

RECEȚIONAT

Agenția Națională pentru
Cercetare și Dezvoltare _____
_____ 2021

AVIZAT

Secția AȘM _____
_____ 2021

RAPORT ȘTIINȚIFIC ANUAL

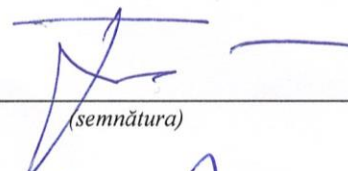
privind implementarea proiectului din cadrul Programului de Stat (2020-2023)

„Calcogenuri sticloase cu rețele spațiale autoorganizate pentru bioinginerie”

20.80009.5007.21

Prioritatea Strategică **V., Competitivitate economică și tehnologii inovative”**

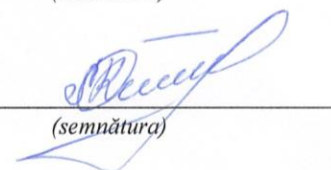
Conducătorul proiectului **Dr. hab. Dumitru ȚIULEANU**
(numele, prenumele)


(semnătura)

Rector U.T.M. **dr. hab. Viorel BOSTAN**
(numele, prenumele)


(semnătura)

Consiliul științific UTM **dr. hab. Vasile TRONCIU**
(numele, prenumele)


(semnătura)



Chișinău 2021

1. Scopul etapei anuale conform proiectului depus la concurs

Studiul proprietăților mecanice, fizico-chimice și optice ale calcogenurilor sticloase sintetizate din sistemul ternar As-S-Ge pentru identificarea compozițiilor cu rețele spațiale auto - organizate.

2. Obiectivele etapei anuale

1. Pregătirea substanțelor, reactivelor și accesoriilor pentru determinarea experimentală, prin metoda lui Archimede, a densității sticlelor calcogenice sintetizate.
2. Determinarea experimentală a densității calcogenurilor sintetizate, calculul volumului molar și dependenții sale de compoziția (numărul mediu de coordinație) a materialului sticlos.
3. Ajustarea instalației experimentale destinată excitării undelor ultrasonore cu frecvența de 15 MHz, propagării și recepționării lor în corpul solid, pentru mostrele de sticle calcogenice de dimensiuni mici.
4. Studiul vitezei de propagare a ultrasunetului în sticle calcogenice $(\text{GeS}_4)_x - (\text{AsS}_3)_{1-x}$, GeS_2 și As_2S_3 , determinarea modulului longitudinal de elasticitate și dependenței lui de compoziția chimică a materialului.
5. Studiul transmisiei optice în domeniul absorbției fundamentale și determinarea dependenței constantelor optice de numărul mediu de coordinație al atomilor substanței.
6. Studiul spectrelor de transmisie în regiunea infraroșie îndepărtată ($400 - 60\text{cm}^{-1}$), analiza lor relativ cu concentrația unităților structurale ce formează rețeaua spațială.
7. Identificarea compozițiilor chimice ale calcogenurilor cu rețea spațială autoorganizată.

3. Acțiunile planificate pentru realizarea scopului și obiectivelor etapei anuale

1. Determinarea densității și volumului molar ale sticlelor calcogenice sintetizate binare GeS_2 , As_2S_3 și pseudobinare $\text{GeS}_4 - \text{AsS}_3$.
2. Stabilirea legăturilor dependențelor densității și volumului molar al substanțelor sticloase menționate de numărul mediu de coordinație a atomilor.
3. Studiul propagării undelor ultrasonore longitudinale și determina vitezei de propagare a acestor unde dependent de compoziția chimică a calcogenurii sticloase.
4. Determinarea modulului de elasticitate longitudinal și elucidarea dependenței sale de numărul mediu de coordinație al atomilor.
5. Studiul și analiza transmisiei optice în domeniul muchiei fundamentale de absorbție. Estimarea lățimii benzii interzise dependent de compoziția materialului și coordinația medie a atomilor.
6. Identificarea compozițiilor de calcogenuri sticloase cu rețea spațială auto-organizată, precum și aglomeratul de unități structurale (blocuri) ce creează aceste rețele.

