyDMA'7, 06-08 December 2022, Poznan, Poland.*
<https://www.isydma7.com/>

7. Impactul științific, social și/sau economic al rezultatelor științifice obținute în cadrul proiectului

Impactul științific de bază al rezultatelor obținute în cadrul proiectului la etapa de cercetare pe anul 2022 constă în creșterea din stare gazoasă și identificarea particularităților structurale ale filmelor subțiri de calcogenuri nestoichiometrice cu o posibilă ordine intermediară autoorganizată, pentru aplicare în bioinginerie și optică.

8. Infrastructura de cercetare utilizată în cadrul proiectului

	Denumire resurse tehnice și infrastructuri disponibile	Cantitatea	Descriere succintă (starea, anul producerii, după caz etc.)
1	Calculatoare, buc	5	Suficientă, 2005-2017
2	Acces la rețele digitale (rețea locală, Internet)	3	Continuu
3	Instalații de vidare VUP-4; VUP-5	3	Suficientă , 1995
4	Instalații de creare și dirijare a compoziției chimice a mediului ambiant	1	Bună, 2008
5	Instalație holografică UNG-3	1	Suficientă , 1992
6	Spectrofotometre automatizate	2	Suficientă , 1994
7	Instalație de determinare a proprietăților elastice a corpului solid	1	Suficientă , 1995
8	Sisteme de creare a instrumentelor virtuale LABVIEW , dispozitive de achiziție, stocare și prelucrare a datelor experimentale în acest sistem.	2	Bună, 2007
9	Oscilografe digitale cu memorie	2	Bună, 2006
10	Amplificatoare electrometrice	2	Suficientă , 1995
13	Generatoare de impulsuri pe microprocesor programabil	2	Generarea impulsurilor cu parametri dirijați, 2007
14	Spectrofotometru SPECORD 75 IR	1	Suficientă , 1998

15	Microscopae optice	2	Suficientă , 1993,1995
16	Aparate electrice de masurare și surse de alimentare	10	Suficientă , 1993-2000
17	Microinterferometrul lui Michelson	1	Suficientă , 2004

9. Colaborare la nivel național în cadrul implementării proiectului

Colaborare permanentă cu Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor (CNSTM) al UTM și Institutul de Fizică aplicată al MEC RM.

10. Colaborare la nivel internațional în cadrul implementării proiectului.

Colaborare permanentă cu:

1. Institutul de Fizică a Materialelor, Bucuresti/Magurele, România
2. Institute for Solid State Physics and Optics of Wigner Research Centre for Physics, Konkoly-Thege Miklós str. 29-33, 1121 Budapest, Hungary.
3. Kurnakov Insitute of General and Inorganic Chemistry, RAS,Leninsky Pr., 31119991, Moscow, RUSSIA.
4. Littoral-Côte d’Opale University, 50 rue F. Buisson, 62100 Calais, France

11. Dificultățile în realizarea proiectului

Financiare, organizatorice, legate de resursele umane etc.

12. Diseminarea rezultatelor obținute în proiect în formă de prezentări la foruri științifice (comunicări, postere – pentru cazurile când nu au fost publicate în materialele conferințelor, reflectate în p. 6)

Lista forurilor la care au fost prezentate rezultatele obținute în cadrul proiectului de stat (Opțional) se va prezenta separat (conform modelului) pentru:

➤ Manifestări științifice internaționale (în străinătate)

1. Dumitru Tsiulyanu, Prof. univ., Dr. Hab., *The 4th International Conference on Graphene and Novel Nanomaterials (GNN2022)*, September, 16 -19, 2022, Shenzhen, China , "Middle range order and elastic properties of non-stoichiometric chalcogenide glasses in the AsS₃ - GeS₄ system" (Oral).

<http://www.gnnconf.org/>

2. Marina Ciobanu, Conf. Univ., Dr., *The 7-th International Symposium on Dielectric Materials and Applications (ISyDMA'7)*, 06-08 December 2022, Poznan, Poland, "The features of X-ray diffraction in non-stoichiometric AsS₃-GeS₄ glassy thin films" (Poster). <https://www.isydma7.com/>

13. Aprecierea și recunoașterea rezultatelor obținute **în proiect** (premiu, medalii, titluri, alte aprecieri).

14. Promovarea rezultatelor cercetărilor obținute **în proiect** în mass-media

- Emisiuni radio/TV de popularizare a științei
- Articole de popularizare a științei

15. Teze de doctorat / postdoctorat susținute și confirmate în anul 2022 de membrii echipei proiectului

16. Materializarea rezultatelor obținute **în proiect**

Forme de materializare a rezultatelor cercetării în cadrul proiectului pot fi produse, utilaje și servicii noi, documente ale autorităților publice aprobate etc.

