

Rezumat

Proiectul 20.80009.5007.21. Calcogenuri sticloase cu rețele spațiale autoorganizate pentru bioinginerie

Conducător de proiect: m.c. Țiuleanu Dumitru

În cadrul implementării etapei a doua a proiectului PS 20.80009.5007.21 „Calcogenuri sticloase cu rețele spațiale autoorganizate pentru bioinginerie” experimental au fost determinate densitățile sticlelor calcogenice pseudobinare $\text{GeS}_4 - \text{AsS}_3$ și celor binare model GeS_2 , As_2S_3 , calculate volumele lor molare, precum și stabilite legăturile dependenței acestor mărimi fizico – chimice de compoziție și numărul mediu de coordinație al atomilor. S-a stabilit că substituția atomilor de As cu cei de Ge la început aduce la o creștere slabă a densității materialului urmată de o scădere liniară pronunțată. Concomitent, experimental a fost realizat studiul propagării undelor ultrasonore longitudinale și determinată viteza de propagare a acestor unde dependent de compoziția chimică a calcogenurii sticloase. S-a stabilit că cea mai mică viteză a sunetului o posedă sticlele calcogenice binare atât stoichiometrice (As_2S_3) cât și ne stoichiometrice (AsS_3), care nu conțin Ge. Adăugarea de Ge, chiar și în cantități mici duce la o creștere bruscă a vitezei ultrasunetului, care se saturează la concentrația de aproximativ 15 % at de Ge. În baza datelor experimentale, obținute pentru densitatea materialelor sticloase și viteza de propagare a ultrasunetului în ele, a fost calculat modulul elastic longitudinal dependent de compoziția chimică. S-a stabilit ca modulul lui Young este puternic influențat de compoziția materialului, în așa mod că se evidențiază două maxime: cu o intensitate mare, la 7,7 at. % Ge și una puțin mai scăzută, la 14,3 at.% Ge. Analiza complexă a acestor rezultate a fost realizată prin studiul difracției razelor X în acest material pentru intervalul unghiular $2\theta = 15 \div 70$ grad. A fost 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, corelată cu modificarea modulului elastic longitudinal. Dimensiunile domeniilor de ordin mediu și perioada lor structurală devin minime în compoziția $(\text{GeS}_4)_{0,33} (\text{AsS}_3)_{0,67}$ care cuprinde 7,7 at.% Ge, iar modulul lui Young al acestui material este maximal în sistemul pseudo-binar $\text{GeS}_4 - \text{AsS}_3$. O astfel de corelație oferă dovezi pentru un rol important al ordonării la distanțe medii asupra proprietăților fizice ale sticlelor calcogenice și poate fi utilizată pentru elaborarea materialelor ușoare și durabile cu caracteristici performante de propagare a undelor ultrasonore. Un alt aspect cu potențial științific și aplicativ a fost identificat prin studiul absorbției optice

fundamentale, dependent de compoziția substanței sticloase din sistemul pseudo-binar $\text{AsS}_3 - \text{GeS}_4$. În baza acestui studiu s-a constatat o corelație inversă și pronunțată între lățimea benzii interzise optice și modulul lui Young, dependent de compoziția materialului sticlos. Luate în ansamblu, investigațiile experimentale și calculele aferente realizate la aceasta etapă de cercetare au adus la stabilirea legităților variației proprietăților elastice și optice în sticlele calcogenice din sistemul $\text{GeS}_4 - \text{AsS}_3$ dependent de transformările structurale profunde ce au loc atât la scară moleculară cât la cea atomică cauzate de variația compoziției chimice, precum și la identificarea unor compoziții „neobișnuite” cu valori mari ale densității și modul elastic ce ar putea fi determinate de formarea ”fazelor intermediare” cu rețea spațială autoorganizată.

Summary

In the framework of implementation of the second stage of the project PS 20.80009.5007.21 "Glass chalcogenes with self-organized spatial networks for bioengineering", experimentally have been determined the densities of pseudo-binary chalcogenic glasses $\text{GeS}_4 - \text{AsS}_3$, as well as of binary model glasses $\text{GeS}_2, \text{As}_2\text{S}_3$, calculated their molar volumes followed establishing the dependence of these physical-chemical quantities on the both composition and mean coordination number of atoms. It has been pointed out that the substitution of As atoms by those of Ge, at the beginning leads to a slight increase in the density of the material followed by a pronounced linear decrease. Concomitant, the experimental study of the propagation of longitudinal ultrasonic waves was performed and the speed of propagation of these waves was determined dependent on the chalcogenide glass chemical composition. It has been established that the both stoichiometric (As_2S_3) and non-stoichiometric (AsS_3) binary chalcogenide glasses exhibit the lowest velocity of ultrasound propagation. The addition of Ge, even in small amounts, leads to a sharp increase of ultrasound speed, which saturates at a concentration of about 15% at Ge. Based on the experimental data, obtained for the density of glass materials and the velocity of ultrasound propagation in them, the longitudinal elastic modulus has been calculated dependent on the chemical composition. It was established that Young's modulus is strongly influenced by the composition of the material, so that two maxima were highlighted: with a high intensity, at 7.7 at. % Ge and a slightly lower one, at 14.3 at.% Ge. The complex analysis of these results was performed by studying the X-ray diffraction in these materials for

an angular range $2\theta = 15 \div 70$ grad. The substitution of tri fold coordinated As atoms by fourfold coordinated Ge ones in non-stoichiometric $\text{AsS}_3 - \text{GeS}_4$ glasses leads to a non-monotonic modification of medium range ordering structure, correlated with longitudinal elastic modulus change. The inner middle order domain sizes and their structural period become minimal in the composition $(\text{GeS}_4)_{0,33} (\text{AsS}_3)_{0,67}$ that comprises 7.7 at.% Ge. Alongside, the Young's modulus of this glass appears to be maximal among investigated glasses of the pseudo-binary system $\text{AsS}_3 - \text{GeS}_4$. Such correlation provides evidence for an important role of medium range ordering on physical properties of chalcogenide glasses and can be used to reveal durable materials with enhanced ultrasound propagation characteristics. Another aspect with scientific and applicative potential was identified by the study of fundamental optical absorption, depending on the material composition. This study has shown a pronounced correlation between compositional dependences of the both optical forbidden gap and Young's modulus of the glassy material. Taken together, the experimental studies and related calculations performed at this stage of research have led to the establishment of the features of the elastic and optical properties of $\text{GeS}_4 - \text{AsS}_3$ glasses caused by deep structural transformations that occur at both molecular and atomic scale at chemical composition change, as well as to the identification of "unusual" compositions with high values of density and elastic modulus that could be assigned by the formation of self-organized "intermediate phases".