4. Acțiunile realizate pentru atingerea scopului și obiectivelor etapei anuale

La etapa actuală de cercetare (anul 2021), au fost realizate următoarele acțiuni pentru atingerea scopului și obiectivelor propuse pentru această etapă:

1. Au fost determinate densitățile și volumele molare ale sticlelor calcogenice pseudobinare $\text{GeS}_4 - \text{AsS}_3$, precum și a sticlelor calcogenice binare model GeS_2 , As_2S_3 și stabilite legăturile dependenței acestor mărimi fizico – chimice de compoziția și numărul mediu de coordinație al atomilor materialului sticlos.
2. A fost realizată ajustarea instalațiilor experimentale pentru determinarea densității solizilor sticloși, excitării în aceste materiale a undelor ultrasonore cu frecvența de 15 MHz, propagării și recepționării lor.
3. A fost realizat studiul propagării undelor ultrasonore longitudinale, determinată viteza de propagare a acestor unde și dependența sa de compoziția chimică a calcogenurii sticloase.
4. A fost determinat modulul de elasticitate longitudinal și dependența sa de compoziția chimică a calcogenurii și numărul mediu de coordinație al atomilor.

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

6. Analiza rezultatelor experimentale a fost realizată ținând cont de structura compozițională și de fază identificată din studiul difracției razelor X.

7. A fost realizat studiul transmisiei și reflexiei optice în domeniul absorbției fundamentale și determinata dependenței constantelor optice de compoziția și numărul mediu de coordinație al atomilor substanței sticloase.

8. A fost realizată diseminarea rezultatelor obținute prin participarea la întruniri (conferințe, simpozioane etc.) 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. Au fost verificate compozițiile elementare ale materialelor calcogenice sticloase din sistemul ternar de-a lungul liniei compoziționale $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$, sintetizate anterior prin metoda topirii în vid. Compoziția probelor sintetizate a fost confirmată (în incertitudinea experimentală în 1 - 2 at.%) utilizând spectroscopul cu raze X cu dispersie de energie (INCA Energy 200 EDX, OXFORD Instruments) cuplată cu microscopul electronic cu baleiaj (VEGA TESCAN TS 5130 MM (TESCAN), Republica Cehă). Rezultatele obținute sunt date în Tabelul 1 între paranteze pentru fiecare compoziție. Se vede că aceste date sunt bine corelate cu cele calculate preliminar pentru sintetizarea sticlei.

Tabelul 1. Compoziția chimică (între paranteze EDX), densitatea, modulul lui Young și parametrii ordinii intermediare (OI) în sticlele calcogenice $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$.

Nr.	Compoziția [x]	As, % at.	S, % at.	Ge, % at.	d , [Å]	D, [nm]	ρ , kg/m ³	v_t , m/s	C_L , kbar
1	0	25 (24.33)	75 (75.67)	0 (0)	4,67	2,015	2678	2360	149,159
2	0.17	20 (19.86)	76 (76.41)	4 (3.73)	4,64	1,868	2687	2430	158,665
3	0.33	15,3 (16.39)	77 (76.46)	7,7 (7.15)	4,34	1,193	2618	2470	159,722
4	0.5	11,1 (11.64)	77.8 (77.41)	11 (10.94)	4,38	1,248	2574	2465	155,768
5	0.67	7,1 (7.60)	78.6 (78.45)	14,3 (13.94)	4,60	1,363	2545	2480	156,528

6	0.83	3,5 (4,12)	79.3 (79.63)	17,2 (16.25)	5,30	1,913	2486	2480	152,899
7	1.00	0 (0)	80 (78.2)	20 (21,8)	5,37	1,895	2455	2480	150,992
8	As ₂ S ₃	40 (40.32)	60 (59.68)	0 (0)	4,47	1,261	3160	2360	175,999

2. Densitatea (ρ) sticlelor calcogenice studiate, precum și dependența sa de compoziția chimică a substanței în cauză a fost determinată cu precizia de $\pm 0.2\%$ prin metoda cântăririi hidrostactice în toluen. Valorile măsurate ale densității materialului sticlos sunt enumerate în Tabelul 1, iar dependența sa compozițională este prezentată în Fig. 1. Se poate observa că înlocuirea atomilor de As cu cei de Ge la început aduce la creșterea densității materialului, care după atingerea unui maxim slab în jurul valorii $x = 0.17$ (mai asemănător cu un umăr) scade aproape liniar. În plus, trebuie menționat că densitatea As₂S₃, care este un compus sticlos stoichiometric, este de 3160 kg/m³, adică mult mai mare decât densitatea oricărei compoziții nestoichiometrice a sistemului AsS₃ - GeS₄ în cauză.