17. Informație suplimentară referitor la activitățile membrilor echipei în anul 2022

- Membru/președinte al comitetului organizatoric/științific, al comisiilor, consiliilor științifice de susținere a tezelor

1. Dumitru Țiuleanu / Consiliul de susținere a Tezei de doctor în științe inginerești dl. Ababii Nicolae / 01.07.2022/ Președinte.

- Redactor / membru al colegiilor de redacție al revistelor naționale / internaționale

nr	Numele, prenumele	Revista	Calitatea (membru, redactor, referent)
1	Țiuleanu (Tsiulyanu) Dumitru	<ol style="list-style-type: none"> 1. Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials (Romania). 2. Moldavian Journal of Physical Sciences (Moldova) 3. Sensors and Actuators, B. EISEVIER (UK) 4. Materials 	<p><i>Membru al colegiilor de redacție</i></p> <p>Recenzent oficial</p>

18. Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect

În cadrul implementării etapei a treia a proiectului PS 20.80009.5007.21 „Calcogenuri sticloase cu rețele spațiale autoorganizate pentru bioinginerie” a fost identificat procesul tehnologic de fabricare din stare gazoasă a filmelor subțiri de calcogenuri sticloase al sistemului As-S-Ge. Pe substraturi de Si, Pyrex și cuarț (SiO_2), au fost crescute filme subțiri atât stoichiometrice (model) As_2S_3 ori GeS_2 cât și ne stoichiometrice, din secțiunea pseudobinară $\text{GeS}_4 - \text{AsS}_3$. A fost realizat studiul morfologiei (SEM) și compoziției elementare (EDX) a lor, prin care s-a stabilit că toate filmele, independent de compoziție și natura substratului se află în stare vitroasă, cu o oarecare variație a compoziției chimice elementare față de materialul în vrac (sursă), care preponderent este cauzată de pierderea unor cantități de sulf în procesul evaporării. Stabilitatea filmelor crescute a fost cercetată prin tratarea lor termică în vid timp de 24 h, la temperaturi apropiate punctelor de înmuiere a sticlelor calcogenice respective. S-a stabilit că tratamentul termic practic nu influențează compoziția elementară a filmelor crescute pe substraturi din Si, iar cele crescute pe cuarț sunt mai puțin stabile referitor la concentrația de As și S. Studiul difracției razelor ”X” în filmele subțiri ale calcogenurilor sticloase $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$, precum și sticlei model As_2S_3 , crescute pe substraturi de Si mono-cristalin a fost realizat pentru intervalul unghiular $2\theta = 15 \div 70$ grad. Analiza tabloului de difracție a demonstrat că în filme subțiri, spre deosebire de materialele în vrac (surse), primul maxim îngust de difracție (PMÎD) al razelor ”X”, devine cel mai intens, fapt ce indică la trecerea structurii sticlei de la cea atomară la moleculară. Analiza complexă a PMÎD pentru filme a permis determinarea parametrilor ordinii la distanță medie (ODM), cum ar fi dimensiunile domeniilor structurale ODM și periodicitatea lor, dependent de compoziția chimică a materialului. S-a stabilit că în filmele subțiri crescute din faza de vapori, dimensiunile domeniilor ODM devin mai mici iar perioada lor structurală crește comparativ cu aceași parametri ai materialului în vrac. Dependența compozițională a parametrilor ODM la tranziția vrac-film subțire, în ansamblu se păstrează. La înlocuirea atomilor de As cu cei de Ge, atât dimensiunea domeniilor corelate ODM cât și perioada lor structurală variază nemonoton, formându-se minime situate în același punct compozițional, poziția cărora în filme diferă de cea pentru mostre în vrac. În filme subțiri, minimele parametrilor ODM sunt situate în jurul compoziției $(\text{GeS}_4)_{0,5}(\text{AsS}_3)_{0,5}$, ce conține 11,1 % at. Ge, iar pentru probele în vrac aceste minime se deplasează spre compoziția $(\text{GeS}_4)_{0,33}(\text{AsS}_3)_{0,67}$, ce conține 7,7 % at. Ge. Locația în același punct compozițional al minimelor dimensiunilor domeniilor ODM și a perioadei lor structurale aparent demonstrează existența unei corelații între parametri MRO, precum și a unor puncte compoziționale „neobișnuite”, care la scară moleculară ar putea avea o structură auto-organizată. Ultima consecință rămâne a fi dezvăluită prin analiza minuțioasă a spectrelor Raman, care au fost măsurate pe decursul etapei curente, atât pentru filme cât și pentru mostre în vrac. Concomitent, conform obiectivelor de cercetare la etapa dată, a fost elaborată tehnologia de fabricare, precum și real obținute mostre experimentale de nano-compozite Ag: $(\text{GeS}_4)_x-(\text{AsS}_3)_{1-x}$ pe substraturi din Pyrex și Si/SiO₂, care urmează a fi studiate și utilizate în cadrul următoarei etape de cercetare stipulată în proiect.