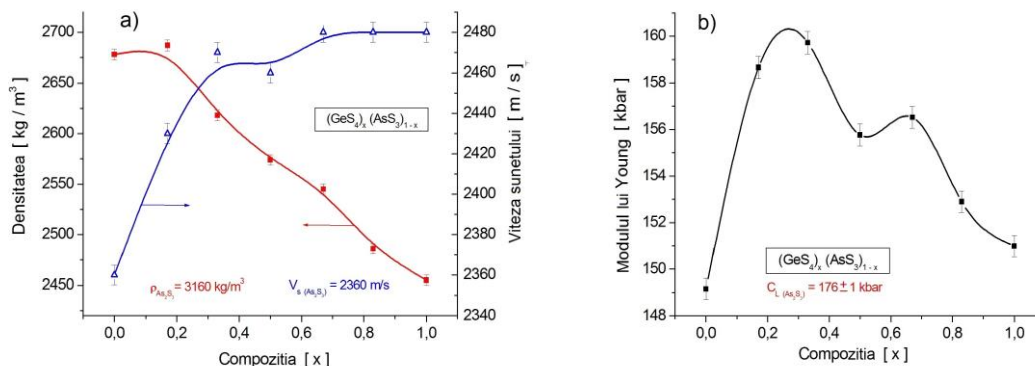


Fig. 1. Dependența densității și vitezei de propagare a undelor ultrasonore longitudinale de compoziția sticlei calcogenice

În Fig. 1 este reprezentată, de asemenea, dependența vitezei undelor ultrasonore longitudinale (15 MHz) de compoziția sticlei. Viteza undelor longitudinale a fost măsurată într-un mod de transmisie. Proba a fost lipită de un traductor piezoceramic cu o frecvență de rezonanță de 15 MHz. Au fost aplicate pulsuri acustice cu o durată de 15 ns, iar ecoul de pe fața opusă a probei a fost detectat de același traductor. Frecvența pulsurilor electrice a fost de 1 kHz. Timpul total de propagare a undei și ecoul acesteia, precum și vitezele acestora au fost clar definite folosind un osciloscop HP 54602B. S-a stabilit că cea mai mică viteză a sunetului $v_\ell = 2360 \text{ m/s}$ (Tabelul 1) o posedă sticlele calcogenice binare atât stoichiometrice (As₂S₃) cât și ne stoichiometrice (AsS₃), care nu conțin Ge. Adăugarea de Ge chiar și în cantități mici duce la o creștere bruscă a vitezei sunetului, care se saturează la aproximativ 15 at.% Ge, adică la compoziția (GeS₄)_{0,67}(AsS₃)_{0,33}. Pe lângă aceasta, s-a distins clar un maxim slab al vitezei sunetului în jurul compoziției (GeS₄)_{0,33}(AsS₃)_{0,67}, care conține 7,7 at.% Ge. Datele experimentale obținute pentru viteza de propagare a undei longitudinale v_ℓ și cele

obținute pentru densitatea materialelor sticloase în cauză ρ au fost utilizate pentru calculul modului de elasticitate longitudinal $C_L = \rho v_l^2$ și elucidarea dependenței sale de compoziția calcogenurii sticloase. Rezultatele calculului sunt enumerate în Tabelul 1, dar dependența grafică a modului lui Young de compoziția materialului este reprezentată în Fig. 1(b). Se poate observa că modulul elastic longitudinal este puternic dependent de compoziție, în care se evidențiază două maxime: cel mai mare la 7,7 at. % Ge (compoziția $(\text{GeS}_4)_{0,33} (\text{AsS}_3)_{0,67}$) și unul mai scăzut la 14,3 at.% Ge (compoziția $(\text{GeS}_4)_{0,67} (\text{AsS}_3)_{0,33}$).