In the framework of implementation of the third stage of the project PS 20.80009.5007.21 "Glass chalcogenes with self-organized spatial networks for bioengineering", has been identified the technological process of manufacturing glassy thin films of As-S-Ge system onto the Si, Pyrex and quartz (SiO_2) substrates. Thin films of both stoichiometric (model) As_2S_3 or GeS_2 and non-stoichiometric from the pseudo-binary tie-line $\text{GeS}_4 - \text{AsS}_3$ have been grown from gaseous state. The study of their morphology (SEM) and elemental composition (EDX) was carried out, through which it was established that all the films, independent of the composition and the nature of the substrate were in the glassy state, although there were some variation of the elemental composition in comparison with the bulk material (source), which is mainly caused by the loss of some amounts of sulfur in the evaporation process. The stability of the grown films was investigated by their thermal treatment in vacuum for 24 h, at temperatures close to the softening points of the respective chalcogenide glasses. It was established that the thermal treatment practically does not influence the elemental composition of the films grown on Si substrates, and those grown on quartz are less stable regarding the concentration of As and S. The study of "X" ray diffraction in thin films of glassy chalcogenides $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$, as well as As_2S_3 model glass, grown on mono-crystalline Si substrates was performed for the angular range $2\theta = 15 \div 70$ grad. Analysis of the XRD patterns showed that in thin films, unlike bulk materials (sources), the first sharp diffraction peak (FSDP) of XRD halo becomes the most intensive, which indicates the transition of the glass structure from atomic to molecular one. The complex analysis of FSDP for the films allowed the determination of medium-range order (MRO) parameters, such as the sizes of the MRO structural domains and their periodicity, dependent on the chemical composition of the material. It was established that in thin films grown from the vapor phase, the sizes of the MRO domains become smaller and their structural periodicity bigger compared to the same parameters of the bulk material. The compositional dependence of MRO parameters at the bulk specimen - thin film transition is generally preserved. When replacing As atoms with Ge ones, both the size of the MRO correlated domains and their structural period vary non-monotonically, forming minima located at the same compositional point, the position of which in the films differs from that of the bulk samples. In thin films, the minima of the MRO parameters are located around the composition $(\text{GeS}_4)_{0.5}(\text{AsS}_3)_{0.5}$, which contains 11.1 at.% Ge and for the bulk samples these minima move towards the composition $(\text{GeS}_4)_{0.33}(\text{AsS}_3)_{0.67}$, which contains 7.7 at.% Ge. The location of minima of dimensions of the MRO domains and their structural period at the same compositional point apparently demonstrates the existence of both a correlation between the MRO parameters, as well as of some "unusual" compositional points, which on molecular level could have the self-organized structure. The last consequence remains to be revealed by careful analysis of the Raman spectra, which were measured during the current phase of the research, for both films and bulk samples. Simultaneously, according to the research objectives at the present stage, the manufacturing technology was developed, as well as experimental samples of Ag nanocomposites: $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$ on Pyrex and Si/ SiO_2 substrates were actually obtained that have to be studied and used in the next stage of research stipulated in the project.

Conducătorul de proiect  Fuleanu Dumitru

Data: 17 noiembrie 2022



Componența echipei proiectului

Cifrul proiectului 20.80009.5007.21

Echipa proiectului conform contractului de finanțare (la semnarea contractului)						
Nr	Nume, prenume (conform contractului de finanțare)	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă conform contractului	Data angajării	Data eliberării
1.	Țiuleanu Dumitru	1947	dr.hab.	0,50	03.01.2022	
2.	Ciobanu Marina	1980	dr.	0,50	03.01.2022	
3.	Mocreac Olga	1977	f-grad	0,50	03.01.2022	
4.	Gutium Serghei	1958	f-grad	0,25	03.01.2022	
5.	Afanasiev Andrei	1997	f-grad	0,50	03.01.2022	

Pondereea tinerilor (%) din numărul total al executorilor conform contractului de finanțare	20,0
---	------

Modificări în componența echipei pe parcursul anului 2022					
Nr	Nume, prenume	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă conform contractului	Data angajării
1.					

Pondereea tinerilor (%) din numărul total al executorilor la data raportării	20,0
--	------

Rector U.T.M.

V. Bostan
(semnătura)

dr. hab. Viorel BOSTAN

(numele, prenumele)

Contabil (economist)

V. Ioavu
(semnătura)

Victoria IOVU

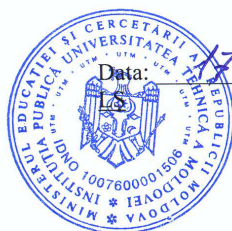
(numele, prenumele)

Conducătorul de proiect

D. Țiuleanu
(semnătura)

Dr. hab. Dumitru ȚIULEANU

(numele, prenumele)



Data:

17.11.2022