3. A fost efectuat studiul difracției razelor X în calcogenurile sticloase $(\text{GeS}_4)_x - (\text{AsS}_3)_{1-x}$, precum și al sticlei binare model As_2S_3 folosind difractometrul Bruker D8 Advance (Bruker, Germania) cu radiație, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ (geometrie de reflexie). 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. Determinarea parametrilor PMÎD, adică poziția lui unghiulară și lățimea completă la jumătatea maximumului a permis estimarea perioadei structurale dintre domeniile de ordine intermediară (d), precum și dimensiunile acestor domenii (D). Calculele au fost realizate utilizând respectiv ecuația lui Bragg $d = \lambda / 2 \sin \theta$ și Scherrer $D = (K \lambda / \beta_{\text{FSDP}} \cos \theta_{\text{FSDP}}) \cdot 360 / 2\pi$. Valorile calculate sunt date în Tabelul 1, dar dependența lor compozițională este prezentată în Fig.2 (a). Se vede că la substituirea atomilor de As cu cei de Ge se modifică ne monotonic atât dimensiunile domeniilor (D) cât și distanțele dintre ele (d). Mai mult, din Fig. 2 se poate observa o corelație între dependențele compoziționale ale acestor parametri structurali de ordin mediu, care prezintă minime clare și profunde în jurul compoziției ce conține 7,7 at.% Ge, adică $(\text{GeS}_4)_{0,33} (\text{AsS}_3)_{0,67}$.

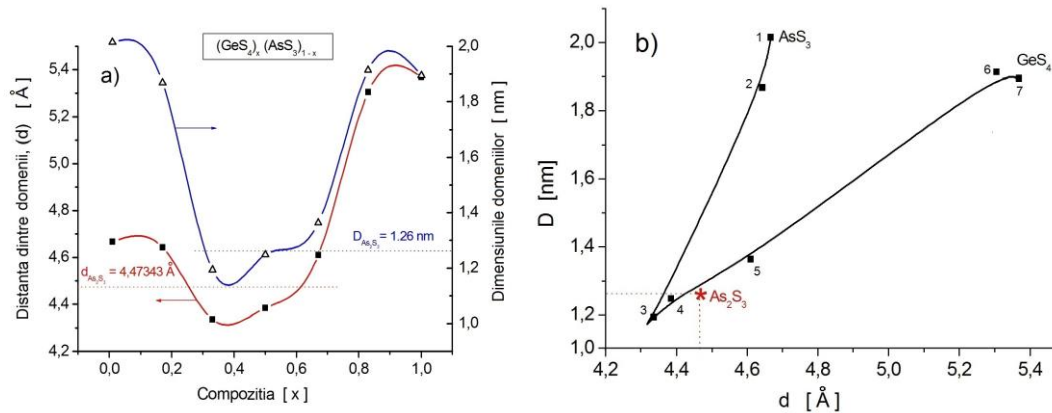


Fig. 2. Distanța între domenii și dimensiunea medie a domeniilor corelate față de compoziția sticlei (a) și dependența dimensiunilor domeniilor de distanța dintre ele (b).

Pentru a urmări această corelație, am luat în considerare dependența dimensiunii domeniilor față de distanțele dintre domenii (Fig.2 b). Din această reprezentare s-a relevat faptul că dimensiunile domeniilor variază puternic nemonoton cu schimbarea distanței dintre domenii: Pornind de la punctul „3” (compoziția $(\text{GeS}_4)_{0,33} (\text{AsS}_3)_{0,67}$), adăugarea fie a As (până la AsS_3) fie a Ge (până la GeS_4) duce la creșterea aproape liniară (cu pante

diferite) a dimensiunii domeniilor cu creșterea distanței dintre ele. Astfel, sticlele calcogenice, care conțin aproximativ 8 at.% Ge au cea mai „întesată” structură de ordin mijlociu. Pentru a completa această ipoteză, a fost calculată concentrația domeniilor structurale definită ca $C_d = 1/(D+d)^3$, adică numărul de domenii într-o unitate de volum (μm^{-3}) și stabilită dependența sa de compoziția materialului. Sa constatat că valoarea maximă a concentrației domeniilor îi corespunde anume calcogenurii sticloase $(\text{GeS}_4)_{0,33}(\text{AsS}_3)_{0,67}$, adică într-adevăr această compoziție posedă cea mai „bătătorită” structură de ordin mediu. Deoarece anume pentru această compoziție a fost identificată valoarea maximală a modulului de elasticitate se impune o corelație dintre aceste marimi fizice. Analiza a demonstrat că independent de compoziția sticlei și stoichiometrie, modulul elastic longitudinal crește liniar odată cu concentrarea domeniilor de ordin mediu (Fig.3). O singură excepție prezintă compoziția „neobișnuită” $(\text{GeS}_4)_{0,17}(\text{AsS}_3)_{0,67}$ care conține 4.0 % at Ge. Modulul Young al acestei sticle este unul dintre cele mai mari dintre calcogenurile sistemului $\text{AsS}_3 - \text{GeS}_4$. Pe de altă parte PMÎD și parametrii de ordin mediu aferenți acestei compoziții nu sunt remarcabili deoarece, atât dimensiunile domeniilor cât și distanțele dintre ele se reduc ușor la introducerea atomilor de Ge (Tabelul 1). Aceasta ne face să presupunem că transformările structurale profunde din această compoziție au loc la scară atomică, adică în structură cu rază scurtă, care poate indica la formarea unei noi „faze intermediare” cu rețea autoorganizată și care posedă proprietăți neobișnuite.

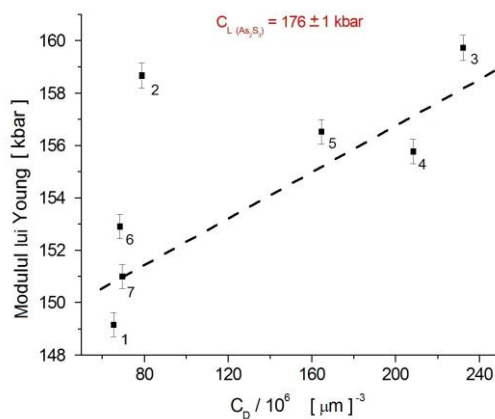


Fig. 3. Dependenta modulului Young de concentratia domeniilor de ordin mediu în sticlele calcogenice $\text{GeS}_4 - \text{AsS}_3$.

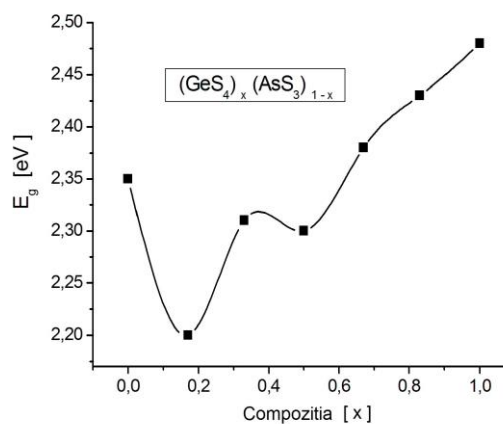


Fig. 4. Dependenta lățimii benzii interzise la temperatura camerei de compoziția calcogenuri sticloase.

4. A fost măsurată transmisia, reflexia și absorbția optică în intervalul lungimilor de unda $0,45 - 2,5\mu\text{m}$ utilizând probe finisate cu grosimea $0,5 - 2,5\text{ mm}$. În baza acestor date, ținând cont de reflexia multiplă, a fost calculat coeficientul de absorbție optică, distribuția lui spectrală și lățimea benzii interzise pentru fiecare compoziție de sticla calcogenică studiată. În Fig.4 este reprezentată dependența lățimii benzii interzise (E_g) de compoziția materialului

sticlos în sistemul $\text{GeS}_4 - \text{AsS}_3$. Se observă o corelație inversă și pronunțată între această dependență și dependența modulului lui Young de compoziția materialului sticlos. Mai mult, anume compoziția „neobișnuită” $(\text{GeS}_4)_{0,17} (\text{AsS}_3)_{0,67}$ cu cea mai mare densitate în care transformările structurale profunde se presupune de a avea loc la scară atomică, posedă cea mai mica bandă energetică interzisă, cea ce este în conformitate cu teoria fundamentală de formare a benzilor energetice în solide.

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 $\text{AsS}_3 - \text{GeS}_4$ system, Journal of Non-Crystalline Solids, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121207>

(Impact factor **3.531**).

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

1. M. Ciobanu, D. Tsiulyanu, EFFECT OF AGING, TEMPERATURE AND AMBIENT GASES ON THE COMPLEX IMPEDANCE OF $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ GLASSY FILMS, Moldavian Journal of the Physical Sciences, categoria C , vol. 20 , nr. 2 (2021), pp. 38–46.

2. Teze în culegeri științifice

2.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)

1. Dumitru Tsiulyanu, Marina Ciobanu, Amorphous chalcogenides based microcells for the fast toxic gas alarm-triggering , Abstracts book of the 12th INTERNATIONAL CONGRESS ON MATHEMATIC, ENGINEERING AND NATURAL SCIENCES, July 9-11, 2021, Paris, France, p.37.
2. D. Tsiulyanu, A. Afanasiev, O. Mocrteac, E. Monaico, G.Volodina, Morphology, XRD and EDX study of screen-printed thick films based on SnO_2 / Te nanocomposites, Book of Abstracts of XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar“Spectroscopy of Molecules and Crystals” (XXV ISSSMC), September 21-24, 2021, Kyiv, Ukraine, p.138.

3. D. Tsiulyanu¹, M. Ciobanu, S.A. Kozyukhin, E. Krivogina, Molecular like structural units in sulfur enriched amorphous As-S-Ge alloys, Book of Abstracts of XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar“Spectroscopy of Molecules and Crystals” (XXV ISSSMC), September 21-24, 2021, Kyiv, Ukraine, p.38.
4. D. Tsiulyanu, O. Mocreac, A. Afanasiev, E. Monaico, Flexible thin films based on Te-SnO₂ nanocomposites and their gas sensing properties, Abstracts book of 13th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-13), Sant Feliu de Guixols, Costa Brava, Spain, September 24 – 30, 2021, pp.222-224.
5. D. Tsiulyanu , S.A. Kozyukhin, M. Ciobanu , Physical - chemical properties of sulfur enriched As-S-Ge glasses related to middle-range order structure, *Abstracts book of the 6-th International Symposium on Dielectric Materials and Applications ISyDMA'6 , 15-17 December 2021, Calais, France.*
<https://isydma6.univ-littoral.fr/> Speakers/Prof. Dumitru TSIULYANU/Moldova

2.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)

1. D.Tsiulyanu, O. Mocreac, T. Braniste, Involvement of Contact and Surface Phenomena in Nanolayered Amorphous Te Films for Toxic gas Detection at Room Temperature, Abstract book of 5th International conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. ICNBE-2021, November 3-5, 2021, Chisinau, Republic of Moldova, p.108.

3. **Brevete de invenții și alte obiecte de proprietate intelectuală, materiale la saloanele de invenții**

1. Tsiuleanu Dumitru, Ciobanu Marina, Monaico Eduard, Afanasiev Andrei, Senzor de gaze toxice, Hotărârea AGEPI nr.1933 din 2021.02.16 pentru acordarea brevetului de invenție, însoțită de publicarea lui în Buletinul oficial de proprietate intelectuală Nr. 4 /2021 p. 47.

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

Impactul științific de bază al rezultatelor științifice obținute în cadrul proiectului la etapa de cercetare pe anul 2021 constă în evidențierea dependenței puternice ale proprietăților elastice ale sticlelor calcogenice nestoichiometrice de ordinea structurală intermediară, ceea ce permite identificarea materialelor ușoare, cu proprietăți

ultraacustice și mecanice avansate.

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 in 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	Micrinterferometrul 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) Institute for Solid State Physics and Optics of Wigner Research Centre for Physics, Konkoly-Thege Miklós str. 29-33, 1121 Budapest, Hungary.
- 2) Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Leninsky Pr., 31 119991, Moscow, RUSSIA.
- 3) Institutul de Fizică a Materialelor, Bucuresti/Magurele, România.

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. **Țiuleanu Dumitru, Mem. Cor. AȘM, Prof. Univ.dr.hab:** INTERNATIONAL CONGRESS ON MATHEMATIC, ENGINEERING AND NATURAL SCIENCES, July 9-11, 2021, Paris, France, *Amorphous chalcogenides based microcells for the fast toxic gas alarm-triggering (oral invitat).*

2. **Ciobanu Marina, Dr., Conf. Univ.:** XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar“Spectroscopy of Molecules and Crystals” (XXV ISSSMC), September 21-24, 2021, Kyiv, Ukraine, *Molecular like structural units in sulfur enriched amorphous As-S-Ge alloys (poster).*

3. **Mocrea Olga, Lector Univ.:** XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar“Spectroscopy of Molecules and Crystals” (XXV ISSSMC), September 21-24,

2021, Kyiv, Ukraine, *Morphology, XRD and EDX study of screen-printed thick films based on SnO₂ / Te nanocomposites (poster).*

4. **Țiuleanu Dumitru, Mem. Cor. AȘM, Prof. Univ.dr.hab:**13-th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-13), September 24 – 30, 2021, Sant Feliu de Guixols, Costa Brava, Spain, *Flexible thin films based on Te-SnO₂ nanocomposites and their gas sensing properties (oral invitat).*

5. **Țiuleanu Dumitru, Mem. Cor. AȘM, Prof. Univ.dr.hab:** 6-th International Symposium on Dielectric Materials and Applications ISyDMA'6 , 15-17 December 2021, Calais, France, *Physical - chemical properties of sulfur enriched As-S-Ge glasses related to middle-range order structure (oral invitat).*

➤ Manifestări științifice internaționale (în Republica Moldova)

1. **Țiuleanu Dumitru, Mem. Cor. AȘM, Prof. Univ.dr.hab:** 5-th International conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. ICNBE-2021, November 3-5, 2021, Chisinau, Republic of Moldova, *Involvement of Contact and Surface Phenomena in Nanolayered Amorphous Te Films for Toxic gas Detection at Room Temperature (oral).*

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 2021 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 2021

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

1	Țiuleanu (Tsiulyanu) Dumitru	<ol style="list-style-type: none"> 1. The 6-th International Symposium on Dielectric Materials and Applications ISyDMA'6, Calais, France. 2. 5-th International conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. ICNBE-2021, Chisinau, Moldova 	<p>15-17 Decembrie 2021</p> <p>3-5 Noiembrie 2021</p>	<p>Membru al comitetului științific internațional</p> <p>Membru al comitetului de program</p>
---	---------------------------------	--	---	---

➤ 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. Journal of Engineering Sciences (Moldova) 4. Sensors and Actuators, B. EISEVIER (UK) 	<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 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 $\text{GeS}_2, \text{As}_2\text{S}_3$, 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. Luată în ansamblu, investigațiile experimentale și calculele aferente realizate la aceasta etapă de cercetare au adus la stabilirea legăturilor 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.

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".

Conducătorul de proiect _____ / Țiuleanu Dumitru

Data: 24 noiembrie 2020

LȘ

Executarea devizului de cheltuieli, conform anexei nr. 2.3 din contractul de finanțare

Cifrul proiectului 20.800009.5007.21Contract de finanțare: 158-PS din 04.01.2021

Cheltuieli, mii lei				
Denumirea	Codul economic	Anul de gestiune: 2021		
		Aprobat	Modificat (+/-)	Precizat
Remunerarea muncii angajaților conform statelor	211180	188,5		188,4
Contribuții de asigurări sociale de stat obligatorii (24%)	212100	45,2		45,3
Deplasări de serviciu în interiorul țării	222710			
Deplasări de serviciu peste hotare	222720	11,2		11,2
Servicii editoriale	222910			
Servicii de cercetări științifice contractate	222930			
Servicii neatribuite altor aliniate	222990			
Procurarea mașinilor și utilajelor	314110			
Procurarea produselor alimentare	333110			
Procurarea materialelor pentru scopuri didactice, științifice și alte scopuri	335110			
Procurarea materiale de uz gospodăresc și rechizite de birou	336110			
TOTAL		244,9		244,9

Rector U.T.M.

(semnătura)

dr. hab. Viorel BOSTAN

(numele, prenumele)

Contabil (economist)

(semnătura)

Victoria IOVU

(numele, prenumele)

Conducătorul de proiect

(semnătura)

dr. hab. Dumitru ȚIULEANU

(numele, prenumele)

Data: _____

LȘ

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	04.01.2021	
2.	Ciobanu Marina	1980	dr.	0,50	04.01.2021	
3.	Mocreac Olga	1977	f-grad	0,50	04.01.2021	
4.	Gutium Serghei	1958	f-grad	0,50	04.01.2021	01.10.2021
5.	Haiducova Mariana	1986	f-grad	0,25	04.01.2021	01.06.2021

Ponderea tinerilor (%) din numărul total al executorilor conform contractului de finanțare	20
--	-----------

Modificări în componența echipei pe parcursul anului 2021					
Nr	Nume, prenume	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă conform contractului	Data angajării
1.	Afanasiev Andrei	1997	f-grad	0.25	01.07.2021

Ponderea tinerilor (%) din numărul total al executorilor la data raportării	25
---	-----------

Rector U.T.M.

*(semnătura)***dr. hab. Viorel BOSTAN**

(numele, prenumele)

Contabil (economist)

*(semnătura)***Victoria IOVU**

(numele, prenumele)

Conducătorul de proiect

*(semnătura)***dr. hab. Dumitru ȚIULEANU**

(numele, prenumele)

Data: _____

LS